

офіційного опонента доктора фізико-математичних наук, професора **Головацького Володимира Анатолійовича** на дисертацію **Мельничука Тараса Олеговича** на тему: «**Фотостимульовані процеси в кристалах $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легованих Dy, Nd, Er**», подану на здобуття ступеня доктора філософії в галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія»

Актуальність теми дисертації. Дисертаційна робота Мельничука Т.О., присвячена дослідженню фотостимульованих процесів у кристалах $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, легованих рідкісноземельними елементами (Dy, Nd, Er), є надзвичайно актуальною задачею сучасного матеріалознавства. Стрімкий розвиток оптоелектроніки та інфрачервоної фотоніки вимагає постійну потребу у створенні нових функціональних матеріалів із покращеними характеристиками.

Як зазначає автор, існуючі комерційні кристали, такі як AgGaS_2 , AgGaSe_2 та ZnGeP_2 , мають певні обмеження, зокрема низький поріг лазерного пошкодження (LDT) та сильне двофотонне поглинання (TPA). У цьому контексті, чотирьохкомпонентні кристали $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ є перспективною альтернативою, оскільки вони демонструють широке вікно прозорості у середньому ІЧ-діапазоні (0.6–16 мкм), високі нелінійно-оптичні коефіцієнти та значно вищий LDT.

Разом з тим, вплив цілеспрямованого легування рідкісноземельними елементами (РЗЕ) на комплекс фізичних властивостей $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ залишається недостатньо вивченим. Легування є ефективним інструментом модифікації електронної та дефектної структури матеріалу з метою керування його оптичними, фотоелектричними, нелінійно-оптичними та п'єзоелектричними характеристиками. Тому комплексне дослідження фотостимульованих процесів у легованих кристалах $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ має важливе значення як з фундаментальної, так і з прикладної точки зору, оскільки відкриває перспективи для розробки нового покоління оптоелектронних елементів для інфрачервоної фотоніки та сенсорики.

Актуальність теми дисертаційної роботи Мельничука Т.О. підтверджується й тим, що дисертаційна робота виконувалась у межах науково-

дослідної роботи «Оптико-спектральні властивості РЗМ-вмісних халькогенідів» (номер державної реєстрації 0122U000944).

Таким чином необхідно відмітити, що тема дисертаційної роботи, яка присвячена вивченню оптичних, фотоелектричних, п'єзоелектричних та нелінійно-оптичних властивостей кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легованих Dy, Nd, Er має актуальне як теоретичне так і практичне значення.

Обґрунтованість основних наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації. Дисертаційна робота Тараса Олеговича Мельничука є завершеним науковим дослідженням, що містить обґрунтовані та достовірні наукові положення. Використання комплексу сучасних експериментальних методів, таких як рентгеноструктурний аналіз, спектроскопія комбінаційного розсіювання, оптичні та фотоелектричні вимірювання, а також дослідження нелінійно-оптичних та п'єзоелектричних властивостей, забезпечує високу достовірність отриманих результатів.

Оцінка змісту дисертації, її завершеності в цілому.

Дисертаційна робота Тараса Олеговича Мельничука є кваліфікаційною науковою працею, присвяченою комплексному дослідженню фотостимульованих процесів у кристалах $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, легованих рідкісноземельними елементами (Dy, Nd, Er). Робота подана на здобуття наукового ступеня доктора філософії за спеціальністю 104 «Фізика та астрономія». Дисертація має логічну структуру і складається зі вступу, трьох розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 145 сторінок.

У вступі сформульовано мету роботи — встановлення потенціалу застосування кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, легованих іонами Nd, Dy та Er, в оптоелектронних пристроях. Для її досягнення було поставлено сім ключових завдань, визначено об'єкт, предмет і методи дослідження, а також обґрунтовано наукову новизну та практичне значення результатів.

Перший розділ присвячений огляду наукової літератури, що створює теоретичне підґрунтя для дослідження. У ньому систематизовано дані про структуру та фізичні властивості кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$, а також узагальнено

відомі дані про вплив легування на властивості матеріалів даного класу. На основі цього аналізу було визначено недостатньо вивчені аспекти, що лягли в основу постановки завдань роботи.

