

## ВІДГУК

офіційного опонента про дисертаційну роботу

**Жукова Сергія Олександровича**

**«Фотоіндуковані фізико-хімічні процеси та їх сенсibilізація у мікросистемах «ядро-галогеносрібна оболонка»**, представлена на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.17 - хімічна фізика, фізика горіння та вибуху

**Актуальність теми досліджень.** Актуальність дисертаційного дослідження Жукова С.А. полягає в створенні та вивченні фізико-хімічних процесів, що відбуваються у системах реєстрації інформації з охопленням широкого спектрального діапазону – від рентгенівського, видимого до інфрачервоного (ІЧ) випромінювання.

Охоплення широкого спектрального діапазону стає можливим завдяки використанню у світлочутливій системі компонент, які мають необхідні властивості та можуть бути синтезовані у єдиний композиційний матеріал. Наприклад, для рентгеночутливої плівки необхідно об'єднати рентгенолюмінофор (підсилюючий екран) і світлочутливий компонент – галогенід срібла.

Створенню і вивченню гетерофазних мікросистем (ГМС) такого типу присвячена дисертація «Фотоіндуковані фізико-хімічні процеси і їх сенсibilізація в мікросистемах «ядро – галогеносрібна оболонка».

Метою дисертації є:

- створення ГМС «ядро -оболонка» для перетворення і реєстрації електромагнітного випромінювання рентгенівського, видимого та ближнього ІЧ діапазону спектру з керованими параметрами;
- встановлення фізико-хімічних фотоіндукованих процесів і процесів релаксації фотозбудження в гетерофазній мікросистемі «ядро – оболонка»;
- розробка методів хімічної і спектральної сенсibilізації галогеносрібної компоненти ГМС «ядро – оболонка».

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Виконане здобувачем дослідження пов'язано з держбюджетними темами Науково-дослідного інституту фізики при Одеському національному університеті імені І. І. Мечникова (фундаментальні дослідження):

«Механізми створення та властивості нанорозмірних домішкових центрів у світлочутливих іонних кристалах для запису оптичної інформації» (№ДР 0103U003768, 2003-2005 рр.);

«Створення та керування мікро- та нанооб'єктами градієнтними світловими полями у конденсованих середовищах» (№ДР 0106U001703, 2006-2008 рр.);

«Визначення механізмів формування, сенсibilізації та керування мікро- та наноструктурами під впливом світла» (№ДР 0109U000930, 2009-2011 рр.);

«Фотоніка неоднорідних світлових полів та конденсованих середовищ з наноструктурами, їх трансформація у фізичних полях» (№ДР 0112U001741, 2012-2014 рр.);

«Наносистеми сенсорної електроніки, голографії, біомедицини, альтернативної енергетики, що містять частинки благородних металів та агрегати барвників» (№ДР 0115U003207, 2015-2017 рр.).

**Структура дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків та списку використаних джерел із 398 найменувань. Дисертація містить 74 рисунки і 7 таблиць. Кожен розділ завершується короткими висновками. Повний обсяг дисертації становить – 330 сторінок, обсяг основного тексту – 296 сторінок.

У вступі здобувач обґрунтовує актуальність і доцільність обраної теми дослідження, формулює мету і задачі дисертаційної роботи, показує наукову новизну і практичне значення отриманих результатів, визначає об'єкт і предмет досліджень, вказує методи досліджень. У вступі наведено інформацію щодо апробації результатів досліджень і особистого внеску.

У першому розділі дисертації здобувач посилаючись на огляд літературних даних, детально розглядає:

- структуру, власні і домішкові дефекти галогенідів срібла та основні фотохімічні реакції, що приводять до утворення стійких часток срібла, що отримали назву центрів прихованого зображення (ЦПЗ);

- технологію приготування емульсій, що містять: мікрокристали броміду срібла з домішками йоду (емульсійних мікрокристалах (ЕМК)  $\text{AgBr(I)}$ );

- технологію створення композиційних мікросистем (МС) « $\text{AgHal}_1$ -ядро –  $\text{AgHal}_2$ -оболонка» і ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка»;

- основні механізми хімічної і спектральної сенсibilізації, десенсibilізації і самодесенсibilізації барвників, галогеніду срібла та  $\text{AgBr(I)}$ .

У другому розділі дисертації автор описує установки і методики приготування як ЕМК  $\text{AgHal}$ , так і ГМС на основі  $\text{AgHal}$  типу «ядро - галогеносрібна оболонка», прийоми хімічної і спектральної сенсibilізації, а також експериментальні установки і методики вивчення фізико-хімічних реакцій і процесів релаксації фотозбудження у вказаних системах.

