

До разової спеціалізованої ради ДФ 35.051.117
Львівського національного університету
імені Івана Франка
м. Львів, вул. Університетська, 1

ВІДГУК

*офіційного опонента, доктора фізико-математичних наук, професора,
завідувача відділу фізико-математичного моделювання низьковимірних систем
Інституту прикладних проблем механіки і математики
імені Я.С. Підстригача НАН України*

Поповича Дмитра Івановича

*на дисертаційну роботу Кофлюк Ірини Миколаївни
“Формування структури та оптико-люмінесцентні властивості
тонких плівок на основі оксиду ітрію, активованого іонами європію”,
яка подана на здобуття ступеня доктора філософії
зі галузі знань 10 «Природничі науки»
за спеціальністю 105 «Прикладна фізика та наноматеріали»*

Актуальність теми дисертації

Сучасні наукові досягнення в області науки і технології призвели до постійно зростаючого інтересу до функціональних матеріалів з передбачуваними оптико-люмінесцентними властивостями. Ці матеріали знаходять широке застосування у різних галузях, таких як електроніка, фотоніка, оптика та інші. Один з перспективних матеріалів у цьому контексті - це оксид ітрію, активований європієм, який відзначається унікальними оптичними та люмінесцентними властивостями, такими, як великий квантовий вихід та стійкість до фотопошкодження. Використання оксиду ітрію, активованого європієм, має значний потенціал у сучасних технологіях та пристроях, оскільки цей матеріал може бути використаний в різних сферах сучасної оптоелектроніки.

У рамках дисертаційної роботи проведено дослідження застосування методу високочастотного (ВЧ) іонно-плазмового розпилення для отримання тонкопліткових зразків $Y_2O_3:Eu$ в різних атмосферах. Було проведено аналіз фазового складу плівок за допомогою X-фазового аналізу, досліджено причини розширення дифракційних смуг, що пов'язані з механічними напруженнями та атмосферою напилення. Також, проведено аналіз зміни морфології поверхні та розмірів кристалічних зерен тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ з різними концентраціями активатора за допомогою методу атомно-силової мікроскопії (АСМ). Це дослідження є важливим для контролю структурних властивостей плівок і їхнього використання в оптичних пристроях. Крім того, в роботі вивчено вплив

різних методів нанесення тонких плівок на їхню структуру. Усе це підкреслює актуальність теми дослідження та важливість подальших наукових досліджень у цьому напрямку.

Мета дослідження – встановити вплив методів та умов одержання на формування структури тонких плівок Y_2O_3 та $Y_2O_3:Eu$ і особливості екситон-фононної взаємодії в цих плівках та використання спектральних і кінетичних характеристик катодолюмінесценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ для аналізу їх структурної досконалості.

У відповідності до поставленої мети коректно сформувано завдання дослідження:

- 1) одержати різними методами ізоструктурні тонкі плівки Y_2O_3 , Sc_2O_3 , $Y_2O_3:Eu$, $Gd_2O_3:Eu$;
- 2) дослідити кристалічну структуру та морфологію поверхні отриманих тонких плівок;
- 3) дослідити оптичні властивості досліджуваних тонких плівок в області краю фундаментального поглинання в широкому температурному діапазоні;
- 4) здійснити використання теоретичної моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні для аналізу екситон-фононної взаємодії та енергетичних параметрів отриманих тонких плівок;
- 5) дослідити взаємозв'язок енергії та густини електронного струму збудження із спектральними та кінетичними характеристиками катодолюмінесценції тонких плівок $Y_2O_3:Eu$.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами, грантами

Дисертаційну роботу виконано згідно з основними напрями досліджень кафедри фізичної та біомедичної електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка. Авторка брала участь як виконавець у науково-дослідній роботі, що фінансувалась із державного бюджету України: «Оптоелектронний пристрій для реєстрації клітинних об'єктів» (номер державної реєстрації N0112U001289) і «Розробка оптичного методу аналізу нанорозмірних об'єктів у біологічних рідинах та лікарських препаратах» (номер державної реєстрації N0119U002209).

Наукова новизна одержаних результатів

У рамках цього дисертаційного дослідження вперше було отримано важливі результати. Зокрема, встановлено, що при ВЧ іонно-плазмовому розпиленні тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ розподіл зерен відповідає моноmodalьному нормальному логарифмічному розподілу. Досліджено швидкість нанесення плівок залежно від складу розпилювальної атмосфери та параметрів ВЧ

установки. Встановлено, що при ВЧ іонно-плазмовому напиленні в атмосфері суміші аргону і кисню різного процентного складу осаджуються полікристалічні плівки $Y_2O_3:Eu$ кубічної модифікації. Також, досліджено вплив концентрації активатора на структуру плівок. Окрім того, проведено дослідження структурних, оптичних та фізичних властивостей тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ та здійснено порівняння їх із плівками $Gd_2O_3:Eu$ для різних концентрацій активатора та умов синтезу. Отримані результати дослідження також містять аналіз екситон-фононної взаємодії та дослідження спектрів свічення тонких плівок.

