

**ВІДЗИВ
ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА**

**на дисертаційну роботу Демківа Тараса Михайловича "Трансформація електронних збуджень у композитних люмінесцентних матеріалах",
подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків**

В сучасній фізицо-хімії твердого конденсованого стану речовини констатується суттєва залежність властивостей матеріалів (в однорічному, двовимірному чи трьох-вимірному виразі) від характерних розмірів матеріальної системи на рівні характерних довжин прояву ряду фізичних явищ, зокрема таких як довжина дифузії екситонів, довжина вільного пробігу електронів, довжина термалізації електронів, когерентності, екранування, розсіювання, тощо. Якщо ці параметри є просторово обмеженими (як от в нанорозмірних системах) проявляється аномалія у відкликах таких систем на зовнішні чинники, що суттєво модифікує їх фізичні властивості. Нерідко, ці явища є проявом накладання декількох розмірних ефектів, а їх сумарний результат важко передбачити.

Дисертаційна робота Демківа Тараса Михайловича на тему "Трансформація електронних збуджень у композитних люмінесцентних матеріалах" важлива в контексті з'ясування можливостей люмінесцентного функціонування таких нанорозмірних матеріальних систем, що реалізовано автором на прикладі полімерних нанокомпозитів на основі полістиролу з вкрапленими наночастинками діелектриків (фторидів MeF_2 , де $Me= Ba, Ca, Sr$; LnF_3 , де $Ln=Ce, Gd, La$; фосфатів типу $LaPO_4\text{-Pr}$ та оксидів типу $YVO_4\text{-Eu}$) і напівпровідників ($CsPbBr_3$, $CsPbCl_3$, тощо). Взаємодія високоенергетичних квантів із кристалічними наночастинками полімерних нанокомпозитів суттєво різничається від такої як для випадку об'ємних кристалів, так і самих полімерних матриць. Завдання (мета роботи), яке ставить перед собою автор, – переосмислення механізмів сцинтиляційних процесів у нанорозмірних системах з урахуванням

просторового обмеження, – є актуальним як з науково-фундаментального, так і «чисто» практичного погляду. Результати таких досліджень можуть бути використаними для прогнозування властивостей нових матеріалів, що знаходять застосування в таких галузях як сцинтиляційне матеріалознавство, лазерна техніка, інформаційні технології, а також для потреб ряду суміжних галузей (біології, медицини).

Для досягнення поставленої мети автором було вирішено ряд **часткових завдань**, які умовно можна підрозділити на рівні, що стосуються:

- технології отримання полімерних нанокомпозитів з вкрапленими наночастинками напівпровідників і діелектриків:

1. Синтезовано наночастинки фторидів (MeF_2 ($\text{Me} = \text{Ba}, \text{Ca}, \text{Sr}$), LnF_3 ($\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Gd}, \text{La}$)), фосфатів ($\text{LaPO}_4\text{-Pr}$) та оксидів ($\text{YVO}_4\text{:Eu}$) різного розміру та отримано полімерні нанокомпозити на основі люмінесцентної полістирольної матриці з вкрапленими в неї наночастинками.

- люмінесцентної характеризації синтезованих нанокомпозитів:

2. Проведено спектрально-люмінесцентні та люмінесцентно-кінетичні дослідження характеристик наночастинок і полімерних нанокомпозитів з вкрапленими неорганічними наночастинками за умови збудження оптичним, рентгенівським і синхротронним випромінюваннями в часовому ($10^{-10}\text{-}10^{-2}$ с) та температурному (10-300 К) інтервалах.

3. Досліджено сцинтиляційну ефективність полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками залежно від розмірів, концентрації наночастинок та товщини композитів.

- феноменології сцинтиляційних процесів в синтезованих нанокомпозитах:

4. Проаналізовано механізм термалізації електронних збуджень з урахуванням залежності ефективної маси носіїв від енергії, густини електронних станів у зоні провідності та провести моделювання залежності інтенсивності рентгенолюмінесценції наночастинок $\text{YVO}_4\text{:Eu}$ від їхніх розмірів.

