



Відгук
офіційного опонента на дисертаційну роботу
Дяченко Анни Олександрівни
«Фотоіндуковані явища в кристалах силікосиленітів, легованих
Al, Ga, Sn»,
подану на здобуття наукового ступеня кандидата
фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла

1. Актуальність теми дослідження.

Фізичні властивості кристалів в значній мірі визначаються наявністю в них домішкових атомів та власних структурних дефектів. Особливе місце займають домішки, що відповідають за появу локалізованих електронних станів у забороненій зоні, які суттєво впливають на оптичні, фотоелектричні та електрофізичні властивості кристалів.

Дослідження фізичних властивостей кристалів, легованих вищезгаданими домішками відкриває перспективи ширшої реалізації їхніх потенційних можливостей як перспективних матеріалів для застосування в оптоелектроніці, фотониці та оптоінформатиці. У даний час приділяється підвищена увага дослідженню домішкових центрів у фоторефрактивних кристалах. Серед них важливе місце займають кристали силенітів $Bi_{12}MO_{20}$ (де $M = Si, Ge, Ti$ та ін.), яким притаманне рідкісне поєднання багатьох фізично цікавих та практично корисних властивостей. Властивості силеніти чутливі до таких зовнішніх впливів як опромінення світлом видимого та УФ-діапазонів, температура, електричне поле тощо. Ці дії спричиняють, зокрема фото- й термоіндуковані явища (фото- та термохромні ефекти, фотолюмінесценцію, формування фото- та термоелектретних станів тощо). Про частину з них, а саме про фотохромний ефект та фотолюмінесценцію, йдеться мова у дисертації Дяченко А.О.

Зміст роботи відповідає Пріоритетному напрямку наукових досліджень згідно Постанови Кабінету Міністрів від 07.09.2011р., № 942: найважливіші фундаментальні проблеми фізико-математичних і технічних наук.

Із вищесказаного випливає, що **актуальність дисертаційної роботи Дяченко Анни Олександрівни**, яка присвячена комплексному експериментальному дослідженню домішкових центрів в кристалах силікосиленітів ($Bi_{12}SiO_{20}$), легованих іонами Al, Ga та Sn, встановленню їхньої ролі в прояві фотоіндукованих явищ, таких як фотохромний ефект та фотолюмінесценція не викликає жодних сумнівів.

2. Структура дисертації, основні наукові результати, їх новизна, ступінь обґрунтованості та достовірності.

Дисертація складається з переліку умовних позначень, вступу, 8 розділів, висновків, переліку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи складає 137 сторінок, у тому числі 110 сторінок основного тексту. Всього в дисертації 34 рисунка і 8 таблиць. Список використаних джерел складає 111 найменувань.

Відповідно вимогам до дисертацій у вступі обґрунтовано актуальність теми роботи, сформульовано мету та завдання досліджень, вказано об'єкт та предмет досліджень, відзначено новизну отриманих результатів та їх практичну значущість. Вступ містить інформацію про зв'язок дисертаційної роботи з науковими програмами та темами, які проводились на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара МОН України. Крім того, у вступі визначено особистий внесок здобувача, наведено інформацію про апробацію основних результатів роботи, публікації, структуру та обсяг дисертації.

Перший розділ присвячено огляду вітчизняної та зарубіжної літератури про хімічний склад та вирощування кристалів силенітів. Відзначені основні досягнення та проблеми сучасних технологій вирощування силенітів. Розглянуто фундаментальні фізичні властивості основних представників сімейства силенітів (кристалічну та зонну структуру, електрооптичний ефект, електропровідність) і властивості, які залежать від домішково-дефектного складу цих кристалів (оптичне поглинання, фотопровідність, фотолюмінесценція, фотохромний ефект). На основі аналізу літературних даних зроблено висновки про необхідність комплексних експериментальних досліджень структури локальних рівнів забороненої зони, ролі перерозподілу електронів за цими рівнями і процесів зміни зарядового стану домішок в фотоіндукованих явищах. Оскільки в дисертації досліджувались леговані кристали, тому у цьому розділі систематизовано інформацію про легування силенітів різними домішками. Показано, що на відміну від домішок перехідних металів, домішки Al, Ga, Sn залишаються мало дослідженими, що обумовило вибір теми дисертації. Визначено область практичного застосування силенітів, наведено приклади оптоелектронних пристроїв на основі цих кристалів.

