

ВІДГУК ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

на дисертаційну роботу Кравця Олега Петровича
«Люмінесценція галатів магнію та цинку легованих марганцем та європієм», подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків, 10 природничі науки

Актуальність.

На даний час, люмінофори леговані іонами перехідних металів (ПМ) та рідкісноземельними елементами (РЗЕ) привертають значне наукове і технічне зацікавлення через їхні відмінні фізико-хімічні і люмінесцентні властивості. Вони відомі при використанні в біології, як біомаркери та біосенсиори, у прикладній оптиці для розвитку ефективних джерел видимої спектральної ділянки, зокрема діодів білого світла. Найбільш перспективними матеріалами у даній області є сполуки складних оксидів, серед яких вагоме місце посідають галати магнію та цинку зі структурою шпінелі.

Оксидні галати магнію та цинку неорганічні сполуки, що володіють біосумісністю завдяки низькій хімічній активності, а висока механічна міцність, температурна стабільність, радіаційна стійкість та прозорість у широкому спектральному діапазоні робить з них перспективні матриці для впровадження іонів ПМ та РЗЕ. Серед даних типів активаторів цікавими є іони марганцю та європію які володіють ефективною люмінесценцією у видимій спектральній ділянці. Зокрема, іони Mn^{2+} знані своїм інтенсивним свіченням у «зеленій» спектральній ділянці, найвідомішим представником люмінофору є $ZnS: Mn^{2+}$. Актуальність використання іонів європію викликана високою ефективністю свічення у «червоній» ділянці спектру, наявністю вузьких роздільних ліній свічення та слабкому впливу фононних коливань на їх властивості.

Варіація методів отримання керамічних матеріалів як твердофазний синтез, гідротермальний синтез, золь-гель, а також зміна умов синтезу відкриває безліч можливостей для модифікації властивостей сполук і реалізації поставлених цілей. Використання автором дисертаційної роботи керамічної технології синтезу, співлегкування двома активаторами, а також зміна концентрації європію, змішування двох сполук галатів магнію та цинку дозволили автору створити додаткові ступені вільності у досягненні мети роботи, проте також відкрили проблематику дослідження спостережуваних ефектів.

Тому, автором дисертаційної роботи було поставлено за метою з'ясувати особливості впливу співлегкування на люмінесцентні характеристики галатів магнію та цинку зі структурою шпінелі ($MgGa_2O_4$, $ZnGa_2O_4$) та їхніх твердих розчинів ($Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$), встановлення ролі власних дефектів кристалічної

структури у формуванні центрів люмінесценції та в процесах перенесення енергії збудження.

Основні наукові результати та їх новизна.

Автором дисертаційної роботи було отримано якісні кераміки галатів MgGa_2O_4 , ZnGa_2O_4 , а також їхніх твердих розчинів $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ співактивовані іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} . Було з'ясовано вплив концентрації європію (0÷8 мол.%) на інтенсивність люмінесценції матриці галатів магнію та цинку, а також свічення іонів активаторів Mn^{2+} та Eu^{3+} . Визначено оптимальні концентрації іонів європію для керамік галатів MgGa_2O_4 , ZnGa_2O_4 .

Досліджено зміни спектрально-люмінесцентних властивостей галатів магнію та цинку при утворенні твердих розчинів $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($x=0\div 1$) за незмінної концентрації домішок Mn^{2+} і Eu^{3+} ;

Показано, що природа смуги свічення матриці у всіх досліджуваних кераміках є складною і пов'язана зі структурними дефектами, зокрема вакансіями кристалічної ґратки ($V_{\text{Mg/Zn}}^*$, V_{Ga}^* , V_{O}^*), катіонами Ga^{3+} , дефектам антиструктури та комплексами дефектів. Виявлено, що у твердих розчинах $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$: Mn^{2+} , Eu^{3+} збільшується кількість точкових дефектів, що зумовлено спотворенням кристалічної структури через відмінність параметрів елементарної комірки галатів магнію та цинку, і суттєво впливає на свічення матриці.

З'ясовано механізми процесів люмінесценції керамік галату магнію і цинку, а також їхніх твердих розчинів співлегованих іонами Mn^{2+} і Eu^{3+} . Встановлено переважаюче розміщення іонів європію в октаедричних положеннях кристалічної структури і показано, що введення іонів європію не призводить до утворення нових структурних дефектів, проте генерує додаткову кількість вже існуючих дефектів, порівняно з кераміками легуваними марганцем.

Практична цінність роботи.

Найважливішим результатом, що визначає практичну цінність даної дисертаційної роботи є те, що автором було показано можливість одночасного збудження люмінесценції матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} , яке викликає свічення у “синій”, “зеленій” та “червоній” ділянках видимого спектру, відповідно. Змінюючи концентрації домішок у даних матеріалах і склад керамік твердого розчину $\text{Mg}_{1-x}\text{Zn}_x\text{Ga}_2\text{O}_4$ ($x = 0\div 1.0$) легуваних домішками Mn^{2+} , Eu^{3+} можна отримати люмінофори, які демонструють свічення у широкому колірному діапазоні, а кераміки твердих розчинів $\text{Mg}_{0.25}\text{Zn}_{0.75}\text{Ga}_2\text{O}_4$ і $\text{Mg}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Ga}_2\text{O}_4$ співлеговані іонами 0.05 мол. % Mn^{2+} і 4 мол. % Eu^{3+} перспективні для використання як джерела білого світла.

