

Відгук

офіційного опонента **Никируя Любомира Івановича**

на дисертаційну роботу

Мельничук (Яцинюк) Тетяни Костянтинівни

«Оптичні властивості склоподібних сплавів утворених бінарними галогенідами та сульфідами AgCl(I) , Ag_2S , $\text{Ga(La)}_2\text{S}_3$, GeS_2 , Sb_2S_3 легованих ербієм та неодимієм»,

подану на здобуття наукового ступеня

доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104

Фізика та астрономія

Актуальність теми дисертаційної роботи. Халькогенідні стекла на основі галогенідних та сульфідних сплавів у бінарних або багатокомпонентних системах є перспективними матеріалами для різних оптичних та фотонних застосувань у спектральному діапазоні (0,6 – 15) мкм. Домішки рідкісноземельних елементів роблять ці матеріали ще більш перспективними для інфрачервоної оптоелектроніки, фотоніки, волоконної техніки та сенсорних пристроїв. Введення рідкісноземельних елементів дозволяє розширити спектри ефективного практичного застосування, зокрема, у лазерах та джерелах світла середнього ІЧ-діапазону, а також сприяє появі високої квантової ефективності для випромінювання іонів рідкісноземельних елементів. Особливої уваги заслуговує дослідження склоподібних сплавів на основі бінарних галогенідів (AgCl , AgI) та сульфідів (Ag_2S , $\text{Ga(La)}_2\text{S}_3$, GeS_2 , Sb_2S_3), легованих іонами Er^{3+} та Nd^{3+} , які демонструють інтенсивну фотолюмінесценцію, низькі безвипромінювальні втрати та високу квантову ефективність. Однак, високі практичні параметри у них досягаються через ретельні дослідження методів синтезу, як температурні режими, рівень вакууму, швидкість охолодження, що суттєво впливають на структуру матеріалу. Відповідно, важливим є пошук кореляцій між макроскопічними властивостями та локальною структурою, тобто

визначення ролі локальної структури в керуванні електронними властивостями халькогенідних стекол через відсутність дальнього порядку в розташуванні атомів та існування впорядкування в областях, що охоплюють близько розташовані атоми.

Актуальність теми зумовлена недостатнім рівнем вивчення впливу компонентного складу, структурної організації та типу легуючих домішок на оптичні властивості таких матеріалів, а також потребою у дослідженні їх радіаційної стійкості.

Відповідно, вище відзначені особливості проблеми, що вивчається у дисертації Мельничук (Яцинюк) Тетяни Костянтинівни, без сумніву, є **актуальними** для фізики склоподібних сплавів на основі бінарних галогенідів і сульфідів, легованих іонами рідкісноземельних металів, з урахуванням їх структури, компонентного складу та впливу γ -опромінення.

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

Дисертаційна робота виконувалась на базі на кафедрі експериментальної фізики та інформаційних та освітніх технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки. Тематика роботи узгоджується з науковим напрямком кафедри та є складовою кафедральної науково-дослідної теми «Фізичні властивості та дефектоутворення кристалічних і аморфних багатокомпонентних напівпровідників». У роботі розглянуто технологічні методи синтезу сполук, а також методи аналізу структури, фотолюмінесценції, широкого спектру оптичних властивостей. Крім того, частина результатів дисертаційної роботи були отримані дисертанткою під час виконання наукового проекту, який фінансувався з коштів державного бюджету Міністерства освіти і науки України: «Оптико-спектральні властивості РЗМ-вмісних халькогенідів», номер державної реєстрації: (номер державної реєстрації ДР 0122U000944), що підкреслює зовнішню експертизу теми дисертації та отриманих результатів.

Мета та загальна характеристика роботи. Метою дисертації є встановлення закономірностей оптичних властивостей склоподібних сплавів на основі бінарних галогенідів і сульфідів, легованих іонами Er^{3+} та Nd^{3+} , з урахуванням їх структури, компонентного складу та впливу γ -опромінення. Робота цілісно поєднує у собі як експериментальні дослідження, так і теоретичні обґрунтування та моделювання фізичних характеристик, базується на синтезі нових матеріалів, їх структурному та спектроскопічному аналізі. Відповідно до мети перед дисертанткою стояло завдання дослідити особливості локальної структури стекол і механізмів випромінювальної та безвипромінювальної релаксації, спектри оптичного поглинання, фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання світла синтезованих матеріалів, з'ясувати вплив легування рідкісноземельними елементами та γ -опромінення на їх структуру та оптичні властивості.