Наукове та практичне значення роботи

Результати проведеного дослідження важливі як з теоретичної, так і з практичної точок зору, оскільки вони стосуються синтезу полікристалічних люмінесцентних плівок, які формуються з нанокристалічних зерен, та дослідження їх структурних і оптичних властивостей. Отримані результати визначають можливість практичного використання тонких полікристалічних люмінесцентних оксидних плівок.

Додатково, ці результати розширюють та доповнюють теоретичні та практичні аспекти наноматеріалознавства і можуть бути використані в навчальній та довідковій літературі, а, також, у навчальних дисциплінах з тонкоплівкових технологій чи нанотехнологій, оптичних властивостей наноструктур, які викладаються для студентів природничих та технічних спеціальностей закладів вищої освіти України.

Загалом, експериментальні та практичні результати цієї роботи мають велике значення для розвитку таких наукових галузей як нанотехнологія, тонкоплівкове матеріалознавство та оптоелектроніка і можуть бути використані для подальших досліджень та практичних застосувань.

Повнота викладення матеріалу дисертації у наукових публікаціях

Результати роботи дисертанта наведені у наукових публікаціях авторки та апробовані на наукових конференціях і семінарах. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 18 праць, з яких 10 статей у провідних фахових журналах (з них 9 статей включених у наукометричні бази даних Scopus та Web of Science, 1 стаття у фаховому виданні України) та 8 тез доповідей на міжнародних наукових конференціях та семінарах. На основі аналізу обсягу і змісту публікацій Кофлюк І. М. можна стверджувати, що вони цілковито відображають результати дисертації. В розділах детально описані усі результати проведених досліджень, необхідних для розкриття теми дисертації, досягнення її мети й обґрунтування наукової новизни. Загальні висновки роботи підтверджують, що всі поставлені в дослідженні завдання виконані.

У процесі ознайомлення із дисертацією Кофлюк І. М. та науковими працями, опублікованими за темою дисертації, порушень академічної доброчесності не виявлено.

Структура та зміст дисертації, її завершеність та відповідність встановленим вимогам

Дисертаційна робота відповідає вимогам до оформлення дисертацій згідно з наказом Міністерства освіти і науки України № 40 від 12.01.2017 р.

Дисертаційна робота наведена на 144 сторінках друкованого тексту, організовані відповідно до стандартної структури. До цієї структури входять: перелік умовних скорочень, вступ, огляд наукової літератури, наведення матеріалів, умов та методології дослідження, результати та обговорення дослідження, аналітика та резюмування висновків, а також список цитованих джерел і один додаток. В роботі, також, включено 10 таблиць і 52 ілюстрації. Список використаних джерел включає 181 позицію.

Дисертаційна робота починається зі *Вступу*, де дисертантка обґрунтовує актуальність обраної теми досліджень, зазначає мету досліджень, а також наводить перелік завдань, необхідних для досягнення вищезгаданої мети. Як цього вимагає структура, авторка описує об'єкт та предмет дослідження. Значна увага приділяється методам дослідження, зокрема, вказується, що для дослідження особливостей структури та морфології поверхні досліджуваних полікристалічних плівок використовувались методи атомно-силової мікроскопії та X-променевої дифрактометрії. Для дослідження оптико-люмінесцентних властивостей було використано два методи: спектральний метод аналізу оптичного поглинання і спектральний та кінетичний методи аналізу люмінесцентного свічення. Дисертантка звертає увагу на те, що наукова робота була виконана згідно з основними напрямками досліджень кафедри фізичної та біомедичної електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка і сама авторка приймала участь у виконанні науково-дослідної роботи в межах держбюджетних тем «Оптоелектронний пристрій для реєстрації клітинних об'єктів» (номер державної реєстрації N0112U001289) і «Розробка оптоелектронного методу аналізу нанорозмірних об'єктів у біологічних рідинах та лікарських препаратах» (номер державної реєстрації N0119U002209). Варто відмітити, що зазначена у вступі наукова новизна одержаних результатів дійсно має значний інтерес для наукової спільноти. В кінці цього розділу, Кофлюк І. М. описує практичну значимість отриманих результатів та власний внесок в цій науковій праці.