Другий розділ докладно описує методику та техніку експерименту. У ньому наведено деталі синтезу монокристалів методом Бріджмена-Стокбаргера та описано арсенал використаних сучасних методів аналізу, зокрема скануючу електронну мікроскопію (SEM) та електронно-зондовий мікроаналіз (EPMA), раманівську та ІЧ-спектроскопію, а також спеціалізовані техніки для вивчення фотопровідності, п'єзоефекту та генерації другої гармоніки (методика порошку Куртца–Перрі).

Третій розділ містить всебічний аналіз експериментальних результатів та їх обговорення. Автор встановлює, що легування не змінює кристалічну структуру, але індукує локальні спотворення, що впливає на оптичні властивості, зокрема зменшує ширину забороненої зони та збільшує статичне розупорядкування. У розділі також представлено детальний аналіз фотоелектричних, п'єзоелектричних та нелінійно-оптичних властивостей, доводячи можливість їх керування шляхом легування.

Дисертація завершується чітко сформульованими автором конкретними висновками та практичними рекомендаціями. Висновки, які наведені в дисертації, повністю відповідають поставленим завданням дисертаційного дослідження, відображають зміст роботи та свідчать про досягнення поставленої мети, викладені послідовно і логічно.

Наукова новизна та її обґрунтованість.

Основні положення, що містять наукову новизну, повністю доведені та обґрунтовані в дисертації, зокрема: вперше проведено комплексне дослідження впливу легування рідкісноземельними іонами на сукупність структурних, коливальних, оптичних, фотоелектричних, п'єзоелектричних та нелінійно-оптичних властивостей кристалів $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легованих рідкісноземельними іонами; вперше встановлено, що легування Nd^{3+} , Dy^{3+} та Er^{3+} призводить до зменшення ширини забороненої зони (від 2.25 eV для нелегованого до 2.20 eV для зразка з Er). Це явище обґрунтовано формуванням 4f-рівнів домішок у

забороненій зоні та локальними деформаціями кристалічної ґратки; вперше кількісно показано, що домінуючим фактором, який визначає розмиття краю поглинання, є статичне розупорядкування, зумовлене дефектами структури, і його внесок зростає при легуванні. Це підтверджується аналізом температурної залежності енергії Урбаха за моделлю осцилятора Ейнштейна; запропоновано механізм зміни домішкової фотопровідності, що полягає в утворенні додаткових акцепторних центрів (вакансій срібла V_{Ag-}) для компенсації гетеровалентного заміщення та релаксації структурних напружень. Цей висновок підтверджено спостережуваним перерозподілом інтенсивностей спектрів фотопровідності на користь домішкового піка, що найбільш виражено для зразків, легованих Er; доведено можливість керування п'єзоелектричними та нелінійно-оптичними властивостями шляхом легування. Зокрема, показано зростання п'єзоелектричного коефіцієнта d_{33} для зразків з Dy та Er до 35 пм/В, а також його залежність від температури та лазерного опромінення.

Теоретична та практична цінність. Теоретична цінність роботи полягає у розширенні фундаментальних знань про взаємозв'язок між складом, структурою та фотостимульованими процесами в халькогенідних матеріалах. Результати можуть слугувати основою для подальшого теоретичного моделювання та прогнозування властивостей нових функціональних матеріалів. Практичне значення підтверджується демонстрацією перспективності використання досліджених матеріалів для розробки нового покоління оптоелектронних пристроїв, зокрема, оптично керованих сенсорів, модуляторів та перетворювачів частоти для середнього ІЧ-діапазону з покращеними характеристиками.

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. Незважаючи на використання сучасного експериментального інструментарію, у дисертаційній роботі відсутній теоретичний аналіз домішкових станів із залученням методів комп'ютерного моделювання —

зокрема, теорії функціонала густини (DFT) або методу Monte Carlo для дослідження енергетичних рівнів іонів домішок у зонній структурі. Це обмежує можливості глибокого тлумачення отриманих результатів та їх екстраполяції на інші матеріали.

