

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 Ag₂S(Se), HgS, Ga(La)₂S(Se)₃, GeS₂ легованих ербієм**”,

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

Дисертаційна робота Галяна В. В. присвячена комплексним дослідженням структурних та оптико-люмінесцентних характеристик нових оптичних матеріалів на основі монокристалів і склоподібних сплавів чистих і активованих іонами ербію халькогенідів з метою встановлення механізмів оптичного поглинання та випромінювання, які визначаються хімічним складом, наявністю дефектів та впливом температури і іонізуючого опромінення.

Актуальність роботи. Халькогенідні склоподібні напівпровідники знаходять практичне використання в основному як оптичні матеріали для інфрачервоного діапазону спектра – елементи приладів ІЧ оптики і оптоволоконних систем зв'язку. Основними властивостями, які зумовлюють інтерес до халькогенідів є хімічна і термічна стійкість та висока прозорість в інфрачервоному діапазоні спектра, яку зумовлюють малі енергії фононів притаманні даним матеріалам. Інша обставина – малі енергії фононів сприяють зменшенню процесів дезактивації збуджених станів за рахунок електрон-фононної взаємодії.

Халькогенідні стекла добре підходять для розробки матеріалів із керованими властивостями, зокрема з допомогою зміни відносної концентрації складових елементів в широкому діапазоні, можна змінювати положення краю фундаментального поглинання на сотні нанометрів. Крім того, халькогенідні матеріали, зазвичай є толерантними до сторонніх домішок, зокрема металів, які є неактивними стосовно впливу на електричні та оптичні властивості матриці. Ця властивість надає перевагу з точки зору практичного використання, оскільки такі функціональні матеріали не потребують високого ступеню очистки.

Модифікацію люмінесцентних властивостей халькогенідних матеріалів здійснюють зокрема шляхом активування їх іонами лантанідів, посеред яких для створення люмінофорів інфрачервоного діапазону використовують іони ербію. Не дивлячись на те, що характеристики випромінювання іонів

лантанідів вивчені досить глибоко, однак навіть для випромінювальних переходів в межах їхньої екранованої 4f-оболонки вплив матриці є суттєвим. Тому дослідження механізмів випромінювання іонів лантанідів у нових халькогенідних монокристалах та склоподібних системах є актуальними.

Актуальність досліджень, представлених у дисертаційній роботі, також визначається тим, що вони відповідають сучасним тенденціям в матеріалознавстві, спрямованим на розробку нових неупорядкованих, низькосиметричних, стійких до дії зовнішніх чинників оптичних та люмінесцентних матеріалів.

Достовірність і обґрунтованість наукових положень і висновків. Достовірність та обґрунтування отриманих результатів і сформульованих висновків визначається широким комплексом методик використаних автором для дослідження оптичних та люмінесцентних процесів, що відбуваються у монокристалічних та неупорядкованих халькогенідних системах. Оптичні параметри кристалів визначались методами оптичної та люмінесцентної спектроскопії, комбінаційного розсіяння світла. Структура зразків, хімічний склад та наявність дефектів досліджувались із використанням методик рентгеноструктурного аналізу та електронного парамагнітного резонансу.

Використання ряду таких методик для перевірки гіпотез покладених в основу даного дослідження забезпечує відсутність сумнівів щодо достовірності отриманих експериментальних даних і є основою для обґрунтування висновків роботи. Так, висновки щодо механізмів заселення збуджених станів іонів ербію, з яких відбувається випромінювання, зроблені на основі різних експериментальних підходів, посеред яких: з'ясування впливу на спектри люмінесценції іонів ербію відносної концентрації основних хімічних елементів матриці матеріалу; дослідження процесів концентраційного гасіння; вивчення процесів температурного гасіння люмінесценції із визначенням енергії активації безвипромінювальних переходів і співставлення її із енергетичною схемою 4f рівнів іонів ербію; мікроскопічні дослідження можливого агрегування іонів ербію.

Обґрунтованість отриманих результатів також визначається комплексним підходом у виборі матеріалів, посеред яких монокристалічні та склоподібні халькогенідні системи, що дозволяє прослідкувати вплив структурного розупорядкування на оптико-люмінесцентні параметри матеріалів.

Матеріали дисертаційної роботи були апробовані на ряді українських та міжнародних фахових конференціях. Результати широко представлені у

фахових друкованих виданнях. Публікації налічують дві монографії, 22 статті у журналах індексованих міжнародними наукометричними базами, 9 статей у фахових журналах, методики вирощування монокристалів халькогенідів захищено 4-ма патентами.

Найважливішими результатами дисертаційної роботи, які представляють **наукову цінність та новизну**, є з'ясування:

1. Кристалічної та електронної структури низки монокристалів халькогенідів $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$, $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$ та $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$;

2. Підходу щодо керованої зміни структурних та оптичних параметрів шляхом заміни халькогену S на Se в аніонній підрешітці матриці в складних халькогенідних стеклах;

3. Механізму випромінювання ербієвих центрів та природи гама-індукованих дефектів, які зумовлюють його зміну в халькогенідних стеклах, а також факту, що монокристали, опромінені гама-квантами, виявляють вищу радіаційну стійкість у порівнянні зі стеклами;

4. Впливу температури та дози опромінення іонізуючими квантами на структуру спектру люмінесценції домішкових іонів ербію, що дозволяє пропонувати досліджувані матеріали для використання як сенсорів температури та дози гама-опромінення.

