

# 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

Добре відомо, що халькогенідні напівпровідники вдало поєднують такі властивості, як прозорість у видимій та в інфрачервоній ділянках спектру, низький рівень нерадіаційного гасіння випромінювальних переходів, здатність до висококонцентраційного розчинення рідкісноземельних металів (РЗМ), стійкість до вологи та агресивних середовищ тощо. Завдяки цим властивостям халькогеніди є ефективними матеріалами для виготовлення на їх основі пасивних та активних середовищ у лазерній техніці, безконтактних ІЧ-сенсорів, нелінійно-оптичних перетворювачів світла, біомедичних пристроїв та ін.

Незважаючи на значні успіхи у дослідженні оптичних властивостей халькогенідних напівпровідників і діелектриків, до цього часу не встановлено загальні фізичні закономірності та механізми випромінювання у кристалічних і скловидних оптичних середовищах легованих рідкоземельними елементами та, зокрема ербієм, зумовлених композиційною модифікацією, дефектоутворенням та впливом різних зовнішніх чинників. Для конструювання ефективних випромінювальних середовищ важливу роль відіграють фізичні моделі, що дають розуміння співвідношення компонентний склад – структура – властивості. Розрахунки у цих моделях ґрунтуються на емпіричних методах, основу яких складають експериментальні результати.

Враховуючи вищесказане, тема дисертаційної роботи Галяна Володимира Володимировича, яка присвячена комплексному дослідженню світловипромінюючих середовищ в аспекті аналізу структурно-композиційних, спектрально- та нелінійно-оптичних, люмінесцентних властивостей є **актуальною** як з фундаментальної, так і з прикладної точок зору.

Підтвердженням актуальності цього дослідження є його 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 і які наведені в авторефераті.

**Метою** дисертаційної роботи В.В. Галяна є встановлення загальних фізичних закономірностей і механізмів оптичного поглинання та випромінювання у складних халькогенідних монокристалах та склоподібних

сплавах легованих ербієм, зумовлених їх композиційною модифікацією, дефектоутворенням та впливом різних зовнішніх чинників.

### **Загальна оцінка роботи**

Дисертація Галана В.В. є завершеною роботою, яка містить нові, науково-обґрунтовані результати цілеспрямованих комплексних досліджень.

У **першому** розділі дисертації розглянуто оптичні властивості халькогенідних напівпровідників. Проаналізовано спектри оптичного поглинання склоподібних і кристалічних матриць різного компонентного складу у видимому та ІЧ діапазонах, а також виникнення смуг поглинання внаслідок введення в них контрольованих / неконтрольованих домішок. Аналіз літературних джерел засвідчив, що впливати на оптичні властивості халькогенідних стекол можна, змінюючи в межах області склоутворення компонентний склад зразків.

Розглянуто вплив дефектів (зокрема, радіаційно-індукованих) на структуру та фізичні властивості напівпровідників. Індуковані  $\gamma$ -променями дефекти можуть бути парамагнітними і проявлятися в ЕПР спектрах. Концентрація радіаційно індукованих парамагнітних дефектів залежить від складу халькогенідної матриці та дози опромінення. Проведений автором аналіз літературних джерел засвідчив, що незважаючи на значну кількість робіт присвячених дослідженню впливу  $\gamma$ -опромінення на оптичні та електричні властивості напівпровідників, надзвичай мало досліджень присвячено вивченню впливу радіації на фотолюмінісцентні (ФЛ) властивості халькогенідів.

У **другому** розділі дисертації описано технологію вирощування монокристалів і синтезу склоподібних сплавів, окреслено область склоутворення стекол, проведено рентгеноструктурні та морфологічні дослідження халькогенідних напівпровідників. Зокрема, для стекол системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$  за допомогою інтегральних перетворенням Фур'є з використанням кривих інтенсивностей розсіювання рентгенівського випромінювання розраховано функції радіального розподілу атомів у сплавах та середні міжатомні відстані.

Рентгеноструктурний аналіз показав, що кристали  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$  належать до гексагональної сингонії (просторова гр група  $P6_1$ ), а кристали  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  до орторомбічної сингонії. На основі спектрів РФС кристалів  $(\text{Ga}_{55}\text{In}_{45})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{54,59}\text{In}_{44,66}\text{Er}_{0,75})_2\text{S}_{300}$ ,  $(\text{Ga}_{70}\text{La}_{30})_2\text{S}_{300}$  та  $(\text{Ga}_{69,75}\text{La}_{29,75}\text{Er}_{0,5})_2\text{S}_{300}$  розраховано енергії зв'язку внутрішніх електронних рівнів, пов'язаних з Ga, In, La та S.