Розділ 1 складається з чотирьох пунктів, які у свою чергу поділені на 8 підпунктів та містить висновки. В цій частині роботи авторка дає детальний опис основним властивостям сполук на основі оксиду ітрію. Зокрема, в пункті *1.1. Кристалічна та електронна структура сполук на основі оксиду ітрію*

авторка розглядає електронну енергетичну структуру оксиду ітрію та його кристалічну структуру, яка є кубічною структурою біксбіїту. Дисертантка у пункті 1.2 *Одержання і формування структури тонких плівок і наноструктур на основі Y_2O_3* розглядає різні методи синтезу наноструктур (нанодиски, нанодропи) на основі оксиду ітрію. Пункт 1.3 *Оптико-люмінесцентні властивості сполук на основі Y_2O_3* містить в собі ще два підпункти де авторка розглядає окремо оптичні характеристики та люмінесцентні характеристики сполук на основі оксиду ітрію.

Останній пункт – 1.4 пояснює специфіку люмінесцентних властивостей сполук на основі Y_2O_3 , які є активовані рідкісноземельними іонами. Тут авторка спочатку аналізує роботи, які стосуються фотолюмінесценції та її збудження у тонких плівках на основі оксиду ітрію, також, частково висвітлено можливість дослідження електролюмінесцентних властивостей цих плівок. Підпункт 1.4.1 дає загальну інформацію про люмінесценцію лантанідів та їх особливості. Підпункт містить в собі додатково ще 2 пункти, де коротко описано безвипромінювальні та надчутливі переходи в електронних оболонках лантанідів. В п.1.4.2 авторка пояснює механізми передачі енергії між енергетичними рівнями рідкісноземельного іона. В пунктах 1.4.3 та 1.4.4 Кофлюк І.М. розглядає Eu^{3+} та Tb^{3+} в ролі активаторів для наноструктур на основі оксиду ітрію.

Розділ 2 присвячений методиці та обладнанню для проведених в роботі експериментальних досліджень. Розділ складається з 6 пунктів і 4 підпунктів та традиційно завершується висновками.

В пункті 2.1 авторка описує методику одержання тонких плівок на основі Y_2O_3 і зазначає вихідний матеріал та інші ключові аспекти. Цей пункт містить ще два підпункти, де окремо розглянуто особливості нанесення тонких плівок методами дискретного термічного випаровування та високочастотного іонно-плазмового напилення. У пункті 2.2 авторка детально описує установку для проведення термообробки досліджуваних плівок. Методика дослідження структури та хімічного складу отриманих тонких плівок наведена в пункті 2.3. Пункт 2.4 містить методику дослідження морфології поверхні отриманих тонких плівок та вирази, за якими визначались такі параметри як середня та середньоквадратична шорсткість. У пункті 2.5 та 2.6 містяться описи методик дослідження оптичних властивостей (крайове поглинання) та люмінесцентних властивостей отриманих тонких плівок на основі оксиду ітрію.

Розділ 3, що носить назву «Синтез і дослідження структури тонких плівок $Y_2O_3:Eu$ », містить 5 пунктів та висновки, і пояснює особливості формування структури за різних впливів. Так, в пункті 3.1 та 3.2 Кофлюк І.М. наводить залежність швидкості нанесення досліджуваних тонких плівок від складу і тиску робочого газу та від концентрації домішки – іона європію. Окрім того, у пункті 3.2 також міститься залежність яскравості катодолюмінесценції від концентрації активатора. Далі авторка наводить порівняльну характеристику для

досліджуваних тонких плівок одержаних двома методами: дискретним випаровуванням та ВЧ іонно-плазмовим напиленням (3.3). У пункті 3.4 детально розглянуто структуру та морфологію поверхні тонких плівок $Y_2O_3:Eu$, одержаних ВЧ розпиленням. Пункт 3.5 містить аналіз залежності розмірів кристалітів, що формують досліджувані зразки, від концентрації активатора. Авторка стверджує, що розміри зерен у тонких плівках логнормально розподілені та в таблиці наводить певні параметри, які характерні для цього розподілу. Третій розділ завершується висновками на основі викладеного матеріалу.

В *Розділі 4* наведено особливості дослідження оптико-люмінесцентних властивостей тонких плівок на основі Y_2O_3 . Розділ складається з 4 пунктів та містить висновки. Пункти 4.1 та 4.2 вказують на дослідження довгохвильового краю смуги фундаментального поглинання для отриманих тонких плівок, а також здійсненого аналізу краю фундаментального поглинання з використанням моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника у квазикласичному наближенні. У цих розділах є наведено спектри крайового поглинання тонких плівок за різних температур дослідження та при різних атмосферах їх розпилення. У пункті 4.3 Кофлюк І.М. презентує спектральні та кінетичні характеристики КЛ досліджуваних тонких плівок. Тут авторка, також, подає кінетики розгоряння і згасання катодолюмінесценції для тонких плівок на основі оксиду ітрію, активованого європієм, за різних умов збудження. Завдяки використанню моделі сильно легованого або дефектного напівпровідника визначено відповідні параметри, які характерні саме для цієї моделі. Пункт 4.4 містить порівняння структурних властивостей, особливостей формування та спектрів КЛ ізоструктурних матриць $Y_2O_3:Eu$ та $Gd_2O_3:Eu$.