Зазначу, що даний розділ викладено кваліфіковано, він є необхідним для постановки задач дисертації.

У **другому розділі** автор обґрунтовує вибір методів експериментальних досліджень. Описано принцип роботи вимірювальних комплексів абсорбційної та фотолюмінесцентної спектроскопії. Так, для реєстрації спектрів пропускання використовувалися спектрофотометри Specord M-40, Specord NIR 61,

Cary 5E, освітлювальні лампи (ртутно-гелієва та ксенонова) з інтерференційними світлофільтрами, блок регулювання температури та азотний кріостат. Фотолюмінесценція досліджувалась за допомогою обчислювального комплексу САМАС. Комплекс сполучений з персональним комп'ютером і складається з монохроматорів МДР-2 і МДР-12, фотоелектронного підсилювача ФЕУ-136 та ксенонової лампи. Пристрої мають високі технічні характеристики, що важливо для результатів досліджень.

Необхідно відзначити широкий діапазон проведених досліджень при варіюванні температури від 85 до 650 К, енергії квантів світла та режимів фотоактивації (квазістаціонарний та імпульсний).

Розкрита технологія вирощування чистих і легованих силікосиленітів, яка була розроблена на кафедрі фізики твердого тіла та оптоелектроніки Дніпровського національного університету імені Олеся Гончара. Описана методика приготування зразків для експериментальних досліджень. Також у розділі наведено оцінки похибок вимірювань і розрахунків, охарактеризовану надійну достовірність отриманих результатів.

Третій розділ дисертації присвячено дослідженням стаціонарного оптичного поглинання кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ga}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Sn}$.

Встановлено, що іони Al, Ga, Sn обумовлюють ефект просвітлення в силенітах. В роботі відмічається, що результати експерименту вказують на існування граничних концентрацій цих домішок, при яких ефект просвітлення зникає. Для пояснення отриманих результатів оцінені місця переважної локалізації Al, Ga, Sn у вузлах кристалічної решітки $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$. Розрахунки виконувались в межах теорії енергетичного ізоморфізму.

На основі експериментальних даних та результатів розрахунків робиться висновок, що ефект просвітлення, який спостерігається в кристалах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ga}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Sn}$ пов'язаний з тим, що іони Al^{3+} , Ga^{3+} , Si^{2+} заміщуючи Si^{4+} в кристалічній решітці $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, відіграють роль акцепторів і компенсують глибокі донорні центри, створені власними дефектами $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$.

У **четвертому розділі** представлено значну кількість експериментальних даних за результатами дослідження фотохромного ефекту в чистих та легованих Al, Ga, Sn кристалах силікосиленітів. Виявлено перерозподіл та послаблення інтенсивності фотохромного ефекту внаслідок легування. При застосуванні методу Глебовського в спектрах фотохромного ефекту, отриманих для легованих кристалів, спостерігаються нові смуги поглинання в ІЧ-діапазоні. При аналізі спектрів встановлено кореляцію між спектральним по-

ложенням цих смуг, величиною іонних радіусів та значеннями головного квантового числа для електронних оболонок іонів Al, Ga, Sn.

Дослідження функції збудження фотохромного ефекту від енергії квантів світла виявило особливу роль зеленого світла ($h\nu = 1,8 \div 2,1$ eV), яке обумовлює збудження або гасіння фотохромного ефекту в залежності від початкового стану кристалу. Для пояснення даної особливості використовується модель конфігураційних координат.

За результатами розділу робиться висновок, що особливості збудження і гасіння фотохромного ефекту обумовлені наявністю комплексних фотохромних центрів та внутрішньо центровими електронними переходами в них.

П'ятий розділ присвячено дослідженню процесів оптичного і термічного гасіння фотохромного ефекту в силікосиленітах, легованих алюмінієм. Знайдені спектри оптичного гасіння та функція, яка визначає зміну інтегрального фотоіндукованого поглинання, свідчать про реверсивність фотохромного ефекту. При термічному гасінні виявлено наявність термоіндукованого дефектоутворення. Встановлено, що механізми оптичного і термічного гасіння фотохромного ефекту відрізняються. Для пояснення результатів залучались данні з третього розділу, а також зонна модель.