Достовірність і обґрунтованість наукових результатів.

Достовірність наукових результатів підтверджується використанням комплексу взаємодоповнюючих експериментальних методик, порівнянням одержаних результатів з опублікованими даними для відповідних аналогів досліджуваних об'єктів широкою апробацією та обговоренням результатів на наукових форумах різних рівнів .

Основні результати дисертаційної роботи вчасно опубліковані та викладені в 6 профільних наукових статтях, включених до наукометричної бази «Scopus», 3 матеріалах конференцій та 12 тезах на наукових конференціях .

Структура та об'єм дисертації.

Дана дисертаційна робота складається з вступу, п'яти розділів, висновків та списку використаних літературних джерел. Загалом, обсяг роботи становить 167 сторінки, містить багато зображень, таблиць та 146 бібліографічних посилань. Також дисертація містить додаток в якому приведено публікації дисертанта за темою роботи і зазначено апробацію результатів на наукових конференціях.

Коротка характеристика роботи.

У *вступі* описано актуальність дисертаційної роботи, визначено мету та завдання роботи. Наведено предмет та об'єкти дослідження, а також використані експериментальні методики досліджень. Перелічено основні положення, що визначають новизну результатів та їхню практичну цінність. Наведено перелік наукових конференцій на яких було апробовано результати дисертаційної роботи та визначено особистий вклад здобувача.

Перший розділ містить досить детальні відомості про вже існуючі публікації за темою дисертаційної роботи . Автор детально описав кристалічну структуру шпінелі, умови утворення фази шпінелі для сполуки галату магнію, здійснив огляд теорій утворення структурних дефектів, зокрема, дефектів заміщення катіонних позицій. Також, у даному розділі було розглянуто будову енергетичних зон і її зміни при додаванні активаційних іонів. Здійснено всебічний огляд оптичних і люмінесцентних властивостей галатів магнію та цинку як чистих, так і з домішками Mn^{2+} та Eu^{3+} . Виділено значну увагу люмінесценції матриці та термостимульованій люмінесценції оксидів зі структурою шпінелі.

У *другому розділі* описано технологію твердофазного синтезу керамічних матеріалів та обрані умови синтезу. Докладно описано експериментальні методики X-променевої дифракційної спектроскопії, скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії, спектроскопії часів життя позитронів, оптичної абсорбційної спектроскопії, фотолюмінесцентної спектроскопії, низькотемпературної фотолюмінесцентної спектроскопії, кінетики загасання люмінесценції, X-променевої люмінесцентної спектроскопії та термолюмінесцентної спектроскопії.

Третій розділ містить відомості про дослідження структури та фазового складу синтезованих керамічних зразків галатів магнію та цинку як з домішками іонів Mn^{2+} , так і одночасно з двома домішками Mn^{2+} та Eu^{3+} . Наведено експериментальні дифракційні спектри та відповідні результати уточнення фазового складу та відзначено справедливості закону Вегарда для системи твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+} , Eu^{3+} . Також, наведені зображення електронної дифракції на кристалах керамік $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} , Eu^{3+} і $ZnGa_2O_4$: Mn^{2+} , Eu^{3+} , а також здійснено їхній аналіз, що засвідчує відповідність спостережуваних дифракційних максимумів з міжплощинними віддалями у структурі шпінелі. Наведено зображення скануючої та трансмісійної електронної мікроскопії із елементним аналізом. Представлено спектри часів життя позитронів, аналіз яких дозволив автору виявити дефекти вакансійного типу в структурі досліджуваних керамік та підтвердити успішне введення іонів Європію.

Четвертий розділ містить результати отримані за допомогою люмінесцентної спектроскопії при фото- та X-променевому збудженнях, кінетики загасання люмінесценції, а також термостимульованої люмінесценції керамік сполуки $MgGa_2O_4$. У даному розділі показано, що збудження люмінесценції іонів Mn^{2+} відбувається в області краю фундаментального поглинання. Це вказує на рекомбінаційний механізм збудження люмінесценції цих іонів. Фотолюмінесценція іонів Eu^{3+} збуджується у смузі перенесення заряду із максимумом в околі 280 нм та в лініях, що відповідають $f-f$ переходам. На спектрах люмінесценції керамік $MgGa_2O_4$ спостерігаються смуги свічення матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} . Встановлено оптимальну концентрацію іонів Eu^{3+} в околі 4 моль%. Показано, що кераміки $MgGa_2O_4$: 0,05 моль% Mn^{2+} , 0÷8 моль% Eu^{3+} можуть бути використані як люмінофори із гнучким спектральним діапазоном випромінювання. Важливим є те, що легування іонами Eu^{3+} сполуки $MgGa_2O_4$: Mn^{2+} зумовлює скорочення сталої часу загасання люмінесценції іонів Mn^{2+} і вказує на наявність перенесення енергії між іонами Mn^{2+} та Eu^{3+} . Показано, що більшість максимумів ТСЛ відповідають захопленню носіїв заряду на дефектах вакансійного типу та інверсії катіонних положень. Встановлено, що значна кількість максимумів ТСЛ пов'язана з великою концентрацією дефектів кристалічної ґратки та їх комплексів, зокрема «дефект-активатор» або вакансіями локалізованими поблизу антиструктурних дефектів.