5. Описано кінетичні параметри автолокалізованих екситонів у рамках моделі дифузії екситонів до поверхні наночастинки з урахуванням часової залежності випромінювальної релаксації екситонів у наночастинках.
6. Розроблено моделі сцинтиляційного процесу в наносцинтиляторах та нанокомпозитах з урахуванням розмірних ефектів.

Дисертаційна робота виконана згідно з основними напрямками наукових досліджень кафедри експериментальної та загальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка відповідно до тематики держбюджетних науково-дослідних робіт, серед яких “Фізико-хімія наносистем” (реєстраційний № 01090005911, 2009-2010 р., науково-навчальний центр “Фрактал”); “Проведення фундаментальних досліджень щодо визначення властивостей нанодисперсних люмінесцентних матеріалів та механізмів їх еволюції під час комплектування в об’ємні зразки”, яка виконувалась у рамках державної програми “Нанотехнології та наноматеріали” (номер держреєстрації 0110U004825, 2010-2014); “Випромінювальна релаксація високоенергетичних електронних збуджень у нанорозмірних матеріалах” (реєстраційний номер № 0112U002471, 2012-2014); “Релаксація високоенергетичного електронного збудження у полімер-мінеральних композитних матеріалах” (реєстраційний номер № 0113U003996c, 2015-2017); „Взаємодія іонізуючого випромінювання із нанокомпозитами на основі наночастинок, диспергованих у діелектричні матриці” (реєстраційний номер № 0115U003251, 2015-2017); "Релаксація та міграція електронних збуджень у нанокомпозитних сцинтиляційних полімерних матеріалах" (реєстраційний номер № 0118U003606, 2018-2020 р.); а також у рамках проектів “Radiative relaxation of high-energy electronic excitations in nanosize materials” (№ I-20110883, 2011-2012); та “Core/shell luminescent nanoparticles” (№ II-20100104, 2010-2011), що виконувались у міжнародному науково-дослідному центрі HASYLAB (DESY, м. Гамбург, Німеччина).

Новизна наукових положень та висновків.

Існуючі підходи до створення нанокомпозитних полімерних сцинтиляторів не враховують особливості взаємодії йонізуючого випромінювання з наночастинками за умови просторового обмеження. За достатньо малих розмірів власна люмінесценція наночастинок гаситься, а емісія фотоелектронів, яка виникає у наночастинках за механізмом фотоефекту під дією високоенергетичного випромінювання, зростає. Саме ця обставина (вихід електронів за межі наночастинки) може бути використана для розробки нового класу нанокомпозитних полімерних люмінесцентних матеріалів, які перевершують кристалічні сцинтилятори за швидкодією, а полімерні – за ефективністю реєстрації. Цілеспрямована розробка дешевих, ефективних, швидкодіючих нанокомпозитних сцинтиляторів для реєстрації нейtronів, заряджених частинок та низькоенергетичних гамма-квантів вимагає побудови моделі сцинтиляційного процесу в таких сцинтиляторах з урахуванням особливостей взаємодії випромінювання з неорганічними частинками, механізмів обміну енергії між частинкою та полімерним оточенням.

У дисертаційній роботі вперше отримані та проаналізовані результати систематичних досліджень люмінесцентних спектрально-кінетичних властивостей полістирольних нанокомпозитів з вкрапленими діелектричними та напівпровідниковими частинками з врахуванням ефектів їх просторового обмеження. Дисертантом з'ясовано основні механізми передачі енергії збудження у нанокомпозитах від наночастинок до полімерної матриці, а саме:

- 1) перепоглинання люмінесценції наночастинок полістирольною матрицею або її активаторами;
- 2) резонансний механізм передачі від наночастинок до активаторів полімерної матриці;
- 3) електронний механізм збудження за рахунок вильоту електронів з наночастинки у полістирольну матрицю внаслідок зовнішнього фотоефекту.

