

## 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

На сьогодні дедалі більшого значення набувають дослідження, пов'язані з обробкою, записом зберіганням та передачею оптичної інформації. Проблемами вивчення фотофізичних процесів у функціонально активних матеріалах, зокрема фоторефрактивних кристалах сімейств перовскитів та силенітів займаються у ряді провідних країн світу.

Фоторефрактивні кристали сімейства силенітів із загальною формулою  $Vi_{12}MO_{20}$  (де  $M = Si, Ge, Ti, \dots$ ) характеризуються поєднанням різних важливих з практичної точки зору властивостей і на разі визнані одними з найбільш перспективних матеріалів для реверсивного запису оптичної інформації. Ці матеріали досить складні за кристалічною будовою і за основними характеристиками є вузловими між напівпровідниками та діелектриками. Вони чутливі до легування. У науковій літературі значну увагу приділено домішкам перехідних металів груп заліза та паладію. Вплив домішок неперехідних металів, наприклад таких, як Al та Ga, залишився малодослідженим, тоді як саме вони можуть допомогти виявити роль у фотоіндукованих явищах електронних переходів типу «домішковий рівень – дозволена енергетична зона (електропровідності або валентна)».

Особливістю силенітів є також їх висока реакція на зовнішні дії різного типу (опромінення світлом у різних діапазонах довжин хвиль, температура, електричне поле), які спричиняють, зокрема, фотохромний ефект, фотолюмінесценція тощо. У сучасних наукових публікаціях можна простежити підвищення інтересу до фотохромного ефекту та фотолюмінесценції, бо на них базується дія пристроїв обробки, запису та зберігання оптичної інформації у силенітах. Розкриття природи цих явищ, визначення причинно-наслідкових зв'язків типу «точковий дефект – явище (ефект)» у кристалах силенітів є складовою частиною загальної фундаментальної проблеми точкових дефектів у складних оксидах.

Зважаючи на сказане вище та враховуючи обмеженість експериментальних даних і теоретичних обґрунтувань у науковій літературі щодо означеного автором об'єкта та предмета досліджень, можна стверджувати про безперечну актуальність дисертаційної роботи.

### 2. Зміст роботи, ступень обґрунтованості наукових положень, висновків та рекомендацій.

Здобувачем виконана досить трудомістка експериментальна робота із залученням сучасних експериментальних методів досліджень та комп'ютерних технологій.

Дисертаційна робота складається зі вступу, 8 розділів, висновків, переліку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг роботи складає 137 сторінок,



у тому числі 110 сторінок основного тексту, 34 рисунків, 8 таблиць, список використаних джерел зі 111 найменувань.

**У вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, наукову новизну та практичну цінність одержаних результатів і особистий внесок здобувача.

**У першому розділі** виконано літературний огляд, у якому розглянуто фізичні властивості кристалів силенітів та приклади їх практичного використання в оптоелектроніці, динамічній голографії та інтегральній оптиці.

Відмічено, що труднощі теоретичних методів описання силенітів, на відміну від описання напівпровідників, пов'язані зі складною кристалічною структурою силенітів. Вказано на необхідність у зв'язку з цим експериментальних досліджень структури локальних рівнів забороненої зони, визначення ролі перерозподілу електронів за рівнями та зміни зарядового стану домішкових центрів у фотоіндукованих явищах. Сформульовано передумови необхідності досліджень впливу легування на фотоіндуковані явища.

**Другий розділ** містить опис технології вирощування за методом Чохральського чистих і легованих іонами алюмінію, галію та олова кристалів силіко-силенітів, опис поляризаційно-оптичного контролю якості отриманих кристалів та методики приготування зразків для досліджень. Тут же докладно представлено експериментальні методи абсорбційної і фотолюмінісцентної спектроскопії в певних енергетичних і температурних інтервалах. Зазначено використання для проведення експериментальних досліджень обладнання.

**У третьому розділі** представлено результати досліджень щодо впливу іонів алюмінію, галію та олова на стаціонарне оптичне поглинання BSO-кристалів. Показано, що наявність іонів Al і Ga приводить до зменшення ефекту поглинання у всьому діапазоні прозорості кристалів, тоді як олово послаблює поглинання лише поблизу фундаментального краю діапазону. Аналізуючи отримані дані стверджується, що отримане загальне, викликане іонами Al, Ga та Sn, явище просвітлення, обумовлено акцепторною роллю цих іонів при заміні іонів кремнію, коли вони компенсують створені власними дефектами кристалу глибокі донорні центри.

