

## ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Галяна Володимира Володимировича

«Випромінювання світла в халькогенідних монокристалах

систем Ga–In(La)–S та склоподібних сплавах утворених бінарними

халькогенідами  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Ga}(\text{La})_2\text{S}(\text{Se})_3$ ,  $\text{GeS}_2$  легованих ербієм»,

подану на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Одним з актуальних напрямків сучасної фізики твердого тіла є розробка функціональних матеріалів для конкретних застосувань з наперед заданими властивостями. Особливо це стосується матеріалів для приладів фотоніки та оптоелектроніки, які повинні працювати в екстремальних умовах навколишнього середовища, характеризуватися стабільними з часом параметрами і були виготовлені з екологічно безпечних і відносно недорогих компонентів. Передбачати властивості нових функціональних матеріалів можна встановивши зв'язок їх структури та легуючих домішок з відповідними фізичними характеристиками. Встановленню саме такого зв'язку присвячена дисертаційна робота В.В.Галяна, в рамках якої досліджені випромінюючі властивості халькогенідних кристалів та стекел, в склад яких входять катіони рідкісноземельних металів, зокрема ербію. Значний інтерес до таких матеріалів підтримується завдяки притаманним рідкісноземельним металам унікальним властивостей, що дозволяє їх застосовувати в широкому спектрі сучасних технологій, таких, як: люмінофори, активні та пасивні середовища для лазерної техніки, оптичні волокна, сенсори та ін.

В аморфних і кристалічних матрицях з різною структурою та хімічним складом положення енергетичних рівнів в іонах рідкісноземельних металів може бути різним. Це стосується і розподілу ймовірностей виникнення збуджених станів, випромінювальної та безвипромінювальної релаксації та характеру процесів концентраційного гасіння. Тому виявлення впливу структурних особливостей халькогенідних напівпровідників легованих рідкісноземельними металами на їх оптичні властивості та виявлення кореляцій між особливостями структури та спектрально-оптичними характеристиками є досить важливою проблемою, яку в своїй дисертаційній роботі, вирішував автор. Все вищесказане свідчить, що тема його дисертаційної роботи є безумовно актуальною.

Значимість і актуальність теми дисертаційного дослідження підтверджує її зв'язок з науковими планами та програмами кафедри експериментальної фізики, інформаційних та освітніх технологій Східноєвропейського національного університету імені Лесі Українки та держбюджетних тем, які виконував автор роботи.

Метою дисертаційної роботи В. В. Галяна є встановлення загальних фізичних закономірностей і механізмів оптичного поглинання та випромінювання у легованих ербієм складних халькогенідних монокристалах та склоподібних сплавах, зумовлених їх композиційною модифікацією, дефектоутворенням та впливом різних зовнішніх чинників.

Необхідно відзначити, що автором створено фізичні моделі та розкрито механізми виникнення збуджених станів в іонах  $\text{Er}^{3+}$ , що зумовлюють випромінювальну / безвипромінювальну релаксацію. На основі інтегрального перетворення Фур'є та кривих інтенсивності розсіювання рентгенівського випромінювання здобувач розрахував основні структурні параметри склоподібних сплавів.

Достовірність та обґрунтованість результатів представлених у дисертації, забезпечується застосуванням комплексу сучасних методів дослідження, серед яких варто вказати наступні: дифракція рентгенівських променів, оптична та скануюча електронна мікроскопія, енергодисперсійний аналіз, спектроскопія комбінаційного розсіювання світла, фотолюмінесценція, оптичне поглинання, оптична спектрофотометрія, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія та емісійна спектроскопія, методика характеристики магнітної сприйнятливості, а також спектроскопія електронного парамагнітного резонансу.

Дисертація складається зі вступу, п'яти розділів, загальних висновків та списку використаних джерел. У вступі обґрунтовано актуальність теми дисертації, зазначено мету та завдання дослідження, окреслено об'єкт, предмет і методи дослідження, представлено наукову новизну, практичне значення й особистий внесок здобувача.

У першому розділі проведено аналіз теорії випромінювальної та безвипромінювальної релаксації в  $4f$ -оболонці іонів рідкісноземельних металів та розглянуто основні процеси, які відбуваються в люмінесцентних центрах. Систематизовано чинники, що впливають на люмінесцентні властивості деяких халькогенідних матриць, які леговані іонами рідкісноземельних металів. Встановлено значний вплив дефектів, домішок і структурних неоднорідностей на процеси випромінювання світла в напівпровідниках.

У другому розділі досліджено локальну структуру стекол систем  $\text{HgS}-\text{GeS}_2$  та  $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2 \leftrightarrow \text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$  та встановлено кристалічну структуру монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$ . Вперше досліджено електронну структуру вказаних монокристалів, використовуючи метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії. Експериментальні результати показали, що легування ербієм монокристалів та опромінення їх поверхні  $\text{Ar}^+$ -іонами не призводить до значних змін в спектрах, енергій зв'язку і енергетичному розподілу електронних станів в області валентної зони.