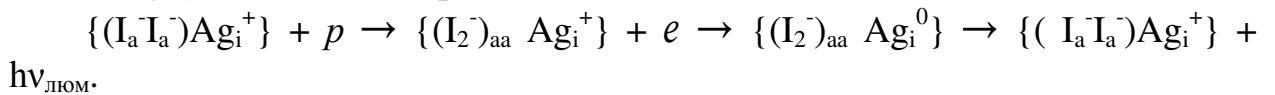
Пропоновані технологічні умови отримання ГМС «ядро – галогеносрібна оболонка» контролювали електронно-мікроскопічними дослідженнями як на стадії синтезу ядра, так і при нарощуванні суцільної оболонки. Склад і розмір ядра визначався залежно від конкретного завдання дослідження або від практичної спрямованості ГМС.

Основна увага в роботі приділена ГМС «негалогеносрібне ядро – галогеносрібна оболонка», які використовували для реєстрації рентгенівського випромінювання та реєстрації тривимірних проникних голограм з високою дифракційною ефективністю і кутовою селективністю. Для вивчення фотоіндукованих фізико-хімічних процесів і їх сенсibilізації в

ГМС «ядро - галогеносрібна оболонка» автор пропонує низькотемпературну люмінесцентну методику, яка у поєднанні з незалежними сенситометричними випробуваннями забезпечує достовірність отриманих результатів досліджень

У *третьому розділі* розглянуто механізми низькотемпературної ( $T = 77\text{ K}$ ) Стоксової зеленої смуги люмінесценції ЕМК AgBr(I) розмішених у воді, полівініловому спирті і желатині при збудженні її світлом ЕМК AgBr(I) з  $\lambda < 460\text{ нм}$ . На мій погляд, з отриманих результатів необхідно відзначити наступні:

- показано, що смуга стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) має складну структуру і обумовлена перекриттям двох смуг світіння з максимумами на  $\lambda = 545\text{ нм}$  і  $\lambda = 560\text{ нм}$ . Причому довгохвильове світіння з  $\lambda_{\text{макс}} = 560\text{ нм}$  пов'язано з випромінювальним тунельним переходом у центрі  $\{(I_2^-)_{aa} Ag_i^0\}$  відповідно до реакції



Центри  $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$  в результаті фізико-хімічної реакції з міжвузловими іонами срібла трансформується у центри молекулярно-кластерної дисперсності в структурному дефекті  $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$ , де  $n = 2, 3 \dots$ . Дана фотохімічна реакція, що відповідає не лише за «гасіння» Стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I), але і може бути розглянута як один з початкових етапів утворення центрів прихованого зображення (ЦПЗ) в ЕМК AgBr(I), а центри  $\{(I_a^- I_a^-) Ag_i^+\}$  є центрами світлочутливості, причому центри  $\{(I_2^-)_{aa} Ag_{in}^0\}$ , де  $n = 2$  є центрами випромінювальної рекомбінації нерівноважних носіїв з максимумом світіння на  $\lambda_{\text{макс}} = 750\text{ нм}$  при тому ж самому збудженні її світлом з  $\lambda < 460\text{ нм}$ .

Виходячи з серії експериментів по залежності «спалаху» в зеленій смугі люмінесценції ЕМК AgBr(I) під дією ІЧ світла від зв'язуючого, поверхнево активних речовин і кисню, при адсорбції на поверхні ЕМК AgBr(I), автор послідовно доводить, що поверхневі міжвузельні йони срібла  $Ag_i^+$  при взаємодії з желатиною, утворюючи з нею хімічний зв'язок, та відновлюються до атомів  $Ag_i^0$  з утворенням центрів  $\{Ag_{in}^0 J^+\}$ , які є глибокими пастками для електронів з малим перерізом захоплення у порівнянні з центрами  $Ag_{in}^+$ ,  $n = 1, 2$ . Виникнення центрів  $\{Ag_{in}^0 J^+\}$ , що виникають на поверхні ЕМК AgBr(I) виявляються в тому, що кінетика зростання Стоксової зеленої люмінесценції в ЕМК AgBr(I) до стаціонарного рівня характеризується наявністю «спалахового розгорання».

У *четвертому розділі* розглянуті питання, пов'язані із спектральною сенсibiliзацією органічними барвниками хімічно несенсибилізованих ЕМК AgBr(I). Барвник залежно від концентрації адсорбується на поверхні ЕМК AgBr(I) як у молекулярній, так і полімолекулярній формах Н і J, які знаходяться у безпосередньому «оптичному» контакті з поверхнею ЕМК AgBr(I) та між собою.

