

В І Д Г У К

офіційного опонента про дисертаційну роботу

Жишковича Андрія Володимировича

“Випромінювальна релаксація електронних збуджень у нанорозмірних кристалах фторидів”,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Актуальність теми

Сучасні нанотехнології дозволяють вирощувати широкозонні діелектричні фторидні нанокристали виду MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$). Такі нанокристали є ефективними сцинтиляційними матеріалами, які здатні перетворювати світло однієї енергії в іншу і є робочими елементами детекторів йонізуючого випромінювання та можуть використовуватися в якості люмінесцентних біоміток під час збудження оптичними та рентгенівськими квантами. Для підвищення коефіцієнта корисної дії наносцинтилятора та прогнозованого керування його характеристиками необхідне дослідження механізмів електрон-електронного, електрон-фононного розсіювання носіїв, які є визначальними для інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції наночастинок MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ при високоенергетичному збудженні. Тому дисертаційне дослідження механізмів випромінювальної релаксації високоенергетичних електронних збуджень та перенесення енергії збудження до центрів випромінювання у широкозонних нанокристалах залежно від їх розміру є **актуальною** задачею для створення нового покоління детекторів йонізуючого випромінювання.

Про **актуальність** тематики дисертаційного дослідження свідчить її зв'язок з державними науковими програмами:

“Трансформація та міграція електронних збуджень у наноструктурованих оптичних матеріалах” (0109U002075);

“Випромінювальна релаксація високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних матеріалах” (0112U002471);

“Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах” (0113U003996с).

Роботу виконували також у межах спільного проекту з лабораторією Deutsches Elektronen-Synchrotron DESY, м. Гамбург, Німеччина (№ II-03-023).

Дисертаційна робота складається зі вступу, п'яти розділів, висновків, списку використаних джерел із 135 найменувань. Робота викладена на 161 сторінці та містить 63 рисунки і 5 таблиць.

Наукова новизна одержаних результатів

Вперше на підставі виконаних наукових досліджень отримано такі основні результати:

- Вперше встановлено критерії сцинтиляційної ефективності за просторовими параметрами релаксаційних процесів (довжина вільного пробігу, довжина термалізації) і розмірами нанокристалів. Зокрема, показано, що при перевищенні просторовими параметрами релаксаційних процесів розмірів нанокристалів суттєво зменшується інтенсивність рекомбінаційного процесу;
- Вперше встановлено залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції нанокристалів MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ від енергії збуджувальних квантів. Показано, що при енергії кванта ($h\nu$) меншій, ніж ширина забороненої зони (E_g) та при перевищенні енергії кванта ширини забороненої зони більше, ніж у 2 рази, інтенсивність люмінесценції практично не залежить від розміру нанокристалів, а суттєво залежить, коли енергія кванта знаходиться в інтервалі $E_g < h\nu < 2E_g$;
- Вперше виявлено відмінності у розмірних залежностях інтенсивності електронної та діркової домішкової рекомбінаційної люмінесценції в $\text{MeF}_2:\text{Ln}$, які обумовлені різною рухливістю електронів та дірок.

Перший розділ є оглядовим. У цьому розділі аналізується стан експериментальних і теоретичних досліджень фізики сцинтиляційних

процесів у діелектричних широкозонних кристалах при дії високоенергетичного збудження. Проаналізовано особливості люмінесцентних процесів в наноматеріалах та проведено їх систематизацію. Зазначено, що визначальними для спостереження рекомбінаційної люмінесценції мають бути певні співвідношення між довжиною вільного пробігу, довжиною термалізації електрона та розмірами нанооб'єктів.

У другому розділі приведено методику синтезу наночастинок MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$, яка базується на методі хімічного осадження, що дає можливість отримати нанокристали з розміром не менше 20 нм. Зазначено, що збільшення розмірів цих нанокристалів досягалось на основі температурного відпалу. Окрім цього, приведено результати досліджень дисперсії розміру нанокристалів, отриманих на основі малокутового рентгенівського розсіювання, а експериментальні результати дослідження спектрально-кінетичних параметрів нанокристалів при дії оптичного, синхротронного та рентгенівського випромінювання в широкому енергетичному та температурному інтервалі дали інформацію про механізм релаксації електронних збуджень у досліджуваних зразках.

У третьому розділі представлено результати досліджень інтенсивності власної і домішкової люмінесценції та кінетику загасання рентгенолюмінесценції автолокалізованих екситонів при кімнатній температурі від розміру нанокристалів CaF_2 , $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{2+}$, $\text{CaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ при різних енергіях збудження. Встановлено, що інтенсивність свічення Eu^{3+} центрів, під час збудження в області переходів з перенесенням заряду від регулярних або міжвузлових іонів фтору до Eu^{3+} , є менш чутлива до зменшення розмірів наночастинок.

Четвертий розділ дисертації присвячений дослідженню люмінесцентно-кінетичних властивостей наночастинок SrF_2 та $\text{SrF}_2:\text{Ce}$. Показано, що інтенсивність люмінесценції автолокалізованих екситонів (АЛЕ) та домішкової рекомбінаційної люмінесценції йонів церію в $\text{SrF}_2:\text{Ce}$ зменшується при зменшенні розміру нанокристалу. При зменшенні розміру

нанокристалу від 85 нм до 20 нм інтенсивність рентгенолюмінесценції зменшується на порядок. Для випадку рентгенолюмінесценції наночастинок SrF_2 було виявлено поріг різкого падіння інтенсивності, який може відповідати перевищенню довжини термалізації електронів розмірів нанокристалів. Також досліджено час загасання люмінесценції йонів церію у SrF_2 залежно від розмірів нанокристалів в інтервалі від 85 нм до 20 нм під час внутрішньоцентрового збудження, який змінюється від 28,8 нс до 20,4 нс, відповідно.