Третій розділ присвячено дослідженню спектрів оптичного поглинання халькогенідних стекол систем  $\text{HgS-GeS}_2$ ,  $\text{AgGaSe}_2+\text{GeS}_2\leftrightarrow\text{AgGaS}_2+\text{GeSe}_2$ ,  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3$ , перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$ , а також монокристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  у видимому та близькому інфрачервоному діапазонах, оцінено їх оптичні характеристики в залежності від компонентного складу. Проаналізовано спектри комбінаційного розсіювання світла халькогенідних напівпровідників, встановлено основні структурні групи, які визначають оптичні властивості стекол та монокристалів. Продемонстровано, що в усіх халькогенідних монокристалах та склоподібних сплавах при легуванні ербієм виникають вузькі смуги поглинання, які пов'язані з переходами в  $f$ -оболонці іонів  $\text{Er}^{3+}$ .

У четвертому розділі досліджено фотолюмінесцентні властивості халькогенідних стекол і монокристалів. Показано, що в нелегованих ербієм склоподібних сплавах, фотолюмінесценція реєструється лише у вигляді широкої безструктурної смуги при температурі 80 К. В стеклах перерізу  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  при збудженні фотолюмінесценції випромінюванням з довжиною хвилі, що відповідає резонансним переходам в іонах ербію, виникають інтенсивні смуги фотолюмінесценції у видимій та ІЧ областях спектру при кімнатній температурі, які пов'язані з переходами в  $f$ -оболонці іонів  $\text{Er}^{3+}$ . Значне розширення смуг фотолюмінесценції із максимумом 1540 нм пов'язано з утворенням кластерів, у склад яких входять іони ербію. На основі експериментальних результатів побудовано діаграму енергетичних рівнів, яка пояснює механізм виникнення збуджених станів і випромінювальної релаксації іонів ербію.

У цьому ж розділі показано, що склоподібні сплави  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  та  $\text{Ga}_2\text{S}_3\text{-La}_2\text{S}_3\text{-Er}_2\text{S}_3$  є ефективними матеріалами для генерації другої та третьої гармонік. Створення просторової нецентросиметричності заряду в сплавах реалізовано методом когерентного опромінення лазером із фундаментальною та подвоєною частотою, що сприяє поляризації середовища.

П'ятий розділ присвячено дослідженню взаємного впливу механізмів релаксації іонів ербію та кросрелаксаційних процесів при зміні співвідношень інтенсивності люмінесценції в різних температурних інтервалах та  $\gamma$ -опроміненню.

Температурна залежність інтегральної інтенсивності фотолюмінесценції засвідчила чутливість спектрів до зміни температури в стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  та монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ , що має важливе практичне значення при конструюванні безконтактних оптичних сенсорів. В монокристалі  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  виявлено фотоіндуковані п'єзооптичні ефекти внаслідок одночасного впливу  $\gamma$ -променів та двочастотної лазерної

обробки зразків, що може бути чутливим інструментом для досліджень  $\gamma$ -опромінених кристалів з використанням еластооптики.

Аналізуючи дані електронного парамагнітного резонансу, здобувач показав, що в халькогенідних стеклах  $\text{Er}_2\text{S}_3\text{-Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  при  $\gamma$ -опроміненні генеруються парамагнітні дефекти, концентрація яких залежить від поглинутої дози опромінення та від вмісту ербію. Зміна фотолюмінесцентних властивостей стекол узгоджується із концентрацією радіаційно-індукованих дефектів та характером розподілу ербію (атомарний або в кластерах), визначених методами електронного парамагнітного резонансу та магнітної сприйнятливості.

Дисертантом отримано цілий ряд нових і важливих результатів, серед яких необхідно відзначити наступні.

1. Виявлено, що при збільшенні температури халькогенідних стекол, які леговані ербієм, зростає вплив фонної підсистеми матриць на інтенсивність фотолюмінесценції, внаслідок чого збільшується ймовірність енергетичного обміну між різними станами, що обумовлює зміну концентрації іонів ербію в різних збуджених станах. Показано, що інтенсивні смуги випромінювання в халькогенідних стеклах легованих ербієм зумовлені переходами в  $f$ -оболонці іонів  $\text{Er}^{3+}$ , які можуть займати різні позиції, як рівномірно розподілятися по склоутворюючій матриці у вигляді окремих іонів, так і брати участь в утворенні кластерів.

2. Встановлено механізм випромінювання та природу  $\gamma$ -індукованих дефектів, які обумовлюють зміну механізму випромінювання в халькогенідних стеклах. Продемонстровано, що  $\gamma$ -опромінені монокристали виявляють вищу радіаційну стійкість у порівнянні з  $\gamma$ -опроміненими стеклами.

