

ВІДГУК

офіційного опонента завідувача кафедри фізики металів Львівського національного університету імені Івана Франка, професора Мудрого Степана Івановича на дисертаційну роботу 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» поданої на здобуття ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія

Актуальність теми дисертації.

Зростаючі вимоги до ефективності та мініатюризації оптоелектронних пристроїв, зокрема в галузях інфрачервоної спектроскопії, лазерної техніки та телекомунікацій, стимулюють активні дослідження нових матеріалів із керованими оптичними властивостями. Особливий інтерес викликають халькогенідні та халькогалогенідні склоподібні сплави, які поєднують у собі унікальні характеристики, такі як широке вікно прозорості у видимому та ІЧ діапазонах, високий квантовий вихід люмінесценції, розчинність рідкісноземельних металів у склоутворюючій матриці.

Проблема ефективності випромінювання, зменшення невідновлюваних втрат, забезпечення термічної та радіаційної стабільності матеріалів залишається актуальною у зв'язку з потребами новітніх фотонних пристроїв і лазерних систем. У цьому контексті значну перспективу демонструють склоподібні сплави, леговані іонами Er^{3+} та Nd^{3+} , які здатні генерувати інтенсивне люмінесцентне випромінювання у широкому спектральному діапазоні.

Дослідження впливу компонентного складу, домішок та галогенідних модифікаторів на оптичні властивості склоподібної матриці є важливим чинником щодо створення нових функціональних матеріалів. Особливої уваги потребує комплексний підхід при аналізі оптичного поглинання, випромінювання та локальної структури сплавів, що дозволяє не лише глибше зрозуміти фундаментальні механізми взаємодії світла з твердим тілом, але й оптимізувати технології синтезу та легування.

Виходячи із вище наведеного вважаю, що дисертаційна робота 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» є *актуальною*, має вагоме як *теоретичне*, так і *практичне* значення, оскільки відповідає сучасним запитам фізики твердого тіла, матеріалознавства, оптики та фотоніки, спрямованим на створення інноваційних оптоелектронних компонентів нового покоління.

Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами

Здобувач Мельничук Тетяна Костянтинівна отримала результати дослідження також 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: ДР 0122U000944.

Наукова новизна одержаних результатів.

У дисертаційній роботі вперше комплексно досліджено оптичні властивості склоподібних сплавів на основі бінарних галогенідів та сульфідів (AgCl(I) , Ag_2S , Ga_2S_3 , La_2S_3 , GeS_2 , Sb_2S_3), легованих іонами Er^{3+} та Nd^{3+} , з урахуванням впливу компонентного складу, локальної структури скляної матриці та умов синтезу.

Вперше визначено концентраційну залежність ширини оптичної забороненої зони від вмісту рідкісноземельних іонів та Sb_2S_3 у халькогенідних склоподібних системах, що дозволило встановити роль окремих компонентів у формуванні енергетичної структури матеріалів.

Досліджено вплив галогенідів AgCl та AgI на спектральні характеристики люмінесценції та ширину забороненої зони, що дозволило виявити ефективність AgCl як активної домішки для підсилення фотолюмінесценції в ІЧ-діапазоні.

Методом раманівської спектроскопії ідентифіковано поєднання структурних фрагментів у склоподібних сплавах, зокрема тетраедрів $[\text{GeS}_4]$ та пірамід $[\text{SbS}_3]$, що забезпечує глибше розуміння зв'язку між локальною структурою та оптичними властивостями.

Встановлено резистивність халькогенідних стекел щодо впливу γ -опромінення на їх фотолюмінесцентні властивості та перспективи застосування в умовах радіації.

Удосконалено методику синтезу склоподібних сплавів з високою структурною однорідністю та надійною відтворюваністю результатів спектроскопічних вимірювань.

Отримані результати розширюють уявлення про процеси випромінювання та поглинання в халькогенідних склоподібних матеріалах, легованих іонами рідкісноземельних металів, та формують наукову базу для розробки нових матеріалів оптоелектроніки.

Практичне значення одержаних результатів.

Результати дисертаційної роботи мають важливе прикладне значення для розробки нових фотонних та оптоелектронних матеріалів, що працюють у видимому та інфрачервоному діапазонах. Основні аспекти практичного значення наступні:

Розроблено оптимізовану технологію синтезу склоподібних сплавів на основі сульфідних і халькогалогенідних систем, яка забезпечує високу структурну однорідність, аморфність матеріалів та стабільність оптичних властивостей, що є критично важливим при їх застосуванні в оптоелектронних пристроях.