У п'ятому розділі представлено результати досліджень власної екситонної та остовно-валентної люмінесценції нанокристалів BaF_2 , а також домішкової люмінесценції нанокристалів $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$. Встановлено, що інтенсивність випромінювальних остовно-валентних переходів у BaF_2 набагато слабше залежить від розміру нанокристалу, ніж аналогічна залежність для люмінесценції АЛЕ та розкрито механізми таких залежностей. Окрім цього, показано, що час загасання рентгенолюмінесценції АЛЕ при переході від мікро- до нанокристалів зменшується на 100 нс. Тоді як інтенсивність свічення зменшується майже на порядок. Аналіз отриманих спектрів домішкової рекомбінаційної люмінесценції в нанокристалах $\text{BaF}_2:\text{Eu}^{3+}$ показав, що домішка Eu^{3+} може мати два види симетрії (O_h - та C_{3v}).

Наукове та практичне значення отриманих результатів полягає у тому, що проведені дослідження випромінювальної релаксації електронних збуджень у нанорозмірних широкозонних кристалах фторидів дозволили встановити механізми взаємодії високоенергетичного випромінювання з нанокристалом залежно від їх розмірів та залежність інтенсивності люмінесценції та її параметрів від енергії збудження, радіусів електронних збуджень та розмірів нанокристалу. Розмірна залежність інтенсивності люмінесценції дає можливість для вибору оптимальних розмірів зерна, яке є складовою композитного матеріалу, що використовується як робочий

елемент сцинтилятора з високим коефіцієнтом світловиходу. Окрім цього, наночастинки MeF_2 та $\text{MeF}_2:\text{Ln}$ ($\text{Me} = \text{Ca}, \text{Ba}, \text{Sr}; \text{Ln} = \text{Ce}^{3+}, \text{Eu}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$) можуть бути використані як люмінесцентні біомітки під час збудження оптичними та рентгенівськими квантами. Результати дисертаційного дослідження можуть бути основою для створення нового класу електромагнітних калориметрів.

Достовірність та обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

Достовірність отриманих результатів та зроблених висновків забезпечується використанням сучасних добре апробованих теоретичних і експериментальних методів вимірювання спектрів люмінесценції, кінетики її загасання під час імпульсного збудження оптичними, синхротронними та рентгенівськими квантами; методу малокутового рентгенівського розсіювання для визначення розмірів нанокристалів та технологічних методів (методу хімічного осадження для синтезу наночастинок та методу високотемпературного відпалу для отримання різних розмірів нанокристалів). Отримані теоретичні оцінки не викликають сумніву, оскільки проведені розрахунки залежності інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок добре узгоджуються з експериментальними даними.

Зауваження до дисертаційної роботи та автореферату

Загалом робота виконана на високому науковому рівні, проте слід вказати на ряд її недоліків:

1. Однією з основних гіпотез роботи є те, що залежність інтенсивності рекомбінаційної люмінесценції від розміру наночастинок фторидів визначається співвідношенням між довжиною термалізації електронів і розмірами наночастинок. Однак оцінка довжини термалізації електронів проводилась за формулою, параметри якої не передбачають їхньої залежності від розмірів наночастинок.

2. Оскільки розсіяння на декількох фонах різних за енергіями буде впливати на довжину термалізації електронів, то при аналізі процесів термалізації слід би взяти до уваги фононний спектр та тип фононів.
3. Довжина термалізації електронів в роботі вважається основним фактором, що визначає процеси гасіння рекомбінаційної люмінесценції при зменшенні розмірів наночастинок. Тому слід було б дослідити залежність інтенсивності люмінесценції від розміру наночастинок не тільки при кімнатній, але і при низьких температурах. При зниженні температури очікується зміна довжини термалізації електронів, що мало б позначитись на формі згаданої залежності, зокрема, на значенні розмірного порогу гасіння люмінесценції.

Зазначені зауваження не є принциповими і не знижують наукову та практичну цінність результатів та висновків дисертаційної роботи.

Висновки про відповідність дисертації встановленим вимогам

Дисертаційна робота Жишковича Андрія Володимировича є **завершеним науковим дослідженням**, яке підтверджує високу кваліфікацію дисертанта.

Висновки дисертаційної роботи **повністю відображають** основні положення, які виносяться на захист.

Вважаю, що дисертант виконав поставлені завдання у повній мірі. Робота має перспективу подальшого розвитку в напрямку підвищення коефіцієнта корисної дії наносцинтиляторів.

Основні результати дисертаційної роботи представлені у провідних фахових вітчизняних і зарубіжних виданнях та збірниках матеріалів наукових конференцій. Автореферат і опубліковані роботи **повністю відображають** зміст дисертації.

Вважаю, що за актуальністю теми, обсягом, науковою новизною, практичною цінністю отриманих результатів і висновків дисертаційна робота Жишковича А.В. “Випромінювальна релаксація електронних збуджень у

нанорозмірних кристалах фторидів” задовольняє всім вимогам, які ставляться Вищою атестаційною колегією Міністерства освіти і науки України 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.

Доктор фіз.-мат. наук, професор,
завідувач кафедри загальної фізики
Дрогобицького державного
педагогічного університету
імені Івана Франка



Р.М.Пелешак

Підпис Пелешака Р.М. засвідчую:

Проректор з наукової роботи
Дрогобицького державного
педагогічного університету
імені Івана Франка, професор



М.П.Пантюк