В процесі виконання дисертаційної роботи дисертантом отримано результати, які мають важливе практичне значення, зокрема необхідно виділити наступні:

1. У сульфідних стеклах та монокристалах легованих ербієм зареєстровані інтенсивні смуги антистоксової фотолюмінесценції. Практична значимість цих ефектів полягає у перетворенні інфрачервоного сигналу у видиме світло, що відкриває перспективи для їх застосування у цивільній та військовій техніці, зокрема у приладах нічного бачення, високоточних ІЧ далекомірах, лазерній техніці тощо.

2. Низькотемпературний відпал опромінених халькогенідних стекол може бути використаний для відновлення фізичних характеристик. Зменшення  $\gamma$ -індукованих дефектів в результаті такого відпалу створює можливість контролю та впливу на дефектну підсистему халькогенідних напівпровідників у приладах, які працюють в умовах дії іонізуючого випромінювання.

В той же час слід звернути увагу на те, що робота не позбавлена й певних недоліків:

1. У третьому розділі «Вплив домішок на спектри оптичного поглинання та комбінаційного розсіювання світла стекел і монокристалів» представлено спектри комбінаційного розсіювання світла для монокристалів і стекел в діапазоні  $100 - 600 \text{ см}^{-1}$ . Незрозуміло, чому не проводились дослідження в спектральній області з частотами меншими за  $100 \text{ см}^{-1}$ . Це обумовлено особливостями експериментальної апаратури чи тим, що в цій області проявляється пов'язане з неоднорідностями об'єктів інтенсивне релєївське розсіювання світла? Дослідження в низькочастотній області спектру, де, наприклад, у склоподібних зразках проявляється "бозонівський пік", дозволили б отримати більше інформації щодо локальної структури халькогенідів.

2. Відомо, що в силікатних та халькогенідних стеклах в результаті дії іонізуючого випромінювання (високоенергетичних електронів,  $\gamma$ -, рентгєнівського й ультрафіолетового випромінювання з області фундаментального поглинання) утворюються радіаційні дефекти, які входять у центри забарвлення і за певних умов (температури або освітлення певної довжини хвилі) розпадаються (знебарвлюються). Виникає резонне запитання: чи не утворюються в досліджуваних об'єктах в результаті дії  $\gamma$ -опромінєння радіаційні центри забарвлення, які в певному спектральному діапазоні можуть давати смуги поглинання, за рахунок чого в опромінєних зразках змінюються інтенсивності смуг фотолюмінесценції та відбуваються зміни в самих спектрах люмінесценції (розділ 5)?

3. Варто відзначити, що атоми Er можуть перебувати в іншому ніж  $\text{Er}^{+3}$  зарядовому стані, і в результаті дії  $\gamma$ -опромінєння можлива ситуація, коли реалізується стан  $\text{Er}^{+2}$ . Під дією іонізуючого випромінювання відбувається зміна валентності іонів і гальмується процес утворення центрів забарвлення. Саме така ситуація спостерігається, наприклад, у легуваних атомами церію силікатних склах, у яких утворені в результаті дії іонізуючого випромінювання нерівноважні електрони захоплюються іонами церію, що веде до підвищення радіаційної стійкості скляної матриці. Зазначимо, що в деяких германієвих сполуках, наприклад  $\text{Er}_3\text{NiAl}_3\text{Ge}_2$ ,  $\text{Er}_2\text{NiAl}_4\text{Ge}_2$  та  $\text{ErNiAl}_4\text{Ge}_2$ , атоми Er перебувають у зарядовому стані  $\text{Er}^{2+}$ .

Водночас слід відзначити, що вищевказані зауваження не впливають на загальне позитивне враження від дисертаційної роботи.

Автореферат достатньою мірою відображає матеріал, викладений в дисертації, а основні результати опубліковані у високорейтингових фахових міжнародних та вітчизняних журналах і доповідалися на численних конференціях різного рівня.

Таким чином, можна констатувати, що дисертаційна робота В. В. Галяна «Випромінювання світла в халькогенідних монокристалах систем Ga–In(La)–S та склоподібних сплавах утворених бінарними халькогенідами  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Ga}(\text{La})_2\text{S}(\text{Se})_3$ ,  $\text{GeS}_2$  легуваних ербієм» за актуальністю теми, науковою



новизною та практичною цінністю отриманих результатів відповідає всім вимогам МОН України, які ставляться до докторських дисертацій згідно Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника, затвердженого постановою Кабінету міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор Галян Володимир Володимирович безумовно заслуговує на присудження йому ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:  
завідувач відділу матеріалів  
функціональної електроніки  
Інституту електронної фізики НАН України,  
доктор фізико-математичних наук



Гомоннай О.В.

Підпис Олександра Васильовича Гомонная засвідчую:

Учений секретар  
Інституту електронної фізики НАН України,  
кандидат хімічних наук



Романова Л.Г.