**Четвертий розділ** присвячено вивченню змін фотоіндукованого поглинання та фотохромного ефекту під впливом іонів Al, Ga та Sn. Показано, що наявність цих іонів приводить до істотного послаблення інтегрального фотохромного ефекту. Експериментально встановлено, що за характером спектрального розподілу спектри ФХЕ легованих кристалів відрізняються від спектрів чистих силікосиленітів; надано пояснення отриманого результату. За допомогою моделі конфігураційних координат пояснено наявність «граничного значення» енергії квантів при дослідженні функцій збудженого фотохромного ефекту від енергій квантів фотоактивації.

**У п'ятому розділі** для трактування результатів дослідження процесів оптичного та термічного гасіння ФХЕ використано зонну модель на прикладі кристалів BSO а алюмінієм, де іони алюмінію при заміні іонів кремнію, відіграють роль акцепторів. В рамках моделі показано, що просвітлення кристалів викликається частковою компенсацією цими акцепторами тих донорних центрів, що



створюються власними дефектами BSO. Такими дефектами можуть бути анти структурні іони вісмуту, які заміщують іони кремнію. Пояснення результатів за допомогою цієї моделі дозволило дійти висновку, що механізми оптичного і термічного просвітлення ФХЕ відрізняються.

**У шостому розділі** представлено матеріали досліджень особливості кінетики формування ФХЕ при імпульсному збудженні ультрафіолетовим та синім світлом на прикладі кристалів BSO з алюмінієм. Виявлено явища згасаючих осциляцій інтенсивності смуг спектру фотохромного ефекту при імпульсному його збудженні в кристалах  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Al}$ . Пояснення явищ надано у припущенні конкуренції процесів утворення та руйнування оптично індукованих комплексних центрів і спирається на літературні дані оптичного детектування парамагнітного резонансу, які показали, що в силенітах, легованих Al, під дією опромінення виникають діркові парамагнітні центри комплекси типу  $[\text{Al}_{\text{Si}}\text{O}_4]^0$ .

**У сьомому розділі** наведено результати досліджень спектрів збудження фотолюмінесценції та спектрів світіння як нелегованих, так і легованих домішками Al, Ga та Sn кристалів  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$ . Показано, що та фотолюмінесценція, яка збуджується внаслідок електронних переходів типу «валентна зона – зона провідності» є рекомбінаційною, а та, що збуджується в області домішкового поглинання, – внутрішньоцентровою.

Виконання досліджень при температурах рідкого гелію і рідкого азоту дозволило встановити електрон-фононну взаємодію та визначити силу такої взаємодії через константу Хуанга-Риса і відношення енергій оптичної та термічної активації оптично активних дефектів.

**Восьмий розділ** дисертації присвячено дослідженню впливу температури на оптичне поглинання. У ході температурних досліджень були знайдені сходинково-спадаючі температурні залежності стаціонарного поглинання та інтенсивності фотохромного ефекту. Встановлено кореляції між температурами сходинок у цих залежностях та температурами піків у температурних залежностях термостимульованих струмів. На цій підставі кореляції пояснені з єдиної точки зору, а саме процесами термоактивованого звільнення (заповнення) донорних (акцепторних) рівнів забороненої зони або розупорядкуванням оптично активних заряджених комплексних центрів.

**Загальні висновки** за результатами дисертаційної роботи відображають одержані автором результати, розкривають її наукову та практичну значимість.

**Серед основних наукових результатів, одержаних в роботі, слід відмітити наступні.**

1. Встановлено загальні та індивідуальні особливості впливу неперехідних металів з  $p$ -,  $s$ - зовнішніми електронними оболонками, а саме подібними  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^1$  ( $\text{Al}^{3+}$ ),  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^1$  ( $\text{Ga}^{3+}$ ) та дещо відмінною  $1s^2 2s^2 2p^2 3s^2 3p^6 3d^{10} 4s^2 4p^6 4d^{10} 5s^2 5p^2$  (Sn) електронними конфігураціями, на спектри стаціонарного та фотоіндукованого оптичного поглинання, а також на спектри фотохромного ефекту.

2. Виявлено специфічну роль опромінення легованих силенітів зеленим світлом з енергією квантів  $h\nu = 1,8 \div 2,2$  еВ. Використовуючи моделі конфігураційних координат та враховуючи, що електронні переходи відбуваються зі



значною електрон-фононою взаємодією, показано, що зелене світло збуджує фотохромний ефект, якщо кристал знаходиться у стаціонарному (не збудженому) стані, і викликає гасіння фотохромного ефекту, якщо кристал перебуває у збудженому стані.