Показано, що механізми 1) та 2) є визначальними для крупних наночастинок, а механізм 3) – для наночастинок малих розмірів за умови, що довжина вільного пробігу більша за розміри наночастинок, та для нелюмінесцентних наночастинок.

Механізми перенесення енергії від наночастинок до полімерної матриці переконливо розкрито на ряді яскравих прикладів, як от:

(1) Для композитів з наночастинками LaPO₄-Pr, де спектр випромінювання йонів Pr перекривається зі смugoю поглинання полістиrolу, реалізується **випромінювальний механізм перенесення енергії** від наночастинок до полістиrolу. Для композитів з наночастинками LaPO₄-Pr з розмірами менше за довжину вільного пробігу основний механізм збудження є **електронним** (збудження полістирольної матриці електронами, що вилетіли з наночастинки внаслідок зовнішнього фотоефекту).

(2) Для композитів з наночастинками SrF₂ та BaF₂, спектр випромінювання яких частково перекривається з поглинанням матриці та активатора, реалізується **механізм перепоглинання свічення** зі сцинтиляційними часами, характерними для власної люмінесценції наночастинок у випадку великих частинок. Для частинок з розмірами, меншими за довжини вільного пробігу, переважаючим є **електронний механізм збудження** полімерної матриці.

(3) Для композиту з наночастинками SrF₂-Ce великих розмірів збудження люмінесценції полістиrolу відбувається через **перепоглинання свічення** йонів Ce, яке перекривається зі смугами поглинання активатора полістиrolу. У випадку частинок малих розмірів (за умови, що довжина вільного пробігу електрона менша за розміри частинки), сцинтиляційний імпульс нанокомпозиту відтворює спектр випромінювання полістиrolу з максимумами при 350 нм та 420 нм та константою загасання ~3нс. Такі параметри свічення полістирольного сцинтилятора зумовлені **електронним механізмом збудження** полімерної матриці (збудженням полістиrolу електронами, емітованими наночастинками за механізмом зовнішнього фотоефекту).

Як фінальний акорд проведених досліджень слід відзначити, що дисертантом отримано кристалічні та полімерні системи з вкрапленими частинками $CsSnBr_3$ та $CsPbBr_3$, в яких відсутнє перенесення енергії збудження між матрицею та частинками напівпровідника (такі системи дозволяють позбутися негативного впливу зовнішнього середовища на фізико-хімічні властивості наночастинок і використати повною мірою їх потенціал для створення нових функціональних середовищ).

Таким чином, у дисертації проведено комплекс спектрально-люмінесцентних та люмінесцентно-кінетичних досліджень композитних матеріалів на основі люмінесцентного полістиролу з вкрапленими діелектричними наночастинками та кристалічних діелектричних систем на основі вкраплених у кристалічні матриці мікрокристалів, активованих іонами лантанідів. Встановлено закономірності випромінювальної релаксації енергетичних збуджень для цих композитних матеріалів, механізмів передачі енергії у полістирольному композиті між його неорганічною та органічною частинами. Отримані результати започатковують **нову тенденцію** створення люмінесцентних нанокомпозитів на основі полістиролу з вкрапленими неорганічними наночастинками з урахуванням просторового обмеження.

Практичне значення отриманих результатів полягає у можливості цілеспрямованого пошуку дешевих, ефективних, швидкодіючих нанокомпозитних сцинтиляторів. Розглянуті механізми перенесення енергії від неорганічних наночастинок, до полістирольної матриці і, зокрема, реалізація електронного механізму закладають основи розробки швидких (наносекундного діапазону) технологічних композитних наносцинтиляторів. Електронний механізм – вихід електронів за межі наночастинок унаслідок реалізації механізму зовнішнього фотоефекту у неорганічних наночастинках, використано для розробки фоточутливих структур. Зростання фотопровідності таких композитних матеріалів до 10 разів вказує на певну перспективу використання композиційних матеріалів типу полімер – неорганічні частинки для струмових детекторів

перетворювачів рентгенівського випромінювання. Підхід до моделювання кінетики загасання люмінесценції від розміру частинок може бути використаний для оцінки їх параметрів, зокрема, дифузійної довжини екситона, а у випадку остовно-валентної люмінесценції – дірки.