Аналіз змісту дисертації.

Ознайомлення з дисертацією розкриває структуру дисертаційної роботи: вона складається зі вступу, 4 розділів та загальних висновків до роботи. Загальний обсяг дисертації становить 157 сторінок, з них 133 сторінки припадає на основний текст, у тому числі 65 рисунків та 8 таблиць. Список використаних джерел містить 196 найменувань.

У **Вступі** обґрунтовано актуальність теми дослідження, викладено мету роботи та окреслено завдання, необхідні для її досягнення, сформульовано об'єкт і предмет дослідження, наукову новизну та практичну цінність отриманих результатів, задекларовано особистий внесок автора при виконанні дисертаційної роботи.

Перший розділ є аналітичним оглядом літератури, у якому розглянуто теоретичні основи опису структури та оптичних властивостей халькогенідних і халькогалогенідних склоутворюючих систем. Проведено порівняння аморфних і кристалічних матеріалів, описано механізми релаксації, вплив γ -опромінення.

Інформація, подана у цьому розділі, необхідна для подальшого розуміння викладеного у дисертації матеріалу та інтерпретації отриманих результатів.

У **другому розділі** детально описано обладнання та методики, що застосовувалися для технології синтезу стекол, методики та техніка експериментальних досліджень. Визначено області склоутворення, використано надійні сучасні методи оптичної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ), застосовано енергодисперсійний спектральний аналіз (ЕДС), комбінаційне розсіювання світла (КРС), фотолюмінесцентну спектроскопію, спектрофотометрію в області оптичного поглинання.

Третій розділ присвячений опису процесів оптичного поглинання та комбінаційного розсіювання світла халькогалогенідних і халькогенідних склоподібних систем $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S--Sb}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2$, $\text{AgCl(I)--Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ легованих ербієм та неодимієм. Визначено зміну ширини забороненої зони із зміною вмісту домішки чи зміною складу твердих розчинів. Виявлено структурні характеристики окремих фаз стекол. Результати DFT моделювання підтверджено КРС дослідженнями.

У **четвертому розділі** досліджено фотолюмінесценцію властивостей халькогенідних, та халькогалогенідних склоподібних сплавів легованих іонами рідкісноземельних металів Er^{3+} та Nd^{3+} у видимому та ІЧ-діапазонах. Визначено механізми випромінювання, ефекти переносу енергії, концентраційного гасіння, показано мінімальний вплив γ -опромінення на спектри фотолюмінесценції халькогенідних стекол, що свідчить про їхню високу радіаційну стійкість. Виявлено механізми люмінесценції при зміні складу досліджуваних стекол (напр., зміна вмісту Sb_2S_3 у склоутворюючу матрицю $\text{Ag}_2\text{S--GeS}_2$).

Дисертація Т.К. Мельничук завершується загальними висновками, що стисло відображають суть основних здобутків дисертаційної роботи.

Наукова обґрунтованість і відповідність темі дисертації отриманих результатів та їх достовірність. На підставі наведеної у дисертації інформації можна стверджувати, що поставлені наукові задачі були достатньо повно

розглянуті і розв'язані за допомогою сучасних добре апробованих методів та засобів вимірювання характеристик матеріалів, що дозволяє говорити про достовірність та надійність отриманих результатів. Результати дисертації базуються на комплексному експериментальному дослідженні, що включає синтез матеріалів, рентгеноструктурний аналіз, SEM/EDS, спектроскопію поглинання, фотолюмінесценції та КРС. Робота є достовірною, методично вивіреною та відповідає заявленій темі, а результати, отримані під час виконання дисертаційних досліджень, повністю відповідають темі дисертаційної роботи. Всі висновки підтверджені багаторазовими експериментальними дослідженнями, апробацією на профільних конференціях. Про достовірність отриманих результатів також свідчать публікації дисертанки у рейтингових журналах (квартилі Q1 та Q3).

