

РЕЦЕНЗІЯ

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 та неодимієм”**,
поданої на здобуття наукового ступеня доктора філософії у галузі знань
10 – Природничі науки за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія

Дисертаційна робота Тетяни Костянтинівни Мельничук “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” присвячена актуальному для науки та техніки напрямку вивчення властивостей нових перспективних матеріалів з метою їхнього вдосконалення. Вивчення оптичного поглинання, фотолюмінесценції, комбінаційного розсіювання склоподібних речовин та встановлення зв'язку “властивості – структура” є одним з етапів систематичного вдосконалення фотолюмінесцентних приладів.

Актуальність обраного авторкою напрямку наукових досліджень підтверджена залученням її до виконання держбюджетної теми “Оптико-спектральні властивості РЗМ-вмісних халькогенідів” (№ державної реєстрації 0122U000944, 2022–2023 рр.), в рамках якої вона проводила експериментальні дослідження. Представлена дисертація узгоджується з тематикою наукової роботи кафедри експериментальної фізики та інформаційних та освітніх технологій Волинського національного університету імені Лесі Українки “Фізичні властивості та дефектоутворення кристалічних та аморфних багатокомпонентних напівпровідників”.

Наукові результати дисертації та сформульовані висновки, окреслені у роботі, виступають логічним результатом проведеного дослідження, що зумовлено застосуванням апробованих сучасних експериментальних методів. Зокрема, для встановлення фазового складу зразків застосовували рентгенівську дифракцію. Морфологічні особливості поверхні досліджуваних матеріалів вивчали з використанням оптичної мікроскопії та скануючої електронної мікроскопії (СЕМ). Визначення компонентного складу та оцінку однорідності отриманих сплавів проводили за допомогою енергодисперсійного спектрального аналізу (ЕДС). Оптичні характеристики халькогенідних і халькогалогенідних стекол аналізували методом комбінаційного розсіювання світла (КРС), фотолюмінесцентної спектроскопії, спектрофотометрії в області оптичного поглинання. Радіаційне опромінення кристалу та склоподібних зразків здійснювали з використанням стандартного джерела γ -опромінення на основі

ізоотопу ^{60}Co , що генерує кванти з середньою енергією 1.25 MeV.

Виходячи з актуальності роботи, автор визначила мету дослідження: встановлення закономірностей оптичних властивостей склоподібних сплавів на основі бінарних сульфідів і галогенідів (GeS_2 , Sb_2S_3 , Ag_2S , $\text{Ga}(\text{La})_2\text{S}_3$, $\text{AgCl}(\text{I})$, легованих іонами рідкісноземельних металів Er^{3+} і Nd^{3+}) з урахуванням їх структури, компонентного складу, впливу γ -опромінення.

Для досягнення поставленої мети Тетяна Мельничук визначила такі завдання: провести порівняльний аналіз структури та оптичних властивостей халькогенідних і халькогалогенідних склоподібних сплавів; дослідити особливості локальної структури стекол і механізмів випромінювальної та безвипромінювальної релаксації в іонах рідкісноземельних металів; синтезувати склоподібні сплави на основі GeS_2 , Sb_2S_3 , модифіковані Ag_2S , $\text{Ga}(\text{La})_2\text{S}_3$, $\text{AgCl}(\text{I})$ та леговані Er^{3+} і Nd^{3+} , дослідити їх спектри оптичного поглинання, фотолюмінесценції, комбінаційного розсіювання; встановити вплив компонентного складу, структурних особливостей і легування рідкісноземельними металами на оптичні переходи та інтенсивність фотолюмінесценції у видимому та інфрачервоному діапазонах; з'ясувати вплив γ -опромінення на структуру та оптичні властивості склоподібних сплавів і порівняти їх з кристалічними аналогами.

Структура дисертаційної роботи є логічною та обґрунтованою згідно з поставленою метою та завданнями дослідження. Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків до кожного з них, загальних висновків, списку використаних джерел. Зміст кожного розділу відповідає меті та завданням дослідження. Обсяг дисертації становить 157 сторінок, з них 133 сторінок основного тексту, 65 рисунків та 8 таблиць. Список використаних джерел містить 196 бібліографічних посилань.