Особистий внесок здобувача у результати роботи є визначальним.

Структура дисертації. Робота складається із анотації, вступу, шести розділів, загальних висновків, списку літератури (293 посилання), 4 додатків, 10 таблиць та 120 рисунків (загальний обсяг дисертації складає 347 сторінок).

У вступній частині дисертації обґрунтовується актуальність її теми, зв'язок з науковими програмами та темами досліджень, сформульовані мета та завдання роботи, вказані наукова новизна та практичне значення результатів, наведені дані про апробацію, публікації та особистий внесок дисертанта. Оглядовий розділ містить аналіз сучасного стану досліджень рентгенолюмінесценції органічних сцинтиляторів, композитних матеріалів на основі органічної та неорганічної складових, люмінесценції наночастинок з урахування просторового обмеження.

В основній частині дисертації проведено аналіз особливостей гасіння люмінесценції наночастинок у процесі термалізації електронів та міграції електронних збуджень до поверхні. Зокрема розраховано зонну енергетичну структуру YVO_4 , отримано залежність ефективної маси від енергії електронів та розподіл вторинних електронів зони провідності за кінетичними енергіями після етапу помноження електронних збуджень та розглянуто модель дифузії екситонів до поверхні наночастинки з наступною можливою безвипромінювальною релаксацією на ній на прикладі дифузії автолокалізованих екситонів у CaF_2 та SrF_2 та дифузії дірок у випадку остовно-валентної люмінесценції у BaF_2 .

Основну увагу автор приділив дослідженням механізмів люмінесценції у полістирольних композитах. Проаналізовано механізми передачі енергії збудження рентгенівського випромінювання у полістирольному нанокомпозиті від наночастинок до полістирольної матриці та проведені дослідження

особливостей люмінесценції композитів з вкрапленими наночастинками $\text{LaPO}_4\text{-Pr}$, SrF_2 , BaF_2 , які володіють власною або домішковою люмінесценцією, спектральний діапазон якої перекривається з смugoю поглинання полістиролу та активатора. Досліджені спектрально-кінетичні характеристики полістирольних композитів з вкрапленими наночастинками $\text{SrF}_2\text{-Ce}$ (1 моль %) та CeF_3 , спектри люмінесценції наночастинок перекриваються зі смугами поглинання активаторів полістиролу п-терфенілу та РОРОР за рентгенівського збудження. Розглянуто полістирольні композити, які містять наночастинки, що не випромінюють взагалі або не мають люмінесценції в області поглинання полістиролу та його активаторів, або перепоглинання їх випромінювання є малим порівняно механізмом передачі енергії від наночастинок до полістирольної матриці шляхом її збудження електронами, емітованими наночастинками унаслідок фотоефекту під дією рентгенівського випромінювання. Проаналізовано умови утворення мікрофаз у кристалічних матрицях на прикладі фазоутворення K_2LaCl_5 і LaCl_3 у матрицях KCl та NaCl ; виявлено утворення мікрофази CsSnBr_3 у кристалах CsBr-Sn у процесі температурного відпалу та у кристалах Cs_4SnBr_6 у результаті тверdotільного розпаду на фази CsSnBr_3 та CsBr , синтезовано нанокристали CsPbBr_3 з розміром ~ 200 нм, вкраплені у полімерні гранули розміром ~ 1 мкм.