Наукова новизна отриманих результатів. У дисертації отримано нові наукові результати, які свідчать про суттєвий внесок авторки в досліджувану проблему. Найважливіші положення, що відображають наукову новизну роботи:

1. Під час виконання дисертаційної роботи були синтезовано нові склоподібні сплави $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$, $\text{AgCl(I)-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$, леговані Er^{3+} та Nd^{3+} , без кристалічних включень. Визначено оптимальні температурні режими плавлення та гартування із високим ступенем структурної однорідності.

2. Встановлено вплив галогенідних компонентів (AgCl , AgI) і легуючих домішок на розширення області склоутворення та зміну ширини забороненої зони.

3. Виявлено інтенсивні смуги фотолюмінесценції у ближньому та середньому інфрачервоному діапазонах із максимумами до 2490 нм, що мають прикладне значення. Причому, показано га залежність інтенсивності фотолюмінесценції від вмісту рідкісноземельних матеріалів.

4. Визначено механізми кросрелаксації та енергетичного трансферу між іонами Er^{3+} та Nd^{3+} , які впливають на інтенсивність спектрів

фотолюмінесценції. Встановлено високу радіаційну стійкість склоподібних сплавів та чутливість кристалів до γ -опромінення.

Рівень виконання поставленого завдання та опанування здобувачем методологією наукової діяльності. Для досягнення поставленої мети дисертантці необхідно було виконати низку чітких завдань та задіяти комплекс сучасних експериментальних методів дослідження фізико-хімічних властивостей матеріалів. Зокрема, потрібно було ґрунтовно дослідити процес формування сполук халькогеніних та халькогалогенідних стекел, у тому числі й легованих рідкісноземельними матеріалами. Тут слід відзначити розроблену технологію отримання склоподібних сплавів складу $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, $\text{AgCl(I)--Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ легованих ербієм та неодимом із деталізацією ключових технологічних параметрів: вибір високочистих вихідних компонентів, вакуумування ампул, термічний режим синтезу сплавів. Оптимізація синтезу сплавів у поєднанні із методами спектроскопічного аналізу забезпечила отримання аморфних матеріалів з високою структурною однорідністю, визначеними функціональними властивостями та надійною відтворюваністю експериментальних результатів. Комплекс застосованих експериментальних та теоретичних методик дозволив визначити перспективи застосування досліджуваних матеріалів у розвитку прикладної фотоніки та матеріалознавства.

Аналіз дисертації Т.К. Мельничук підтверджує успішне виконання поставлених завдань. У дисертації достатньо повно викладено принципи синтезу склоподібних сплавів, встановлено вплив компонентного складу, структурних особливостей, легування рідкісноземельними металами та γ -опромінення на оптичні переходи та інтенсивність фотолюмінесценції у видимому та ІЧ діапазонах. Викладення матеріалу виконане належним чином та супроводжується детальними висновками. Все вище зазначене свідчить про успішне опанування здобувачем методології наукової діяльності.

Практичне значення результатів роботи. Матеріали, досліджувані у дисертації, можуть бути використані як активні середовища в лазерах, оптичних підсилювачах та сенсорах, що працюють у ІЧ-діапазоні.

Виявлені люмінесцентні властивості дозволяють застосовувати сплави для моніторингу забруднення атмосфери та в медичних лазерах.

Радіаційно стійкі склоподібні матеріали придатні для використання в умовах дії іонізуючого випромінювання, зокрема в космічних технологіях. Можна з впевненістю стверджувати, що практичне значення застосування напівпровідникових стекол у матеріалознавстві буде лише зростати, як і напрацювання, отримані під час виконання дисертаційної роботи.

Відсутність (наявність) порушень академічної доброчесності.

Аналіз тексту дисертації, перелік публікацій дисертантки, декларація її особистого внеску та посилання на роботи інших авторів дають підстави стверджувати про відсутність порушень академічної доброчесності. Всього за темою дисертації авторкою разом із співавторами опубліковано 4 наукові статті, серед яких 2 статті у виданнях першого квартилю (Q1, Scimago) та 1 стаття у виданні 3-ого квартилю (Q3, Scimago). Результати дисертації апробовано на 5-ти міжнародних конференціях.