Для з'ясування механізму передачі нерівноважних носіїв заряду в такій системі автором запропонована люмінесцентна методика, яка дозволяє контролювати передачу електронів і дірок не тільки між барвником і ЕМК

AgBr(I), але і між молекулярними і полімолекулярними формами барвника, яка відповідає за самодесенсибілізацію I та II-роду. В основі даної методики лежать експериментально встановлені автором механізми антистоксової аномально уповільненої флуоресценції молекулярного барвника при збудженні її світлом з області поглинання J-агрегатів барвника.

Це дозволяє також визначати оптимальні концентрації барвників при їх практичному застосуванні і знайти шляхи найбільш ефективного використання фотоносіїв завдяки зняттю ефекту самодесенсибілізації барвників і зміні заряду поверхні ЕМК AgBr(I).

Завершальним етапом досліджень цієї частини є встановлення впливу кисню не лише на «спалахові» властивості зеленої смуги люмінесценції ЕМК AgBr(I) на желатині, але і на спектросенситометричні властивості ЕМК AgBr(I), що сенсибілізовані барвником у різних агрегованих станах у порівнянні з люмінесцентними їх властивостями. Як показали дослідження, вплив кисню на спектральну сенсибілізацію ЕМК AgBr(I) барвником не може бути зведено, як це стверджують літературні джерела, лише до десенсибілізації чутливості ЕМК AgBr(I), і його вплив на спектральну сенсибілізацію ЕМК AgBr(I) барвником неоднозначний. Наслідки взаємодії залежать від тривалості витримки ЕМК AgBr(I) у атмосфері газоподібного кисню і визначаються фізико-хімічною реакцією на поверхні ЕМК AgBr(I) та приводить до відновної хімічної сенсибілізації. Такий підхід до хімічної сенсибілізації перспективний як в разі дрібнодисперсних голографічних ЕМК AgBr(I), так і ГМС з тонкою оболонкою AgBr на поверхні негалогенсрібного ядра.

У *п'ятому розділі* досліджено взаємовплив хімічної і спектральної сенсибілізацій ЕМК AgHal. Спостереження процесів релаксації фотозбудження у єдиній системі, що містить барвник, поверхню ЕМК AgHal, її дефекти і продукти хімічної сенсибілізації максимально наближає нас до вирішення питань підвищення світлочутливості, зняття ефектів десенсибілізації і самодесенсибілізації у реальних світлочутливих системах. Внаслідок подвійної сенсибілізації, хімічна сірчиста сенсибілізація, приводить до появи на поверхні ЕМК AgBr нанокластерів  $(Ag_2S)_n$ , а хімічна відновна - нанокластерів  $(Ag_2O)_m$ , при спектральній сенсибілізації на поверхні ЕМК AgBr адсорбується барвник у різних агрегатних станах.

Проведені люмінесцентні дослідження показали, що спільні сенсибілізаційні процеси відбуваються за наступними механізмами. Для ЕМК AgBr на поверхні яких, після сірчаної сенсибілізації, розташовані нанокластери  $(Ag_2S)_n$  адсорбція барвника на їх поверхні відбувається в j-агрегованому стані. Адсорбція барвника може носити полішаровий характер, причому верхній шар складається також з j-агрегатів барвника. В цьому випадку адсорбція не залежить від зарядового стану барвника і обумовлена силами Ван-дер Ваальса. Для ЕМК AgBr, на поверхні яких після відновної сенсибілізації розташовані нанокластери  $(Ag_2O)_m$ , адсорбція барвників відбувається в j-агрегованому стані не на поверхні  $(Ag_2O)_m$  нанокластерів, а на поверхні ЕМК AgBr. При полішаровій адсорбції барвників на ЕМК AgBr,

верхні шари, що адсорбовані на j-агрегаті барвника складаються з молекулярного, а потім, за мірою підвищення концентрації барвника, - і H-агрегованого барвника.