Достовірність і обґрунтованість наукових положень і висновків забезпечені використанням сучасних методик експерименту. Для вирішення поставлених завдань дисертантом було використано сучасне обладнання та методи мікроструктурних досліджень (структуру, фазовий склад та розміри нанокристалів визначали за допомогою методик рентгеноструктурного аналізу на дифрактометрі STOE STADI4, морфологію, розміри та елементний склад вкраплених мікрокристалів досліджували за допомогою сканувального електронного мікроскопа JEOL JSM-T220A з використанням рентгенівського мікроаналізатора фірми LINK-analytical; люмінесцентно-кінетичні дослідження проводили на лабораторному обладнанні кафедри експериментальної фізики фізичного факультету Львівського національного університету імені Івана Франка

з використанням стаціонарного й імпульсного оптичних та рентгенівських джерел випромінювання; дослідження люмінесцентних процесів у діапазоні енергій 3-40 еВ та температурному інтервалі 10-300 К проводили з використанням методик із часовим розділенням за імпульсного збудження квантами синхротронного випромінювання прискорювача DORIS станції SUPERLUMI, у лабораторії синхротронних досліджень HASYLAB, DESY, м. Гамбург, Німеччина), відтворювані умови синтезу зразків та сучасні методи контролю розмірів нано- та мікрочастинок.

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

1. Відносно «чистоти» наночастинок в полістирольному нанокомпозиті:

В якій мірі структурні недосконалості (дефекти) та домішки проявляються (чи проявляються взагалі) в спектрах люмінесценції створених нанокомпозитів?

В роботі частинки більших розмірів отримано внаслідок температурного відпалу синтезованих зразків. В такому випадку в об'єм наночастинок можуть входити іоni кисню, які «гасять» люмінесценцію. До таких же наслідків можуть приводити структурні дефекти в наночастинках (адже сама окрема наночастинка не є «ідеальним кристалом»).

2. Відносно «оцінки розмірів частинок» в полістирольному нанокомпозиті:

В роботі розмір наночастинок оцінювався за розширенням рентгенівських рефлексів на дифракційних кривих. Цей метод дає розміри доменів когерентного розсіювання, але не несе інформації про можливе утворення агрегатів частинок. Як відомо, у випадку наявності механічних напружень або агломерації частинок, ефективний розмір частинок може відрізнятися від оціненого дифрактометричними методами.

В якій мірі це враховано автором?

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 залежності люмінесценції від розміру частинок. Дійсно, у випадку

агрегатів «ефективний» розмір частинок є більшим у порівнянні із оціненим методами рентгенодифракції. Отже, добре було б застосувати альтернативні методи оцінки розмірів частинок (наприклад, такі як електронна мікроскопія).

3. Відносно інших «побічних» ефектів хімічного отримання наночастинок:

При синтезі методом хімічного осадження наночастинок, легованих йонами нерідко проявляється інший супутній ефект, а саме – неконтрольований вплив умов отримання на кінцеву концентрацію йонів в наночастинках (навіть, за умови постійної концентрації солей в розчині).

Чи враховано такі можливі «ускладнення» дисертантом (наприклад, при отриманні полімерних нанокомпозитів з наночастинками фосфатів типу LaPO₄-Pr та оксидів типу YVO₄-Eu) ?

На чому базується переконаність автора в постійній концентрації йонів в таких частинках різних розмірів (отриманих за різних температур відпалу) ?

Ці недоліки не зменшують наукову і практичну цінність наукових досліджень, виконаних дисертантом. Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 23 наукових працях, серед яких – 13 статей у журналах, індексованих Scopus. 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 проблеми, ступінь новизни та значимість результатів проведених досліджень.

Враховуючи актуальність теми, її наукову і практичну цінність щодо наукових зasad пошуку та створення нових функціональних матеріалів для люмінесцентного матеріалознавства, достатню повноту викладення результатів у наукових публікаціях, вважаю, що дисертаційна робота **Демківа Тараса Михайловича "Трансформація електронних збуджень у композитних люмінесцентних матеріалах"**, є завершеною науковою працею, що повністю відповідає вимогам “Порядку присудження наукових ступенів ... ”,

затвердженого постановою КМ України від 24.07.2013 року № 567, а її автор, **Демків Тарас Михайлович**, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізики напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент,

завідувач сектору оптичного скла і кераміки

Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха,

доктор фізико-математичних наук, професор

О.Й. Шпотюк

Підпис Шпотюка О.Й. **З А С В І Д Ч У ЙО:**

Вчений секретар

Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха

20.08.2019