У рамках нового наукового напрямку дослідження впливу легування двома рідкісноземельними елементами у роботі вперше досліджено вплив додавання спільно ербію та неодиму до стекол систем $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ на їх оптичне поглинання та фотолюмінесцентне випромінювання. Крім того, досліджено вплив модифікування легованих стекол системи $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ галогенідами срібла AgCl та AgI . За результатами рентгенофазового аналізу та СЕМ стекла не містили кристалічних включень. Досліджені спектри оптичного поглинання у видимому та близькому ІЧ діапазонах та оцінена оптична ширина забороненої зони синтезованих зразків показують незначний вплив легування на край оптичного поглинання, поряд зі зростанням коефіцієнта поглинання зі збільшенням концентрації Er_2S_3 . У склоподібних сплавах систем $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, $\text{Ag}_2\text{S--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, легованих одночасно ербієм та неодимом, зафіксовано інтенсивні смуги

фотолюмінесценції у ближньому та середньому ІЧ діапазонах. Проведено ретельний аналіз смуг фотолюмінесценції на основі діаграм енергетичних рівнів іонів Er^{3+} і Nd^{3+} та ідентифікацію переходів, які відповідають цим смугам. Проведено ідентифікацію механізмів переходів, зокрема за допомогою вивчення кінетики згасання фотолюмінесценції, які включають безвипромінювальну релаксацію, крос-релаксацію та трансфер енергії між іонами Er^{3+} і Nd^{3+} . Збільшення вмісту ербію призводить до зменшення інтенсивності фотолюмінесценції, пов'язаної з іонами Nd^{3+} . Проведене γ -опромінення склоподібних сплавів $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$, легованих ербієм, не приводить до суттєвих змін у спектрах люмінесценції, але значно послаблює інтенсивність випромінювання в кристалі $\beta\text{-GaLaS}_3$ внаслідок впливу радіаційно індукованих дефектів.

Отримані відомості про оптичне поглинання, комбінаційне розсіювання, фотолюмінесцентне випромінювання розширюють знання про взаємодію окремих структурних елементів у досліджених напівпровідникових системах та становлять основу для пошуку нових перспективних люмінесцентних матеріалів.

Основні наукові положення та результати дисертаційного дослідження достатньо повно висвітлено у 9 публікаціях, з яких 3 статті в наукових журналах, що індексуються наукометричною базою Scopus, 1 стаття у науковому виданні, що включене до переліку наукових фахових видань України, 5 доповідей на всеукраїнських та міжнародних наукових конференціях.

У своїх публікаціях Тетяна Мельничук представила основні результати дослідження, які можуть бути корисними для науковців та професійної спільноти в області напівпровідникового матеріалознавства на основі фотолюмінесцентного випромінювання.

Як зауваження до дисертації, слід відзначити наступне:

1. Авторка дисертаційного дослідження розглядає теоретичні основи опису структури скла значною мірою на прикладі As_2S_3 і As_2Se_3 . Водночас, досліджувані нею стекла базуються на GeS_2 та галій-лантан сульфіді. Їх структури та процеси склоутворення є не менш вивчені. Хоч ці склоутворювачі теж згадуються, опис структури потрібно було засновувати на цих задіяних речовинах. Чи впливає на утворення та перетворення скляних сплавів те, що GeS_2 є повновалентним тетрадричним напівпровідником (у кристалічному стані), а арсен у тривалентному стані має неподілену електронну пару?

2. Іони ербію, як зазначено, широко використовуються для інфрачервоного випромінювання. Але не є вказано: 1) чим обґрунтовано введення другого рідкісноземельного елемента, 2) чому для цього обрано саме неодим, і 3) чим зумовлена його концентрація. Які зміни у властивостях очікувалися від введення другого рідкісноземельного елемента, і яких змін вдалося досягти?
3. У яких, більш конкретних, явищах чи приладах досліджувані вами речовини могли б слугувати матеріалами?
4. Рентгенофазове та термічне дослідження склоутворення (с. 56–63) варто було винести у результати. Відношення T_{gr} має назву, “приведена температура склування”, і є безрозмірною величиною. Наводячи ці дані та константи Грубі (Табл. 2.1, 2.2), варто бодай реченням пояснити, що такі величини означають у досліджуваних системах і зразках.

Наведені рисунки СЕМ/ЕДС, але не проведено розрахунок складу зразків за даними ЕДС. Тому неможливо стверджувати, із чим воно добре узгоджується.