**Третій** розділ дисертації присвячено дослідженню впливу модифікуючих та легуючих домішок на оптичні властивості халькогенідів із урахуванням структурних трансформацій складних монокристалічних і склоподібних напівпровідників.

Виявлено, що заміна халькогену ( $S \rightarrow Se$ ) у склоподібних сплавах системи  $AgGaSe_2 + GeS_2 \rightleftharpoons AgGaS_2 + GeSe_2$  призводить до зміни структурних угруповань матриці скла і є ефективним методом впливу на величину енергії забороненої зони. Зміни оптичних властивостей стекол зумовлені структурними трансформаціями матриці. У склоподібних сплавах з великим вмістом сірки, матриця сформована з тетраедрів  $[GeS_4]$ , а при заміні сірки селеном формуються змішані структурні угруповання, що призводить до структурного розупорядкування.

Встановлено, що для монокристалів  $(Ga_{55}In_{45})_2S_{300}$ ,  $(Ga_{54,59}In_{44,66}Er_{0,75})_2S_{300}$  та  $(Ga_{70}La_{30})_2S_{300}$ ,  $(Ga_{69,75}La_{29,75}Er_{0,5})_2S_{300}$  характерні прямі оптичні переходи в області краю фундаментального поглинання. Легування монокристалів ербієм призводить до зменшення енергії забороненої зони. Дослідження спектрів оптичного поглинання халькогенідних напівпровідників, легованих ербієм, показали, що в області домішкового поглинання виникають вузькі смуги, які пов'язані з переходами в f-оболонці іонів  $Er^{3+}$ . Спектри пропускання в ІЧ діапазоні засвідчили високі значення оптичної прозорості монокристалів  $(Ga_{70}La_{30})_2S_{300}$  і  $(Ga_{69,75}La_{29,75}Er_{0,5})_2S_{300}$ . Отже, вони можуть бути використані в ролі пасивних та активних оптичних елементів у лазерній техніці, що працюють в середньому ІЧ діапазоні.

У **четвертому** розділі встановлено механізми збудження, випромінювальної / безвипромінювальної релаксації випромінюючих центрів та досліджено нелінійно-оптичні властивості халькогенідних склоподібних сплавів.

В стеклах перерізу  $Er_2S_3 - Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$  (0,27, 0,16 та 0,12 ат % Er) за кімнатної температури при збудженні спектрів ФЛ випромінюванням з  $\lambda = 980$  нм виявлено інтенсивні смуги антистоксової ФЛ з максимумами 520, 657 і 855 нм, які відповідають переходам в f-оболонці іонів  $Er^{3+}$ . Дослідження показали, що необхідно два фотони із довжиною хвилі 980 нм для випромінювання одного фотона  $I_{ФЛ}$ . Побудовано діаграму енергетичних рівнів в іонах ербію та випромінювальних переходів, яка розкриває механізм випромінювання при збудженні стекол перерізу  $Er_2S_3 - Ag_{0,05}Ga_{0,05}Ge_{0,95}S_2$  квантами світла з  $\lambda = 980$  нм.

Для системи  $Ga_2S_3 - La_2S_3 - Er_2S_3$  отримано порівняно велику концентрацію рідкісноземельних металів, що при варіюванні компонентного складу скляної матриці дозволило встановити вплив домішок на особливості спектрів випромінювання. Зокрема, для склоподібних сплавів проведено дослідження спектрів збудження та кінетики затухання ФЛ. Для цієї системи автором досліджено механізм виникнення збуджених станів в іонах  $Er^{3+}$ , випромінювальну / безвипромінювальну релаксацію та отримано інформацію про можливість збільшення інтенсивності смуг ФЛ.

**П'ятий** розділ дисертації присвячено встановленню закономірностей дефектоутворення та ФЛ властивостям халькогенідних напівпровідників за

різних температур, доз  $\gamma$ -опромінення та наступного низькотемпературного відпалу. В дисертації значну увагу приділено вивченню взаємного впливу механізмів релаксації іонів ербію та кросрелаксаційних процесів на зміну співвідношень інтенсивності ФЛ в різних температурних інтервалах. Такі дослідження дозволяють оптимізувати вибір компонентного складу для отримання ефективних люмінесцентних матеріалів та при конструюванні високоточних термічних сенсорів, принцип дії яких базується на чутливості ФЛ випромінювання до температурних змін.

