

ВІДГУК

рецензента доктора фізико-математичних наук, професора **Мирончук Галини Леонідівни** на дисертацію **Мельничук Тетяни Костянтинівни** на тему: **«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 і неодимієм»**, подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія»

Актуальність теми дисертації.

Дисертаційна робота Тетяни Костянтинівни Мельничук присвячена актуальній проблемі на стику сучасного матеріалознавства, фізики твердого тіла та оптоелектроніки. На тлі стрімкого розвитку фотоніки та інфрачервоної техніки, потреба у створенні нових функціональних матеріалів з керованими оптичними характеристиками є одним із пріоритетних науково-технічних завдань. Саме тому вибір халькогенідних та халькогалогенідних склоподібних сплавів як об'єктів дослідження є повністю обґрунтованим і своєчасним. Ці матеріали привертають значну увагу завдяки унікальному поєднанню властивостей: широкому діапазону прозорості у видимій та інфрачервоній областях, високому показнику заломлення, значним нелінійно-оптичним ефектам та, що вкрай важливо, здатності розчиняти високі концентрації іонів рідкісноземельних елементів.

Особливу гостроту та актуальність дослідженню надає фокус на легуванні сплавів іонами ербію (Er^{3+}) та неодимію (Nd^{3+}). Таке легування відкриває прямий шлях до створення високоефективних активних середовищ для лазерів, оптичних підсилювачів, сенсорів та радіаційно-стійких оптичних систем. Важливим є те, що халькогенідна матриця має низьку енергію фононів, що сприяє мінімізації безвипромінювальних втрат і, як наслідок, досягненню високої квантової ефективності люмінесценції.

Незважаючи на значний інтерес до цих матеріалів, у науковій літературі досі залишаються недостатньо вивченими закономірності впливу компонентного

складу, структурної організації матриці та типу легуючих домішок на спектри поглинання та механізми релаксації в халькогенідних і халькогалогенідних напівпровідниках. Таким чином, дисертаційна робота спрямована на вирішення важливого наукового завдання – встановлення фундаментальних зв'язків між складом, структурою та оптичними властивостями нових класів склоподібних сплавів, що має ключове значення як для фундаментальної науки, так і для розробки новітніх фотонних пристроїв.

Обґрунтованість основних наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації.

Наукові положення, висновки та рекомендації, викладені в дисертації, є достовірними та добре обґрунтованими. Автор використовує комплекс сучасних експериментальних методик, зокрема: рентгенівську дифракцію, скануючу електронну мікроскопію (SEM/ЕДС); оптичну спектроскопію поглинання; фотолюмінесценцію; комбінаційне розсіювання світла. Результати рентгенофазового аналізу підтверджують аморфний стан синтезованих зразків, а дані SEM/ЕДС — їхню однорідність та відповідність розрахунковому складу.

Теоретичне підґрунтя роботи базується на фундаментальних положеннях фізики твердого тіла, зокрема на теорії Джадда-Офельта для аналізу процесів релаксації іонів рідкісноземельних металів та розрахунках на основі теорії функціонала густини (DFT) для ідентифікації коливальних мод. Висновки логічно випливають з отриманих експериментальних даних, які детально проаналізовані та зіставлені з відомими науковими працями.

Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому

Дисертація є цілісною, логічно структурованою та завершеною науковою працею, в якій послідовно вирішуються поставлені завдання. Матеріал викладено на високому науковому рівні, з дотриманням академічного стилю. Робота складається зі вступу, чотирьох основних розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. Кожен розділ є логічним продовженням попереднього, що забезпечує цілісність дослідження.

У вступі авторка чітко обґрунтовує актуальність обраної теми, визначає мету та завдання дослідження, його об'єкт і предмет. Детально сформульовано

наукову новизну та практичне значення отриманих результатів, що одразу окреслює внесок роботи в розвиток галузі.

Перший розділ має фундаментальний теоретичний характер. У ньому проведено глибокий огляд та систематизацію наукових даних щодо структури та властивостей халькогенідних і халькогалогенідних систем. Автор детально аналізує порівняльні характеристики склоподібних та кристалічних матеріалів, особливості їх локальної структури, що є ключовим для розуміння подальших експериментальних результатів. Особливу увагу приділено теоретичним основам оптичного поглинання, а також випромінювальної та безвипромінювальної релаксації іонів рідкісноземельних металів, зокрема в аспекті теорії Джадда-Офельта. Цей розділ є міцним теоретичним підґрунтям для всього дисертаційного дослідження.

У другому розділі вичерпно описано технологію синтезу досліджуваних склоподібних сплавів та комплекс методик експериментальних досліджень. Авторка детально розкриває ключові технологічні параметри, такі як вибір вихідних компонентів, режими вакуумування та термообробки. Важливо, що в розділі представлено опис сучасних методів діагностики: рентгенівської дифракції, сканувальної електронної мікроскопії (СЕМ/ЕДС), спектроскопії оптичного поглинання, фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання світла. Такий підхід свідчить про високу методичну культуру та забезпечує надійність і відтворюваність отриманих результатів.