2. Пояснення найбільш вираженого зростання інтенсивності домішкової фотопровідності саме для кристалів, легованих ербієм, обґрунтоване тим, що іон Er^{3+} , маючи найменший іонний радіус серед легуючих елементів, спричиняє найбільші локальні напруження та деформації кристалічної ґратки. Це, у свою чергу, призводить до утворення максимальної кількості супутніх дефектних центрів. Хоча цей висновок є достатньо обґрунтованим і узгоджується з даними аналізу правила Урбаха (де для зразка з Er спостерігається найбільший внесок статичного розупорядкування, $B=50$ меВ), було б доцільно більш явно підкреслити цей взаємозв'язок у тексті дисертації, щоб посилити аргументацію автора.
3. Для оцінки нелінійно-оптичних властивостей була використана порошкова методика Куртца–Перрі, яка дозволяє визначити лише відносну інтенсивність генерації другої гармоніки. Хоча це ефективний інструмент для порівняльного аналізу, для остаточного підтвердження перспективності матеріалу було б доцільно в подальшому провести вимірювання на монокристалічних зразках, що дозволило б визначити абсолютні значення тензора нелінійної сприйнятливості другого порядку і більш точно оцінити ефективність матеріалу для застосування у конкретних пристроях.
4. Варто також відзначити, що загальна структура роботи є логічною, а виклад матеріалу послідовним. Однак, у деяких місцях, зокрема у розділах 3.5 та 3.6, обговорення результатів іноді дублюється або повторює висновки, викладені в попередніх розділах. Також у роботі спостерігається некоректне узгодження роду при використанні деяких латинських аббревіатур. Зокрема, в одному місці вжито вираз «низький LDT», а в іншому – «висока LDT». Рід латинської аббревіатури має відповідати роду базового українського терміна («поріг лазерного пошкодження»). У роботі трапляються випадки тавтології. Зокрема, у фразі «Оцінка розміру частинок за допомогою SEM мікроскопа»

слово «мікроскоп» є зайвим, оскільки воно вже входить у розшифрування аббревіатури SEM (scanning electron microscope). Ці недоліки не заважають, але й не сприяють кращому розумінню суті дисертаційного дослідження.

Слід відмітити, що принципових і серйозних недоліків стосовно змісту дисертаційної роботи Мельничука Тараса Олеговича не виявлено. Зауваження, які виникли при аналізі дисертації, не торкаються суті роботи і мають переважно редакційний та рекомендаційний характер. Проте це не знижує практичного і теоретичного значення, новизни одержаних результатів і вагомості висновків і практичних рекомендацій дисертації.

Апробація результатів дослідження та їх повнота викладення в опублікованих працях. На основі матеріалів дисертаційної роботи Мельничука Т.О. було опубліковано 10 наукових публікацій. Із них 1 стаття опублікована у виданні, індексованому в міжнародній наукометричній базі Scopus. Також було опубліковано 2 статті у фахових наукових виданнях України і 7 тез доповідей у матеріалах міжнародних та всеукраїнських конференцій.

Дані про відсутність порушень академічної доброчесності.

Розглянувши матеріали дисертації здобувача наукового ступеня доктора філософії Мельничука Т. О. «Фотостимульовані процеси в кристалах $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легованих Dy, Nd, Er», встановлено, що при комп'ютерному тестуванні електронної форми дисертації за допомогою системи «Strike Plagiarism» академічного плагіату в наданих матеріалах дисертації не виявлено (рівень оригінальності – 92,5%). Текст представлених матеріалів дисертації Мельничука Тараса Олеговича 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 Мельничука Тараса Олеговича «Фотостимульовані процеси в кристалах $\text{AgGaGe}_3\text{Se}_8$ легованих Dy, Nd, Er», 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. 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 Тарас Олегович заслуговує присудження ступеня доктора філософії і галузі знань 10 «Природничі науки» за спеціальністю 104 - Фізика та астрономія.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук,
професор, професор кафедри
термоелектрики та медичної фізики
Чернівецького національного
університету імені Юрія Федьковича



Володимир ГОЛОВАЦЬКИЙ