У шостому розділі розглянуті актуальні питання ефективності спектральної сенсibilізації барвниками ГМС «CaF<sub>2</sub> ядро – AgBr оболонка», на основі яких готувалися рентгенівські і голографічні емульсії та їх порівняння із спектрально сенсibilізованими МС «ядро AgBr(I) – оболонка AgBr». Основні результати цього розділу полягають у наступному:

- розроблена і випробувана технологія виготовлення ГМС «негалогенсрібне ядро - галогенсрібна оболонка» у різному зв'язуючому. Запропоновані методи спектральної сенсibilізації таких ГМС і встановлені нові функціональні можливості для практичного застосування з наступними особливостями:

- спектральна сенсibilізація барвниками ГМС «CaF<sub>2</sub> ядро – AgBr оболонка» можлива закріпленням барвника, як на внутрішній, так і на зовнішній поверхні галогенсрібної оболонки, як в молекулярному, так і J-агрегованому стані;

- агрегатний стан барвника, розташованого на внутрішній поверхні оболонки AgBr залежить від співвідношення розмірів ядра і J-агрегатів барвника;

- розташований на внутрішній поверхні оболонки AgBr барвник в J-агрегованому стані, у порівнянні з J-агрегатом барвника, закріпленим на зовнішній поверхні оболонки, розширює спектральну чутливість ГМС в довгохвильову частину спектру за відсутності при фотозбудженні взаємодії між молекулами і J-агрегатами барвника;

- галогенсрібна оболонка ГМС просторово розділяє не лише J-агреговану і молекулярну фази барвника, а також і різні барвники сенсibilізатори, спільне використання яких приводить до десенсibilізації ГМС;

- зарощування аніонного барвника галогенсрібною оболонкою відбувається на ядрах, яке містять двовалентну складову іонних кристалів. На зовнішню поверхню галогенсрібної оболонки барвник витискається, якщо ядра містять одновалентну іонну складову;

- взаємодія аніонного барвника з ядром вносить істотні зміни і в характер релаксації фотозбудження барвника у даних мікросистемах. Концентрація нейтральних срібних кластерів на зовнішній поверхні оболонки AgBr зменшується, і найбільше зменшення спостерігається при дії світла з області поглинання J-агрегатів барвника.

На закінчення змістовної частини дисертації сформульовані основні висновки.

### **Наукова новизна положень, результатів і висновків роботи.**

1. Вперше на новому експериментальному рівні послідовно і з високим ступенем точності представлено вирішення ряду актуальних і складних питань по встановленню фізико-хімічних процесів виникнення ЦПЗ і розкриті механізми релаксації фотозбудження у

ЕМК AgBr(I) і МС «ядро – AgBr оболонка», при хімічній і спектральній сенсibiliзації.

2. Вперше розроблено новий підхід до опису люмінесценції ЕМК AgBr(I), який розкриває складну структуру stokсової зеленої люмінесценції, обумовлену перекриттям двох смуг світіння, та двофотонно-ступеневий механізм антистоксової зеленої люмінесценції у ЕМК AgBr(I), що обумовлено J-агрегатами барвника.
3. Вперше в ЕМК AgBr(I) з адсорбованим на їх поверхні барвником, запропоновано нові механізми релаксації фотозбудження і структуру центрів світлочутливості як при фотозбудженні ЕМК AgBr(I), так і при фотозбудженні адсорбованого на поверхні ЕМК AgBr(I) барвника в різних агрегатних станах.
4. Вперше розроблено і випробувано технологію створення ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» різного розмірного класу. Для таких ГМС розкритий механізм нового типу спектральної сенсibiliзації при адсорбції барвника, як на внутрішній, так і на зовнішній поверхнях галогенсрібної оболонки. Встановлені нові функціональні можливості для практичного їх використання.

**Міра обґрунтованості наукових результатів, висновків і їх достовірності.** Необхідний рівень обґрунтованості наукових результатів і висновків дисертації, їх достовірність забезпечуються комплексним підходом при дослідженні конкретних об'єктів, які базуються на використанні різноманітних незалежних експериментальних методів та порівняльному дослідженні ГМС і МС «ядро-оболонка».

Про достовірність представлених у дисертації результатів також свідчить факт їх публікацій у провідних наукових виданнях, які входять до міжнародних науко-метричних баз (Scopus, Web of Science), а також апробація цих результатів на численних міжнародних конференціях.

**Практичне значення роботи.** Практичне значення отриманих наукових результатів, перш за все, пов'язане з винятковою важливістю вперше приведеної в роботі інформації про механізм фотоіндукованих фізико-хімічних процесів і їх сенсibiliзації в мікросистемах «ядро – галогенсрібна оболонка». На базі яких автором запропоновані нові реєструючі середовища для запису тривимірних проникних голограм з дифракційною ефективністю  $\sim 65\%$  та кутовою селективністю менш одного градуса.

В роботі на базі ГМС «негалогенсрібне ядро – галогенсрібна оболонка» також показана принципова можливість створення безекранних детекторів радіографії з чутливістю до рентгенівського випромінювання на рівні кращик зразків вітчизняних та закордонних систем «підсилюючий екран – фотоматеріал». Безумовно дана інформація буде корисна і при вирішенні багатьох проблем фотонанотехнологій, сенсорики та оптоелектроніки.