Третій розділ присвячений експериментальному дослідженню оптичного поглинання та структури отриманих сплавів. У ньому представлено та проаналізовано спектри поглинання для різних систем, ідентифіковано смуги, що відповідають f-f переходам в іонах Er^{3+} та Nd^{3+} . Ключовими результатами розділу є встановлення залежності ширини забороненої зони від компонентного складу, зокрема впливу Sb_2S_3 та галогенідів AgCl(I) . За допомогою раманівської спектроскопії ідентифіковано основні структурні фрагменти, що формують сітку скла, такі як тетраедри $[\text{GeS}_4]$ та піраміди $[\text{SbS}_3]$, що дозволяє глибше зрозуміти будову матеріалів на локальному рівні.

В четвертому розділі досліджуються фотолюмінесцентні властивості синтезованих матеріалів — ключова характеристика для їх практичного застосування. Авторка детально аналізує спектри випромінювання у видимому та інфрачервоному діапазонах, ідентифікуючи інтенсивні смуги ФЛ. На основі енергетичних діаграм запропоновано та обґрунтовано механізми збудження, енергетичного трансферу та крос-релаксації між іонами Er^{3+} та Nd^{3+} . Важливим результатом є дослідження впливу γ -опромінення, яке продемонструвало високу радіаційну стійкість склоподібних зразків порівняно з їх кристалічними аналогами, що відкриває нові перспективи для їх використання.

Загалом, зміст дисертації є логічно завершеним, повністю розкриває тему дослідження та демонструє здатність авторки самостійно проводити комплексні наукові дослідження та формулювати обґрунтовані висновки.

Наукова новизна та її обґрунтованість.

Наукова новизна роботи полягає у наступному:

вперше синтезовано нові склоподібні сплави леговані ербієм та неодимом; встановлено, що в сплавах $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2\text{-Sb}_2\text{S}_3$, одночасно легованих Er^{3+} і Nd^{3+} , спостерігаються інтенсивні смуги фотолюмінесценції в ближньому та середньому ІЧ-діапазонах. Виявлено ефект енергетичного трансферу між іонами-донорами (Nd^{3+}) та акцепторами (Er^{3+}), що проявляється у пригніченні емісії неодиму зі зростанням концентрації ербію;

вперше показано, що γ -опромінення не спричиняє суттєвих змін у спектрах люмінесценції склоподібних сплавів $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$, легованих ербієм, що свідчить про їх високу радіаційну стійкість, на відміну від кристалічних аналогів;

встановлено, що додавання галогенідних компонентів (AgCl , AgI) до матриці $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ призводить до зростання оптичної ширини забороненої зони на 0,22-0,28 еВ.

Теоретична та практична цінність.

Результати, отримані в дисертаційній роботі Тетяни Мельничук, мають значну теоретичну та практичну цінність, виходячи за межі простого накопичення експериментальних даних.

Теоретичне значення роботи полягає у встановленні фундаментальних закономірностей, що пов'язують компонентний склад, особливості локальної структури та оптичні властивості у складних багатокомпонентних халькогенідних та халькогалогенідних системах. Робота поглиблює наукові уявлення про механізми випромінювальної та безвипромінювальної релаксації, а також про процеси енергетичного трансферу та крос-релаксації між іонами Er^{3+} та Nd^{3+} у склоподібних матрицях. Встановлені кореляції між структурними фрагментами, ідентифікованими методом КРС, та макроскопічними оптичними характеристиками створюють наукове підґрунтя для прогнозування властивостей нових матеріалів цього класу.

Практична цінність дослідження є багатогранною і полягає у наданні конкретних науково-технічних рішень для розробки новітніх оптоелектронних пристроїв.

Керований дизайн матеріалів. Продемонстровано ефективні важелі впливу на ключовий оптичний параметр — ширину забороненої зони. Встановлено, що додавання компоненти Sb_2S_3 призводить до її зменшення, тоді як введення галогенідів AgCl та AgI , навпаки, її збільшує. Це надає розробникам своєрідний інструментарій для «тонкого налаштування» оптичних вікон прозорості матеріалів, що є критично важливим для створення селективних фільтрів та оптичних елементів.

Перспективні матеріали для середнього ІЧ-діапазону. Зафіксована інтенсивна смуга фотолюмінесценції з максимумом на 2490 нм, що підсилюється завдяки енергетичному трансферу, має виняткове практичне значення. Випромінювання в цьому діапазоні затребуване при конструюванні високоточних та безпечних для зору далекомірів, лазерних скальпелів у медицині, а також для систем моніторингу забруднення повітря.

Розробка радіаційно-стійких та радіаційно-чутливих елементів. Дослідження впливу γ -опромінення виявило подвійний практичний потенціал. З одного боку, висока радіаційна стійкість халькогенідних стекол робить їх ідеальними кандидатами для використання в оптичних системах, що працюють в умовах іонізуючого випромінювання (наприклад, у космічній техніці чи

атомній енергетиці). З іншого боку, чутливість фотолюмінесценції кристалічного аналога $\beta\text{-GaLaS}_3\text{:Er}$ до γ -опромінення вказує на можливість його застосування як активного елемента в оптичних сенсорах для детектування радіації.