Одним із найважливіших чинників впливу на ФЛ в халькогенідах, окрім температури, є  $\gamma$ -опромінення. Інтерес до вивчення впливу  $\gamma$ -опромінення на їх оптичні властивості, з одного боку обумовлений необхідністю створення чутливих безконтактних детекторів  $\gamma$ -променів, а з іншого – радіаційною стійкістю халькогенідних напівпровідників щодо цього впливу. Встановлено, що в  $\gamma$ -опроміненіх халькогенідних стеклах та монокристалах, зміна інтенсивності смуг ФЛ пов'язана з виникненням радіаційно-індукованих дефектів. Крім того, як свідчать дослідження антистоксової ФЛ, вони обумовлюють не тільки зменшення інтенсивності ФЛ, але й зміну механізму випромінювання. Виявлено стабілізуючу роль ербію в механізмі випромінювання  $\gamma$ -опроміненіх стекло.

Методом електронного парамагнітного резонансу (ЕПР) було встановлено, природу радіаційно-індукованих дефектів в халькогенідних стеклах. Встановлено, що при  $\gamma$ -опроміненні генеруються парамагнітні дефекти, концентрація яких залежить як від дози опромінення, так і від вмісту ербію в зразках. Наявність значної концентрації ербію в стеклах дещо пригнічує процес формування парамагнітних дефектів. Крім того, виявлено, що низькотемпературний (95-145°C) відпал  $\gamma$ -опроміненіх зразків призводить до значного (до 25 разів) зменшення кількості парамагнітних центрів та до зниження симетрії всередині парамагнітного центру.

Головні результати дисертаційного дослідження узагальнені у **висновках**, наведених в кінці роботи.

Серед найбільш **важливих** результатів варто виділити наступні.

1. Встановлено, що при збільшенні температури халькогенідних стекло, які леговані ербієм, зростає вплив фононної підсистеми матриць на інтенсивність ФЛ, внаслідок чого збільшується ймовірність енергетичного обміну між різними станами, що обумовлює зміну концентрації іонів ербію в різних збуджених станах. Показано, що інтенсивні смуги ФЛ 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. Показано, що концентрація радіаційно-індукованих дефектів в халькогенідних стеклах зі збільшенням дози  $\gamma$ -опромінення прогнозовано

зростає. На основі моделі енергетичних рівнів в іонах  $\text{Er}^{3+}$  встановлено механізм випромінювання та природу  $\gamma$ -індукованих дефектів, які обумовлюють зміну механізму випромінювання в халькогенідних стеклах.

Отримані результати в процесі виконання дисертаційної роботи мають і **важливе практичне значення**, зокрема необхідно виділити наступні:

1. Продемонстровано, що поступова заміна сірки на селен у склоподібних сплавах призводить до варіації основних структурних параметрів матриці, внаслідок чого можна плавно керувати значенням коефіцієнту поглинання та енергією забороненої зони сплавів. Показано, що концентраційні зміни в аніонній підрешітці стекл обумовлюють механізм впливу на прозорість та ширину забороненої зони халькогенідних склоподібних напівпровідників.

2. Встановлено залежність інтегральної інтенсивності ФЛ від температури для халькогенідних стекл і монокристалів у видимому та ближньому ІЧ діапазонах. Встановлена залежність інтенсивності ФЛ від зміни температури зразків свідчить про можливість застосування халькогенідних матеріалів, легованих ербієм, в певному температурному інтервалі в якості безконтактних оптичних термосенсорів.

**Достовірність** отриманих результатів забезпечувалася використанням сучасних експериментальних методів дослідження, відтворюваністю результатів, несуперечністю отриманих результатів, що відповідають сучасним уявленням науки в даній області і підтверджуються кореляцією з літературними джерелами.

Водночас слід звернути увагу на те, що в роботі наявні певні **недоліки**, зокрема:

1. Автор дисертаційного дослідження достатньо повно описав природу та механізми виникнення ФЛ, яка пов'язана із переходами всередині випромінюючих центрів  $\text{Er}^{3+}$ . В той же час слід відзначити, що в халькогенідних напівпровідниках досить часто проявляється рекомбінаційна ФЛ, про яку в дисертації щодо досліджених об'єктів не приділяється належної уваги. Не зрозуміло, чи була зареєстрована рекомбінаційна ФЛ у халькогенідних склоподібних сплавах або монокристалах? Які мотиви зосередження дисертантом на дослідженні головним чином випромінювання, що відбуваються всередині центрів  $\text{Er}^{3+}$  ?