Отримано нові композиції склоподібних сплавів, легованих іонами Er^{3+} і Nd^{3+} , які продемонстрували високу інтенсивність люмінесценції у широкому спектральному діапазоні (660–2490 нм), що може бути використано при конструюванні інфрачервоних лазерів, волоконно-оптичних підсилювачів, сенсорів та в телекомунікаціях.

Доведено високу радіаційну стійкість халькогенідних склоподібних матеріалів, що визначає їхню перспективність у космічних технологіях, ядерній енергетиці та інших галузях, де необхідна стійкість до γ -опромінення.

Обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих у дисертації.

У дисертаційній роботі та наукових публікаціях Мельничук Т.К. наукові положення, висновки та рекомендації є надійно обґрунтованими та спираються на репрезентативну експериментальну базу, отриману з використанням сучасних методів дослідження оптичних та структурних властивостей склоподібних матеріалів. Обґрунтованість результатів підтверджується застосуванням комплексу достовірних фізико-хімічних та спектроскопічних методик, зокрема рентгенівської дифракції, електронної мікроскопії, спектроскопії поглинання, фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання світла. Експериментальні дані є відтворюваними для різних складів досліджуваних сплавів, що забезпечує високу достовірність отриманих результатів і дозволяє зробити науково обґрунтовані узагальнення.

Результати досліджень узгоджуються з фундаментальними теоретичними моделями. Теоретична інтерпретація спектрів комбінаційного розсіювання світла підкріплена квантово-хімічними розрахунками, що базуються на функціоналі густини. Це підтверджує структурні висновки, зроблені щодо локального оточення активних центрів у стеклах.

Додатковим підтвердженням наукової достовірності слугує узгодженість отриманих результатів із відомими літературними даними, що дозволяє не лише підтвердити вірогідність отриманих висновків, а й розширити існуючі наукові уявлення про оптичні властивості халькогенідних та халькогалогенідних склоподібних матеріалів. Практичні рекомендації щодо застосування досліджених сплавів у фотоніці, лазерній техніці, сенсорних і оптоволоконних системах базуються на встановлених структурно-функціональних залежностях і підтверджуються стабільністю оптичних характеристик матеріалів у широкому спектральному та температурному діапазонах.

Таким чином, ступінь обґрунтованості всіх положень і рекомендацій, сформульованих у дисертації, є високим, що забезпечує як наукову вірогідність дослідження, так і практичну цінність його результатів.

Оцінка змісту дисертації, завершеності та дотримання принципів академічної доброчесності.

Дисертаційна робота Мельничук Т.К. складає приємне враження, добре оформлена, містить наглядні ілюстрації. Викладення матеріалу є послідовним і логічним.

Дисертація складається з анотації українською та англійською мовами, вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних літературних джерел (196 посилань). Загальний обсяг дисертації складає 157 сторінок (з них 133 сторінок основного тексту), містить 65 рисунків та 8 таблиць.

У вступі дисертаційної роботи обґрунтовано актуальність теми, сформульовано мету, завдання, об'єкт, предмет дослідження, визначено наукову новизну, практичне значення отриманих результатів, а також наведено зв'язок роботи з науковими програмами та обґрунтовано обрані методи досліджень.

У першому розділі викладено теоретичні засади дослідження оптичних властивостей халькогенідних і халькогалогенідних стеклокерамік, розглянуто їх структуру, спектральні характеристики, взаємодію з рідкісноземельними іонами та особливості люмінесценції, що створює фундамент для подальших експериментів.

У другому розділі детально описано технологію синтезу досліджуваних склоподібних сплавів, методику підготовки зразків і використані експериментальні установки. Підтверджено аморфний стан матеріалів та їх структурну однорідність, що свідчить про правильність обраної методології.

У третьому розділі проаналізовано спектри оптичного поглинання та результати раманівської спектроскопії, встановлено залежність ширини забороненої зони та структурних особливостей від компонентного складу та легування. Здобуто нові дані про роль галогенідних домішок у формуванні спектральних характеристик.