**Використання результатів дисертаційної роботи.** Отримані у дисертації наукові результати можуть бути використані у наукових і науково-прикладних розробках інститутів і університетів системи Міністерства освіти і науки України і Національної академії наук України, а також у науково-

виробничих підприємствах, які спеціалізуються в області фототехнологій, оптоелектроніки і інших областях.

### **Зауваження до дисертаційної роботи:**

1. У роботі при дослідженні «спалахового розгорання» або «втоми» стоксової зеленої смуги люмінесценції ЕМК AgBr(I) стверджується, що «втома» пов'язана з желатиною в якій розподілені ЕМК AgBr(I). На мал. 3.11 крива 1, яка відображує кінетику інтенсивності стоксової зеленої смуги люмінесценції ЕМК AgBr(I) у желатині відсутнє «спалахове розгорання». Однак не приведено пояснення.

2. Чому у роботі [288], яка присвячена вивченню «втоми» стоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I) у разі спостереження антистоксової зеленої люмінесценції ЕМК AgBr(I), на відміну від даного дисертаційного дослідження, «втома» антистоксової люмінесценції не спостерігалася.

3. У роботі немає пояснення чому на рис. 4.10, б для стоксової зеленої смуги люмінесценції ЕМК AgBr(I) у кінетиках (а, в) «спалахового розгорання» або «втоми» люмінесценції не спостерігається, а у кінетиках антистоксової люмінесценції «втома» спостерігається лише в кінетиці «б» у всіх інших кінетиках її не спостерігається.

4. Для барвника (BrIV) адсорбованого на  $(Ag_2S)_n$  кластерах люмінесцентні дослідження показали, що барвник адсорбований у J-агрегатному стані збуджує фосфоресценцію нанокластера (рис. 5.5), підтвердженням вказаного висновку є дані рис. 5.7, які показують, що з поверхні нанокластерів можна десорбувати молекулярний BrIV. У разі ж BrI люмінесцентні дані свідчать про те, що на поверхні кластерів адсорбується молекулярний BrI, а дослідження по десорбції барвника не приведені, лише зауважено, що десорбувати BrI з поверхні нанокластерів не можливо, хоча слід було б чекати десорбції J-агрегатів BrI.

5. Не зовсім зрозуміло, чому у розділі 5 для емульсії тип-Б, що містить нанокластери  $(Ag_2S)_n$ , BrI адсорбований на  $(Ag_2S)_n$  у молекулярному стані, не дивлячись на те, що J-агрегати BrI присутні (рис. 5.6) і в той же час, для емульсії тип-В всі барвники адсорбуються на нанокластерах  $(Ag_2S)_n$  у J-агрегованому стані і при підвищенні концентрації ця адсорбція може бути полішаровою. Бажано було б обґрунтувати те, що адсорбція на  $(Ag_2S)_n$  BrI обумовлена силами хімічної природи для емульсії тип-Б і силами Ван дер Ваальса – для емульсії тип-В, не тільки використовуючи люмінесцентні спектри.

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

**Висновок.** Дисертація Жукова Сергія Олександровича, з точки зору поставленої мети і вирішених завдань, є завершеним науковим дослідженням і є важливим внеском у хімічну фізику фотоіндукованих фізико-хімічних процесів і процесів релаксації фотозбудження у мікросистемі «ядро – галогеносрібна оболонка».

Здобувачем отримані принципово нові наукові результати, які у сукупності вирішують важливу наукову задачу, а саме, створення мікросистем «ядро – галогенсрібна оболонка» з контрольованими параметрами для різних практичних застосувань, наприклад, як показано у роботі, для голографії і рентгенгографії.

Основні положення дисертаційної роботи достатньо повно і належним чином викладені у наукових статтях загальновідомих престижних міжнародних видань, які включені до міжнародних науко-метричних баз (Scopus, Web of Science). Основні результати роботи представлені і обговорювалися на престижних і провідних міжнародних конференціях.

Зміст автореферату повністю відображає основні положення дисертації.

В цілому, вважаю, що дисертаційна робота Жукова Сергія Олександровича, безумовно, задовольняє всім вимогам ВАК Міністерства освіти і науки України для дисертацій на здобуття вченого ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.17 – хімічна фізика, фізика горіння та вибуху, а самому здобувачу Жукову С.О. без сумніву може бути присуджений науковий ступінь доктора фізико-математичних наук за вказаною спеціальністю.

**Офіційний опонент:**

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



Р.М.Пелешак