Наведені в кінці дисертаційної роботи висновки, достатньою мірою обґрунтовані в попередніх розділах, забезпечені використанням комплексу сучасних апробованих взаємодоповнюючих методик та методів досліджень, чисельним узгодженням отриманих експериментальних результатів і результатів розрахунків, відтворюваністю отриманих результатів на багатьох зразках.

Основний текст дисертації повністю відповідає заявленій меті та завданню цієї роботи. Окремо варто відзначити високий рівень логічної зв'язаності пунктів дисертаційної роботи, а також повноту наведеної автором інформації, яка є цілком достатньою, щоб зрозуміти суть викладених в роботі ідей та результатів. Широкий список матеріалів апробацій результатів отриманих Кофлюк І. М. підтверджує їх практичну значимість та актуальність досліджень формування структури та оптико-люмінесцентних властивостей тонких плівок на основі оксиду ітрію. Список цитованих літературних джерел та відповідні посилання в тексті дисертації виконані відповідно до всіх стандартів.

Ступінь обґрунтованості та достовірності наукових положень, висновків сформульованих у дисертації

Для виконання та написання дисертації дисертант здійснив якісний аналіз великої кількості зарубіжних наукових статей, пов'язаних з темою роботи, і значною мірою опирався на сучасний стан досліджень обраної теми. Текст дисертаційної роботи написано у логічний та послідовний спосіб, що відповідає всім вимогам наукового стилю. Для підтвердження об'єктивності наведених авторкою результатів теоретичних досліджень, в роботі проводиться багато порівнянь з результатами інших дослідників, а також з власними експериментальними даними. Використані підходи широко відомі світовій науковій спільноті і не викликають сумнівів у надійності.

Додана до роботи анотація наводить лише ті положення, що були повністю розкриті та обґрунтовані у основному тексті дисертації. Рукопис дисертації написаний з використанням адекватної фахової термінології та українською літературною мовою.

Дискусійні положення й зауваження щодо змісту та оформлення дисертації

1. Відомо, що при малих товщинах плівок у екситонному спектрі можуть відігравати помітну роль поверхневі ефекти за участю поверхневих енергетичних рівнів. Така ситуація може приводити до зростання енергії екситонів, які зумовлюють екситон-фононну взаємодію в області краю фундаментального поглинання. Однак, в роботі не аналізується вплив товщини плівок на спектри крайового поглинання.
2. В низці досліджень зазначається, що кварцове скло може мати власну люмінесценцію при фото- чи катодному збудженні. Однак, в роботі не досліджувались і не розглядалась можлива власна люмінесценція підкладок та її вплив на сумарне свічення.
3. Враховуючи перспективність тонких плівок $Y_2O_3:Eu$, було б доцільно навести параметри, пов'язані з прикладним застосуванням (світловихід, координати колірності, роздільну здатність, тощо) та порівняти їх з відомими величинами для мікродисперсних порошків чи нанооб'єктів.
4. У тексті дисертації зустрічаються деякі граматичні помилки, описки і неточності.

Проте зазначені недоліки у жодному разі не впливають на високу оцінку дисертації Кофлюк І.М., не знижують її наукової і практичної цінностей. Висловлені побажання і зауваження спрямовані на активізацію подальшого наукового пошуку автора.

Загальний висновок про відповідність роботи встановленим вимогам

Огляд дисертації та наукових публікацій дисертантки свідчить про те, що наукові зусилля Кофлюк Ірини Миколаївни складаються в комплексне, незалежне та завершене наукове дослідження. Доцільний вибір методів дослідження та ґрунтовна теоретична база забезпечують наукову обґрунтованість положень та висновків дисертації. Підтверджую, що дисертаційна робота Кофлюк І.М. «Формування структури та оптико-люмінесцентні властивості тонких плівок на основі оксиду ітрію, активованого іонами європію» за змістом, рівнем наукової новизни, практичним значенням та характером висновків відповідає галузі знань 10 «Природничі науки», спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали» та сучасним вимогам до оформлення дисертацій, затвердженим наказом Міністерства освіти і науки України від 12 січня 2017 р. № 40 «Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій» і затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України від 12.01.2022 р. № 44 «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», а її авторка – Кофлюк Ірина Миколаївна – заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 «Природничі науки» зі спеціальності 105 «Прикладна фізика та наноматеріали».

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,
професор, завідувач відділу
фізико-математичного моделювання
низьковимірних систем Інституту
прикладних проблем механіки і математики
імені Я.С. Підстригача НАН України

Дмитро ПОПОВИЧ