П'ятий розділ присвячений опису досліджень оптико-люмінесцентних властивостей керамік на основі галату цинку, а також твердих розчинів $Mg_{1-x}Zn_xGa_2O_4$: Mn^{2+} , Eu^{3+} . Показано кореляцію між спектрами збудження люмінесценції та свічення керамік галату магнію та цинку. Відзначено, протилежний характер змін інтенсивності свічення матриці та іонів Mn^{2+} на спектрах низькотемпературної люмінесценції галатів магнію і цинку. Це вказує на вирішальну роль структурних дефектів, зокрема, дефектів антиструктури, у

механізмах випромінювання. Важливим результатом є те, що додавання іонів Eu^{3+} у склад $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}$ призводить до сильного послаблення інтенсивності свічення матриці та випромінювання іонів Mn^{2+} , яке викликане перерозподілом енергії збудження через перекриття окремих смуг збудження люмінесценції. Також, встановлено оптимальну концентрацію іонів Eu^{3+} , яка знаходиться в околі 3 моль %.

У змішаних шпінелях виявлено порушення структури через невідповідність параметрів кристалічної ґратки галатів магнію та цинку, що, у свою чергу, викликає зміни інтенсивності свічення матриці та іонів активаторів. Зокрема, у твердих розчинах при $x = 0,25$ і $0,5$, відзначається зростання люмінесценції матриці на порядок. Використовуючи смуги свічення матриці, іонів Mn^{2+} та Eu^{3+} у кераміках $\text{ZnGa}_2\text{O}_4:\text{Mn}^{2+}, \text{Eu}^{3+}$, як і для MgGa_2O_4 , дозволяє отримати свічення із різними кольорами. Завдяки зростанню внеску смуги люмінесценції матриці, кераміки твердих розчинів $x = 0,25$ і $0,5$ при збудженні на 280 нм демонструють колір близький до випромінювання абсолютно чорного тіла при температурі 3700 К, на основі чого дані сполуки були запропоновані для використання як люмінофори білого свічення.

Недоліки роботи.

1. При малих розмірах синтезованого матеріалу (<90 нм, рис. 3.8, стор.93) істотну роль можуть відігравати поверхневі ефекти як в екситонному, так і фононному спектрах з участю поверхневих елементарних збуджень, але це в роботі не обговорюється та не аналізується.

2. Чи були враховані при аналізі кінетики рекомбінаційних процесів у матеріалі (рис. 4.8, стор. 111, рис 4.9, стор. 112) наявність двох конкуруючих каналів рекомбінації (випромінювальний та безвипромінювальний), що може спричинити суттєву розбіжність між експериментально виміряними та реальними величинами?

3. У роботі наведена хроматична діаграма світності керамічних зразків (рис 4.7, стор 110), що важливо для аналізу практичних застосувань, однак, відсутні відомості про світловихід, роздільну здатність тощо та порівняння їх з відомими аналогами.

4. У тексті дисертації зустрічаються окремі граматичні описки і неточності.

Висновок.

Вказані зауваження жодним чином не применшують наукове і практичне значення отриманих Кравцем О.П. результатів і не впливають на загальну високу оцінку роботи. Дисертаційна робота виконана на належному науковому рівні, стиль та виклад є логічними та обґрунтованими. В цілому, робота є завершеним науковим дослідженням у рамках поставленого завдання. Вона носить оригінальний і цілісний характер, оскільки передбачає технологію

одержання матеріалу, вивчення його структури і властивостей та прогнозування можливості використання спостережуваних ефектів для конкретних практичних цілей. Автореферат та публікації автора повністю відображають основний зміст дисертації.

Вважаю, що дисертаційна робота «Люмінесценція галатів магнію та цинку легованих марганцем та європієм» за обсягом виконаних досліджень, науковою і практичною цінностями отриманих результатів у повній мірі відповідає вимогам «Порядку присудження наукових», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 567 від 24 липня 2013 року, а її автор, Кравець Олег Петрович, безумовно заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук
старший науковий співробітник
завідувач відділу фізико-математичного
модельовання низьковимірних систем
Інституту прикладних проблем механіки і математики
ім. Я. С. Підстригача НАН України



Попович Д.І.