Практичне значення результатів. Результати дисертації мають широке практичне використання. Зокрема, розробка автором технології синтезу халькогенідних монокристалів та склоподібних сплавів, що містять іони лантану як елементи матриці матеріалу вирішують проблему введення в халькогенідні матеріали цілого ряду люмінесцентних іонів лантанідів, що дозволить розробляти на основі цих стійких до впливу атмосфери і інших середовищ матеріалів люмінесцентні речовини різного призначення.

Встановлена у роботі висока чутливість спектру випромінювання домішкових іонів ербію до температури в інтервалі 77 - 200 К дозволяє з допомогою визначення відношення інтенсивностей смуг випромінювання використовувати досліджувані халькогеніди як безконтактні сенсори температури. На основі таких матеріалів можуть бути синтезовані наночастинки, які дозволитимуть проводити дистанційне вимірювання температури біологічних об'єктів на мікрорівні.

Виявлена апконверсійна здатність халькогенідів, що містять іони ербію може знайти використання у приладах візуалізації ближнього інфрачервоного випромінювання.

Поряд з цим дисертаційна робота містить окремі **недоліки**:

1. Автор аналізує вплив домішок на ширину забороненої зони досліджуваних матеріалів. Обговорення механізму даного впливу обмежується лише порівнянням іонних радіусів елементів матриці та домішкових іонів, які їх заміщують, розглядаючи вплив домішки на E_g через спотворення нею структури матеріалу. Не проаналізовано можливе підмішування домішкових рівнів в області вершини валентної зони та дна зони провідності. В той же час, при значних концентраціях домішок, які використовуються в роботі, домішкові стани можуть формувати не лише локальні рівні, але і домішкові зони, впливаючи на ширину забороненої зони.

2. В стеклах системи $AgGaSe_2 + GeS_2 \leftrightarrow AgGaS_2 + GeSe_2$ автор досліджує власне свічення, ідентифікуючи спостережувану смугу люмінесценції як рекомбінаційну за участю станів дефектів скла, розташованих поблизу середини забороненої зони. На мою думку для з'ясування природи випромінювання необхідно проаналізувати спектр збудження даної люмінесценції. Демонстрація того, що це випромінювання збуджується лише при енергіях більших за енергію краю фундаментального поглинання була би аргументом на користь того, що це власне, а не домішкове випромінювання.

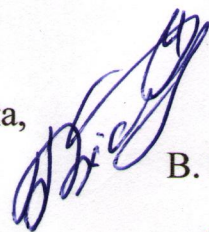
3. Значну цінність представляють дослідження впливу гама-опромінення на оптико-люмінесцентні властивості халькогенідних матеріалів. Обговорюються наслідки появи дефектів на люмінесцентні та нелінійнооптичні властивості. При цьому зовсім не приділено уваги механізмам виникнення дефектів при іонізуючому опроміненні. Не проаналізовано які енергії необхідні для дефектоутворення у даних матеріалах у порівнянні із шириною забороненої зони. Така інформація була б корисною для розуміння радіаційної стійкості матеріалів. Кроком в цьому напрямку могли би бути дослідження дефектоутворення при опроміненні квантами з енергією, що відповідає зона-зонним переходам, зокрема в області ультрафіолету.

Загальний висновок. Вказані недоліки не зменшують наукової та практичної цінності дисертаційної роботи Галяна В. В. в цілому. Автор в своїй дисертаційній роботі розв'язує важливу наукову проблему – з'ясування загальних фізичних закономірностей і механізмів випромінювання у складних халькогенідних монокристалах та склоподібних сплавах легуваних ербієм залежно від композиційної модифікації, дефектоутворення та впливу зовнішніх чинників.

Підсумком проведених в роботі досліджень є відпрацьована технологія отримання ряду халькогенідних кристалів та склоподібних сплавів на основі халькогенідів, що дозволяє створювати матеріали із заданими оптико-люмінесцентними властивостями. У результаті проведеного комплексу структурних та оптико-спектроскопічних досліджень автором з'ясовано області утворення кристалічних та склоподібних систем у залежності від їхнього хімічного складу та концентрацій домішок, запропоновано механізми збудження люмінесценції домішкових ербієвих центрів та з'ясовано особливості впливу температури та іонізуючого випромінювання на спектрально-кінетичні параметри їхньої люмінесценції. Отримані матеріали мають ряд можливих практичних застосувань, зокрема, як сенсори для безконтактного вимірювання температури, джерела випромінювання інфрачервоного діапазону для оптоволоконних засобів зв'язку, дозиметри гама-опромінення.

Дисертація Галяна Володимира Володимировича виконана на високому експериментальному та науковому рівні, є завершеним дослідженням і відповідає всім вимогам "Порядку присудження наукових ступенів", затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 р. № 567 (зі змінами) щодо дисертацій представлених на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук. Автореферат із достатньою повнотою відображає основні результати, зміст та висновки дисертації, а її автор, безумовно, заслуговує присудження йому наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент, професор кафедри експериментальної фізики Львівського національного університету імені Івана Франка, доктор фізико-математичних наук, доцент



В. В. Вістовський

Підпис Вістовського В.В. засвідчую
Вчений секретар Львівського національного університету імені Івана Франка, доцент



12.11.2020