Шостий розділ містить результати дослідження кінетики формування та релаксації фотохромного ефекту при імпульсному режимі його збудження в кристалах $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$. Фотохромний ефект збуджувався імпульсами УФ-та синього світла. Тривалість імпульсів складала $\Delta t = 2, 10$ і 20 с на початковому та наступних етапах збудження.

Нестійкість кінетики формування фотохромного ефекту проявляється у вигляді осциляцій, що демонструють загасаючий характер. Глибина і тривалість загасання осциляцій залежать від концентрації Al, енергії квантів фотоактивації та спектрального діапазону. Релаксаційні криві немонотонні, мають ділянки проходження через максимум та зміну знака коефіцієнта поглинання. Це вказує на відновлення фотохромних центрів і підтверджує результати п'ятого розділу. Осциляції фотоіндукованого поглинання пояснюються конкуренцією процесів утворення і руйнування фотохромних центрів $[\text{AlSi}_i\text{O}_4]^0$.

У **сьомому розділі** виконано дослідження спектрів випромінювання та збудження фотолюмінесценції чистих та легованих силікосиленітів за температур 4,2 та 85 К. При дослідженні спектрів збудження вимірювання були здійснені в УФ-області до 4 eV. Великий стоксівський зсув компонент спектрів збудження та випромінювання, свідчить про сильну електрон-фононну взаємодію, оцінену фактором Хуанга-Риса. Виділено вплив домішок Al, Ga, Sn на фотолюмінесценцію силікосиленітів.

Для обговорення результатів прийнято до уваги особливості формування енергетичної зонної структури, а також особливості оптичного поглинання і фотопровідності як чистих кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$, так і кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Ga}$, $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Sn}$. На основі аналізу зроблено висновок про наявність двох механізмів фотолюмінесценції (внутрішньо центрної та рекомбінаційної) в цих кристалах.

Восьмий розділ містить результати температурних досліджень оптичного поглинання чистих та легованих кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ у високотемпературному $\Delta T = 290 \div 650 \text{ K}$ та низькотемпературному $\Delta T = 85 \div 290 \text{ K}$ діапазонах.

Основні результати цього розділу полягають у встановленні східчато-спадаючих температурних залежностей смуг оптичного поглинання при $h\nu = 1,7$ та $2,6 \text{ eV}$. У припущенні, що сходинки обумовлені падінням концентрації центрів поглинання знайдені диференціальні залежності $d\Delta\alpha/dT$. Вони виявили максимуми, температурне положення яких дає уявлення про екстремальні температури, при яких швидкість зміни концентрації центрів поглинання максимальна. Ці температури близькі до температур проходження через максимуми кривих термостимульованого струму в силікосиленітах.

Автором запропоновано доповнити сукупність струмових методів термоактиваційної спектроскопії методом оптичної термоактиваційної спектроскопії, який дає можливість одночасного визначати термічну і оптичну енергії активації оптично активних дефектів.

Зазначу, що дисертаційна робота Дяченко А.О. є завершеною науковою працею. Отримані результати, характеризуються науковою новизною та практичною цінністю, що робить їх гідним вкладом у розв'язання такої фундаментальної проблеми фізики твердого тіла як встановлення кореляційних зв'язків типу «домішково-дефектний склад – фотоіндуковані явища».

Новизна отриманих результатів та висновки у роботі науково обґрунтовані. Вперше у світовій практиці проведено систематичне та різнобічне дослідження фотохромізму та фотолюмінесценції кристалів силікосиленітів ($\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$), легованих іонами неперехідних елементів Al, Ga та Sn й отримано ряд важливих наукових результатів, серед яких слід визначити наступні досягнення:

1. На основі всебічного дослідження стаціонарного та фотоіндукованого оптичного поглинання кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ розроблено основи цілеспрямованої модифікації цих властивостей силенітів шляхом легування іонами Al, Ga та Sn певної концентрації.