5. Авторка далі стверджує (с. 62), що введення $AgCl(I)$ “...негативно впливає на температурні властивості стекол.” Температурні параметри (Табл. 2.1, 2.2) змінюються нерівномірно зі вмістом $AgCl(I)$, крім того, немає даних, які були б ті параметри стекол без $AgCl(I)$ в умовах її експерименту, або бодай цитування літературних даних.
6. Чи достатньо високі значення коефіцієнта оптичного поглинання, щоб визначати ширину забороненої зони методом екстраполяції до нульового поглинання?
Чим зумовлене різке зростання ширини забороненої зони у зразку $4\% AgCl-63\% Ga_2S_3-30\% La_2S_3-3\% Er_2S_3$, яке не спостерігалось при збільшенні вмісту Er_2S_3 в інших зразках з іншими матрицями, ні при переході від 0 до 1 мол.% Er_2S_3 у цій матриці?
7. Твердження про присутність сполуки чи фази $La_{1.5}Er_{1.5}Ga_{1.67}S_7$ у склоподібних зразках системи $Ga_2S_3-La_2S_3-Er_2S_3$, навіть “у вигляді кластерів”, є некоректним (с. 95-96). Спектри КРС надають нам інформацію про зв’язки чи структурні елементи, напр. тетраедри $[GaS_4]$ чи більші поліедри для обох лантанодів. У даному випадку в рамках ближнього порядку структурні одиниці є однакові згідно з компонентним складом, а смуги з ербієм та лантаном можуть бути досить близькими, щоб накладатися. Інформації ж про конкретну сполуку немає. Подальший аналіз часу життя (с. 123), ймовірно, вказує на якісь кластери (як, наприклад, при поясненні концентраційного гасіння ФЛ), але точно не вказує, які саме.

Можливо, це вищезгадані “тернарні одиниці Er_3GaS_6 ”?

8. Для аналізу практичної цінності отриманих результатів важливим є порівняння зі схожими (чи й зовсім відмінними) системами. Тобто, для фотолюмінесценції при спільному легуванні ербієм та неодимом кращими матрицями є стекла систем $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$, чи $\text{Ag}_2\text{S--GeS}_2$, чи $\text{Ag}_2\text{S--GeS}_2\text{--Sb}_2\text{S}_3$?

При легуванні ербієм вказано, що матриця $\text{AgCl--Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$ є ефективнішою, ніж $\text{AgI--Ga}_2\text{S}_3\text{--La}_2\text{S}_3$. А чи не є матриця кращою взагалі без модифікації галогенідами аргентуму? Досить багато аналогічних досліджень було проведено співробітниками цієї ж наукової групи, варто порівняти ваші результати з їхніми, проаналізувати виявлені закономірності чи тенденції.

Критерії “кращості” можуть бути на вибір автора.

9. Не дотримано уніфікації представлення рисунків – частина подана з англomовними підписами осей, частина з українськими. Численні помилки у форматуванні верхніх та нижніх індексів приводять як мінімум до незручності розуміння викладу.
10. Зустрічаються помилки в термінології – неодим, а не неодимій; твердість, а не жорсткість (с. 34 – при автоматичному цитуванні); у фізичних та хімічних працях “компонент” має чоловічий рід (на відміну від математичних та гуманітарних); “склоутворення стекол” (рис. 2.7, 2.8); непотрібний переклад термінів назад англійською мовою (напр. с. 98-99) тощо.
11. При формуванні списку використаних джерел не дотримано вимог Національного стандарту України ДСТУ 8302:2015. При цьому, зокрема, перші 60 цитувань оформлені згідно із загальноприйнятими скороченнями журналів, а подальші цитування не відповідають такому шаблону, а містять повні їх назви. Дисертація Петра Тищенка ([92]) подана англійською мовою, попри те, що він захищався в Ужгороді і є к.х.н., а не к.ф.-м.н.

Висловлені зауваження в цілому не впливають на високий науковий рівень представленої дисертаційної роботи, що заслуговує на позитивне оцінювання за результатами публічного захисту. Відтак, дисертація Тетяни Костянтинівни Мельничук “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 , легуваних ербієм та неодимієм” є завершеною в рамках поставлених завдань науковою працею, яка за сукупністю

отриманих результатів, змістом, рівнем наукової новизни, практичним значенням та характером висновків відповідає вимогам, затвердженим наказом Міністерства освіти і науки України № 40 від 12 січня 2017 р. “Про затвердження Вимог до оформлення дисертацій” (з наступними змінами) і затвердженого Постановою Кабінету Міністрів України № 44 від 12.01.2022 р. “Порядку присудження ступеня доктора філософії та скасування рішення разової спеціалізованої вченої ради закладу вищої освіти, наукової установи про присудження ступеня доктора філософії”, а її автор, Мельничук Тетяна Костянтинівна, заслуговує на присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 – Природничі науки за спеціальністю 104 – Фізика та астрономія.

Рецензент:

кандидат хімічних наук,

старший викладач кафедри

неорганічної та фізичної хімії

Волинського національного

університету імені Лесі Українки



Засвідчую
секретар університету
20.12.2025 р.

Юрій КОГУТ