У четвертому розділі подано результати досліджень фотолюмінесценції в широкому спектральному діапазоні. Виявлено механізми енергетичного перенесення між іонами рідкісноземельних металів, встановлено вплив γ -опромінення на оптичні властивості, що дозволяє оцінити перспективи використання матеріалів в оптоелектроніці. Показано, що ймовірність мультифононої та перехресної релаксації значною мірою залежить від «енергетичної відстані» між станами в іонах ербію, енергії фононів і концентрації Er^{3+} іонів.

Дисертаційна робота Мельничук Т.К. є результатом самостійних

досліджень, висновки обґрунтовані на основі достовірних експериментів і підтверджені публікаціями в авторитетних журналах. Дисертація не містить елементів фальсифікації, компіляції, плагіату, запозичень та цитувань без відповідного посилання на першоджерело, вказує на дотримання принципів академічної доброчесності.

Оприлюднення результатів дисертаційної роботи.

Наукові результати дисертації висвітлені у 4 фахових наукових публікаціях здобувача, серед яких 3 статті у виданнях, включених до наукометричної бази даних Scopus та Web of Science. Результати дисертації пройшли апробацію на 5 наукових конференціях.

Таким чином, представлені в дисертаційній роботі наукові результати повністю висвітлені у наукових публікаціях здобувача.

Зауваження та побажання до дисертаційної роботи.

1. У розділі 3 оптичну ширину забороненої зони визначають згідно із формулою для непрямих переходів (с. 76): «Оптичну ширину забороненої зони у склоподібних зразках можна визначити шляхом екстраполяції лінійної області графіка залежності $(\alpha \cdot hv)^{\frac{1}{2}} \sim hv$ від енергії фотона hv до точки перетину з віссю абсцис». Поясніть, чому для досліджуваних зразків ви використовували вище вказане співвідношення і не застосовували формулу визначення ширини забороненої зони для прямих переходів?

2. У дисертаційній роботі досліджено спектри фотолюмінесценції у видимому та інфрачервоному спектральних діапазонах, що обумовлено переходами в f-оболонці іонів Er^{3+} та Nd^{3+} . Автор дослідження детально описав механізми випромінювання для склоподібних сплавів легованих рідкісноземельними металами. В роботі немає інформації про дослідження фотолюмінесценції склоподібних сплавів, які нелеговані рідкісноземельними металами. Чи проводились такі дослідження, можливо, іншими науковцями?

3. У розділі 4 («Порівняння фотолюмінесцентних властивостей γ -опромінених стекел $Ga_2S_3 - La_2S_3 - Er_2S_3$ та кристалу $\beta-GaLaS_3$ проведено цікавий порівняльний аналіз впливу γ -опромінення на фотолюмінесценцію аморфних і кристалічних напівпровідників із подібним компонентним складом. Поясніть, будь ласка, у чому причина високої чутливості кристалу до γ -опромінення та значну резистивність склоподібних сплавів до такого опромінення за однакової дози.

4. У роботі трапляються неточності та незначні технічні помилки, зокрема: «ОМНОВИ» (с. 14) повинно бути «ОСНОВИ»; відсутній відступ між параграфами дисертації (с. 107, 124); позначення станів в іонах рідкісноземельних металів повинно біти без пробілів (с. 119).

Загальна оцінка роботи та висновок

Дисертація Мельничук Т. К. є ґрунтовним науковим дослідженням,

присвяченим проблемам фізичного матеріалознавства напівпровідників, прикладної фізики, сучасних методів дослідження структури неупорядкованих систем, яке включає комплексне теоретичне і експериментальне вивчення процесів у халькогенідних та халькогалогенідних склоподібних сплавів. Результати роботи опубліковані у чисельних публікаціях, які індексуються у міжнародних наукометричних базах.

Отже, 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 і неодимієм» є самостійним і завершеним науковим дослідженням. Дисертантка отримала нові науково обґрунтовані теоретичні та практичні результати та зробила відповідні висновки.

Дисертаційна робота повністю відповідає вимогам п. 6 «Порядку присудження ступеня доктор 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 січня 2022 р., а її автор – Мельничук Тетяна Костянтинівна – заслуговує присудження ступеня доктора філософії з галузі знань 10 Природничі науки за спеціальністю 104 Фізика та астрономія.

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук, професор,
завідувач кафедри фізики металів
Львівського національного університету
імені Івана Франка



Степан МУДРИЙ

Підпис професора Степана МУДРОГО
засвідчую.

Вчений секретар

Львівського національного університету
імені Івана Франка, доцент

Ольга ГРАБОВЕЦЬКА