2. Визначено мікроструктуру (локалізацію у кристалічній ґратці, зарядовий стан) оптично активних домішкових центрів, що виникають в результаті

легування елементами неперехідних металів як в рівноважному, так і фотоіндукованому станах.

3. Виявлено ефект загасаючої осциляції інтенсивності смуг фотохромного ефекту під час імпульсного його збудження.

4. Обґрунтовано, із залученням даних з дослідження фотолюмінесценції, новий погляд на фоторефрактивні кристали силенітів як на кристали зі значною електрон-фононою взаємодією.

5. Встановлено зв'язок між особливостями температурних залежностей оптичного поглинання та термостимульованих струмів.

6. Безперечним досягненням дисертаційної роботи Дяченко А.О. є ефективність реалізації комплексного підходу до вирішення поставлених завдань та високий рівень рекомендацій щодо модифікації оптичних властивостей кристалів $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ і оптимального їх використання у розробці пристроїв функціональної електроніки.

Достовірність отриманих результатів і висновків визначається як використанням сучасної технології вирощування легованих кристалів оптичної якості, так і високим експериментальним рівнем їхніх досліджень та інтерпретацією одержаних результатів на основі сучасних уявлень про фізичні механізми та фотоіндуковані процеси, вивчення яких проведено в дисертації. Наукові результати, отримані Дяченко А.О., пройшли апробацію на 8 міжнародних конференціях та опубліковані у 5 статтях, які входять до наукометричної бази даних Scopus.

Особистий внесок автора складається у виконанні експериментальних досліджень, їх обробці та аналізі одержаних результатів, а також у написанні тез доповідей, наукових статей і дисертаційної роботи.

3. Зауваження та побажання.

1. У роботі є результати дослідження впливу різної концентрації домішок Al на фотохромний ефект кристалів силікосиленітів, але відсутні дані про вплив концентрації іонів Sn та Ga.

2. Рисунки 7.1 – 7.3 перевантажені дрібними деталями та містять багато експериментальних кривих.

3. Висновок про внутрішньоцентрову фотолюмінесценцію базується лише на збудженні фотолюмінесценції поблизу краю поглинання, але доцільно було б дослідити збудження фотолюмінесценції в інших ділянках спектру, зокрема у смугах фотохромного ефекту.

4. В дисертації досліджено температурну залежність оптичного поглинання у смугах 0,8 та 1,7 eV, але слід було б дослідити температурну залежність також у високоенергетичній області спектру.

5. В розділі 8 використовується термін «термічне руйнування дефектів», але немає пояснення про які дефекти іде мова.

Однак, зроблені зауваження не знижують позитивної оцінки роботи і, головним чином, висловлюють побажання і рекомендації для подальших досліджень.

Висновки щодо відповідності дисертаційної роботи встановленим вимогам.

Поставлені у роботі мета, задачі, основні наукові положення та висновки роботи, використані методи дослідження та аналіз результатів, відповідають паспорту спеціальності 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Одержані результати обґрунтовано з необхідною повнотою. На літературні джерела наведено належні посилання, бібліографія роботи має необхідну повноту. Стиль викладання матеріалу відповідає прийнятому у науковій літературі з фізики твердого тіла. Дисертаційна робота добре оформлена і проілюстрована.

Зміст автореферату відповідає основним положенням, наведеним у дисертаційній роботі.

Вважаю, що дисертаційна робота Дяченко Анни Олександрівни «Фотоіндуковані явища в кристалах силікосиленітів, легованих Al, Ga, Sn» силікосиленітів, легованих Al, Ga, Sn» відповідає вимогам «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженому Постановою Кабінету Міністрів України від 24 липня 2013 року № 569 зі змінами, затвердженими Постановами Кабінету Міністрів України № 656 від 19 серпня 2015 року та № 1159 від 30 грудня 2015 року, а її автор заслуговує на присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Завідувач кафедри фізики Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна,
доктор фізико-математичних наук, доцент



Е.П. Штапенко

Підпис Е.П. Штапенка засвідчую:
Вчений секретар Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В. Лазаряна,
кандидат технічних наук, доцент



Особистий підпис Т.О. Радкевич
засвідчую
Нач. загального відділу Дніпропетровського національного університету залізничного транспорту імені академіка В.Лазаряна

_____ 20__ р.