Відповідність дисертації профілю спеціалізованої вченої ради.

За змістом дисертація Мельничук Тетяни Костянтинівни «Оптичні властивості склоподібних сплавів утворених бінарними галогенідами та сульфідами AgCl(I) , Ag_2S , $\text{Ga(La)}_2\text{S}_3$, GeS_2 , Sb_2S_3 легованих ербієм та неодимієм» представлена на здобуття ступеня доктора філософії повністю відповідає спеціальності 104 Фізика та астрономія.

Загальна оцінка дисертаційної роботи є позитивною, проте робота, містить низку недоліків, уникнення яких значно б покращило загальне враження.

1. У розділі 4 авторка детально аналізує процеси фотолюмінесценції та пояснює енергетичні параметри, які, у свою чергу, залежать від температури.

Тому варто було б глибше проаналізувати вплив температури на фотолюмінесценцію.

2. У розділі 3.1 при визначенні оптичної ширини забороненої зони використано метод екстраполяції лінійної ділянки графіка залежності $(\alpha \cdot hv)^{1/2} \sim hv$. Проте не зазначено, який саме тип оптичного переходу (прямий дозволений, непрямий дозволений тощо) передбачається при виборі цієї функціональної форми. Це важливо, оскільки різні типи переходів потребують різних степеневих залежностей та, відповідно, визначатимуть різні значення E_g .

3. У висновках до роботи вказано про застосування синтезованих матеріалів в оптоелектронних пристроях чи у сенсорній техніці. Проте, у роботі не зазначено, які саме параметри такої техніки можуть бути суттєво покращеними через застосування саме розроблених халькогенідних та халькогалогенідних стекол та які при цьому можна отримати переваги.

4. Графічний матеріал у цілому виконаний якісно, однак було б доцільно витримати однаковий стиль, розміри шрифтів та мову у підписах на графіках. Зокрема, до тих самих позначень осей використовується і українська, і англійська мова, і символи (напр., на рис. 4.5 та рис. 4.6: λ , нм, на рис. 4.1, 4.2, 4.3: Wavelength, nm, на рис. 3.14: Довжина хвилі, нм). На деяких рисунках підписи відображені на наступній сторінці (напр., рис. 2.11, 3.24). У таблицях варто було б додати одиниці вимірювання для всіх параметрів (наприклад, еВ для значень енергії у табл. 3.3).

5. Трапляються друкарські помилки, невірно вжиті родові та числівникові закінчення слів.

Однак, наведені недоліки не мають системного характеру і не призводять до хибного сприйняття змісту дисертації; вони у жодному разі не зменшують наукову та практичну цінність дисертаційної роботи, не впливають на її високий науковий рівень.

Загальні висновки. Дисертаційна робота Мельничук (Яцинюк) Тетяни Костянтинівни "Оптичні властивості склоподібних сплавів утворених бінарними

галогенідами та сульфідами AgCl(I) , Ag_2S , $\text{Ga(La)}_2\text{S}_3$, GeS_2 , Sb_2S_3 легованих ербієм та неодимієм" є завершеним, цілісним та аргументованим дослідженням, яке за своїм змістом, актуальністю, новизною отриманих результатів відповідає «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених Наказом МОН України № 40 від 12.01.2017 р., та «Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12.01.2022 року (зі змінами, внесеними згідно з Постановою КМУ № 507 від 03.05.2024 р.). Текст дисертації оформлено відповідно до чинних вимог, виклад змісту чітко структуровано та подано на належному науковому рівні.

На підставі наведених вище міркувань та зауважень вважаю, що авторка дисертації, Мельничук Тетяна Костянтинівна, безперечно заслуговує присудження їй ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 - Фізика та астрономія.

Офіційний опонент

завідувач кафедри фізики та астрономії

Прикарпатського національного університету

імені Василя Стефаника

кандидат фіз.-мат. наук, професор



Любомир НИКИРУЙ

Підпис *Любомира Никируй*
ЗАСВІДЧУЮ
начальник відділу кадрів
Орест С...
05 *серпня* 2024 р.