Таким чином, отримані результати не лише розширюють фундаментальні знання, але й створюють науково-технологічну базу для цілеспрямованого синтезу нового покоління матеріалів для інфрачервоної фотоніки.

Зауваження та дискусійні питання.

Високо оцінюючи дисертаційну роботу в цілому, вважаю за необхідне висловити декілька зауважень і дискусійних питань, які, однак, не знижують загального позитивного враження від дослідження.

- 1) Встановлено високу радіаційну стійкість склоподібних сплавів на відміну від їх кристалічних аналогів, де інтенсивність ФЛ значно зменшується після γ -опромінення. Чи могла б авторка детальніше прокоментувати, які саме структурні відмінності (наприклад, наявність «гнучкої» сітки, інший механізм релаксації дефектів) зумовлюють таку різницю у поведінці аморфних та кристалічних матеріалів?
- 2) На рис. 4.8 та 4.9 показано, що матриця на основі $\text{AgCl-Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ є ефективнішим середовищем для випромінювання, ніж матриця з AgI . Чим можна пояснити таку різницю, враховуючи, що йдеться про заміну одного галогену на інший? Чи пов'язано це з різницею в іонних радіусах Cl^- та I^- , що впливає на локальне оточення іонів Er^{3+} та ймовірність безвипромінювальних переходів?
- 3) У роботі показано, що іони La^{3+} стабілізують структуру скла, виконуючи роль зарядових компенсаторів. Чи можна очікувати подібного ефекту при заміні лантану на інші рідкісноземельні елементи, які не є оптично активними в досліджуваному діапазоні (наприклад, Y^{3+} або Lu^{3+})? Як така заміна могла б вплинути на розчинність активних іонів Er^{3+} та Nd^{3+} та на кінцеві люмінесцентні властивості?

4) У другому розділі описано метод отримання склоподібних сплавів шляхом загартування. Чи досліджувався вплив швидкості охолодження розплаву на кінцеві оптичні властивості та структуру матеріалів? Як зміна цього технологічного параметра може вплинути на утворення кластерів рідкісноземельних іонів та, відповідно, на ефективність люмінесценції?

Зазначені питання мають дискусійний характер і не знижують загальної позитивної оцінки роботи.

Апробація результатів дослідження та їх повнота викладення в опублікованих працях.

На основі матеріалів дисертаційної роботи Мельничук Т.К. було опубліковано 9 наукових публікацій. Із них 3 статті опублікована у виданні, індексованому в міжнародній наукометричній базі Scopus. Також було опубліковано 1 статтю у фахових наукових виданнях України і 5 тез доповідей у матеріалах міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Дані про відсутність порушень академічної доброчесності.

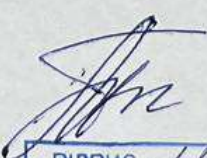
Розглянувши матеріали дисертації здобувача наукового ступеня доктора філософії Мельничук Т. К. «Оптичні властивості склоподібних сплавів утворених бінарними галогенідами та сульфідами AgCl(I) , Ag_2S , $\text{Ga(La)}_2\text{S}_3$, GeS_2 , Sb_2S_3 легованих ербієм і неодимієм», встановлено, що при комп'ютерному тестуванні електронної форми дисертації за допомогою системи «Strike Plagiarism» академічного плагіату в наданих матеріалах дисертації не виявлено (рівень оригінальності – 97,1%). Текст представлених матеріалів дисертації Мельничук Тетяни Костянтинівни є оригінальним: всі цитати позначені коректно та правильно відображені в списку літератури, всі текстові збіги мають відповідні посилання на першоджерело, що міститься в списку використаних джерел. Отже, дисертаційну роботу слід визнати самостійною науковою працею.

Висновок про відповідність дисертації встановленим вимогам.
Дисертаційна робота 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 і неодимієм», подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 - «Фізика та астрономія» є завершеною науковою працею, що містить нові обґрунтовані наукові положення та результати. Вона має важливе теоретичне та практичне значення для галузі фізики та матеріалознавства, а її основні наукові положення, висновки та рекомендації є достовірними та обґрунтованими. За методологічним рівнем виконання, змістом, науковою новизною, обґрунтованістю основних положень, висновків і рекомендацій відповідає «Вимогам до оформлення дисертації», затверджених наказом МОН України № 40 від 12.01.2017 р. та постанови Кабінету Міністрів України «Про затвердження Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії», №44 від 12.01.2022 р., а її автор Мельничук Тетяна Костянтинівна заслуговує присудження ступеня доктора філософії і галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 - Фізика та астрономія.

Рецензент:

доктор фізико-математичних наук,
професор, директор навчально-наукового
фізико-технологічного інституту
Волинського національного
університету імені Лесі Українки


підпис 
ЗАСВІДЧУЮ
Вчений секретар університету
«11» серпня 2025 р.