2. В розділі 4 на стор 191, підсумовуючи параграф 4.1. «Фотолюмінесценція в стеклах системи  $\text{AgGaSe}_2 + \text{GeS}_2 \rightleftharpoons \text{AgGaS}_2 + \text{GeSe}_2$ », автор зазначив: «Зростання інтенсивності ФЛ в халькогенідних стеклах може відбуватись завдяки збільшенню вмісту ербію та зміни складу склоутворюючої матриці. Зауважимо, що збільшення вмісту ербію в склі може призводити до концентраційного гасіння ФЛ, а також до кристалізації матриці» Чи немає суперечності між цими реченнями, оскільки в першому вказано, що збільшення

вмісту ербію в халькогенідних стеклах призводить до зростання інтенсивності ФЛ, а в другому – до гасіння ФЛ?

3. Порівнюючи «Сpektри КРС сплаву  $\text{Ag}_{0,05}\text{Ga}_{0,05}\text{Ge}_{0,95}\text{S}_2$  (неопромінений та опромінений дозою 1000 Гр)» на рис. 5.37 та «Сpektри КРС склоподібного сплаву 0,12 ат.% Ер (неопромінений та опромінений дозою 1000 Гр)» на рис. 5.38 «Сpektри КРС склоподібного сплаву 0,27 ат.% Ер (неопромінений, опромінений дозою 1000 Гр, на рис. 5.39 опромінений та відпалений при 130 °C)», видно, що низькотемпературний відпал халькогенідних стеклок має більший вплив на їх КРС спектри, ніж  $\gamma$ -опромінення. Обидва зовнішні чинники впливають на локальну структуру стеклок і, відповідно, на їх властивості. Виникає питання, які структурні групи в склі найбільш чутливі до низькотемпературного відпалу, а які до  $\gamma$ -опромінення?

4. Існує певна незручність сприйняття матеріалу, де наводяться значення температури. Так, у тексті дисертаційної роботи автор у більшості випадків обрав представлення результатів, використовуючи значення температури у градусах Кельвіна (графічне представлення та чисельні значення). Разом з тим, у багатьох місцях використовується значення температури у градусах Цельсія (наприклад, рис. 1.8, рис. 5.39, рис. 5.41, рис. 5.45, рис. 29 в авторефераті).

5. У роботі зустрічаються англomовні позначення фізичних величин та їх розмірностей (наприклад, рис. 1.3-1.5, рис. 5.44 (PC), табл. 4.1 (табл. 2 в авторефераті), с. 275 (EPR))

6. У роботі присутні деякі стилістичні та орфографічні помилки, описки. Для прикладу: «Нецентросимметричність» с. 126, «закривається потужна смуга» с. 178, в табл. 4.3 (табл. 3 в авторефераті) час життя виражений в мікрометрах.

Наведені зауваження аж ніяк не зменшують наукову цінність виконаних досліджень та не впливають на загальне позитивне враження від дисертації В.В. Галяна і не ставлять під сумнів достовірність та обґрунтованість висновків, що виносяться на захист.

Основні результати опубліковані у високореєтингових фахових міжнародних та вітчизняних журналах та доповідалися на багатьох конференціях різного рівня.

Автореферат в повній мірі відображає матеріал, викладений в дисертації.

## **Висновок**

Дисертаційна робота В.В. Галяна «Випромінювання світла в халькогенідних монокристалах систем Ga–In(La)–S та склоподібних сплавах утворених бінарними халькогенідами  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$ ,  $\text{HgS}$ ,  $\text{Ga}(\text{La})_2\text{S}(\text{Se})_3$ ,  $\text{GeS}_2$  легованих 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** заслуговує на присудження йому ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

**Офіційний опонент:**

Завідувач лабораторією матеріалів  
оптоелектроніки та фотоніки  
Інституту проблем реєстрації  
інформації НАН України  
доктор фіз.-мат. наук, професор



**Рубіш Василь Михайлович**

Підпис В. М. Рубіша засвідчую:

**Учений секретар**

Інституту проблем реєстрації  
інформації НАН України,  
кандидат технічних наук



**Шанойло Семен Михайлович**