3. У межах теорії енергетичного ізоморфізму визначено ймовірності заміщення іонами  $Al^{3+}$ ,  $Ga^{3+}$ ,  $Sn^{2+}$  і  $Sn^{4+}$  іонів  $Si^{4+}$  та  $Bi^{3+}$ , які підтверджують акцепторну роль іонів  $Al^{3+}$  і  $Ga^{3+}$  при переважному заміщенню ними іонів  $Si^{4+}$ , та вказують на неоднозначність локалізації іонів  $Sn^{2+}$  і  $Sn^{4+}$ .

4. Розвинуто уявлення про процеси оптичного і термічного гасіння фотохромного ефекту у легованих силікосиленітах.

5. Виявлено та пояснено явище загасаючих осциляцій інтенсивності смуг спектру фотохромного ефекту при імпульсному його збудженні в кристалах  $Bi_{12}SiO_{20}:Al$ .

### **3. Достовірність наукових положень, висновків та рекомендацій.**

Достовірність експериментальних результатів визначається використанням сучасних методів вимірювань, сучасної апаратури, спряженої з мікро-ЕОМ для автоматизації вимірювань, використанню комп'ютерних методів обробки експериментальних даних. Дослідження проведені на нелегованих та легованих кристалах, вирощених в однакових і оптимальних технологічних умовах. Це дозволило одержати кристали високої оптичної якості з однаковим вмістом неконтрольованої домішки.

Наведені в дисертаційній роботі результати узгоджуються з існуючими положеннями фізики твердого тіла та літературними даними.

### **4. Повнота відображення в опублікованих роботах наукових положень, висновків та результатів.**

Основні результати дисертаційної роботи, сформульовані в ній висновки, висвітлені у 5 статтях у провідних фахових виданнях України та інших країн (всі входять до наукометричної бази даних Scopus) та 8 тезах доповідей міжнародним конференціям. Публікації відтворюють основний зміст дисертації, об'єм і характер досліджень.

### **5. Рекомендації по використанню результатів дисертації.**

Одержані результати можна рекомендувати до використання організаціям та установам, які займаються розробкою та удосконаленням пристроїв оптичної обробки інформації (оптична модуляція світла у широкому спектральному діапазоні, просторово-часова модуляція світла у реальному часі, голографічна інтерферометрія, динамічна голографія, пристрої для керування лазерним випромінюванням, оптичні хвилеводи тощо), а також іншими пристроями функціональної електроніки.

Запропоновані методи, моделі та одержані розрахунки можуть бути використані для подальших досліджень функціонально активних кристалів, зокрема й кристалів типу силенітів. Так, метод аналізу температурних залежностей до-



мішкового оптичного поглинання можна використовувати для визначення термічної й оптичної енергій активації оптично активних домішкових центрів

Результати досліджень можуть також бути впровадженими в навчальний процес підготовки аспірантів і магістрів за спеціальністю “Фізика та астрономія” у Дніпровському національному університеті імені Олеся Гончара, та в інших вишах, де поглиблено вивчаються курси оптоелектроніки.

### **6. Зауваження до змісту та тексту дисертації та автореферату.**

Незважаючи на сукупність оригінальних і важливих результатів у опонента є ряд зауважень і побажань.

1. В роботі відзначено, що легування кристалів  $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}$  іонами Al, Ga та Sn приводить до деяких змін ширини забороненої зони  $\Delta E_g$ , але не пояснено, яким є механізм впливу домішкових іонів на даний фундаментальний параметр кристалу.
2. Вимагає детальнішого обґрунтування модель конфігураційних координат для легованих кристалів силікосиленітів. Необхідно було б також більш точно визначити суть метастабільних станів.
3. В роботі використовується термін «міра компенсації», який є якісною характеристикою. Для узагальнення впливу ступеня компенсації донорів акцепторами, утвореними різними іонами, краще було б ввести єдину кількісну характеристику.
4. Цікаво було б порівняти результати з кінетики імпульсного збудження фотохромного ефекту на нелегованих кристалах силікосиленітів та легованих алюмінієм, хоча це зауваження можна розцінювати як побажання для подальших досліджень.
5. Надто стислим є описання результатів, наведених на рис. 5.1 та 5.3 щодо термічного та оптичного гасіння фотохромного ефекту, з якого не випливають відомості про те, чи є різниця у протіканні цих процесів у кристалах з різними домішками.
6. Ряд рисунків перевантажено дрібними деталями або великою кількістю експериментальних кривих, наприклад, на рис. 7.1.
7. Для даної роботи, яка містить 111 сторінок тексту, кількість розділів є зовнішньою. Доцільно було деякі з них об'єднати, наприклад розділи IV та V.

### **Висновок**

Приведені зауваження, зважаючи на кваліфікаційний характер роботи, не зменшують у цілому високої оцінки дисертаційної роботи, яка є завершеним науковим дослідженням і яка містить результати, важливі для фізики твердого тіла. Вирішені в дисертації наукові задачі, обсяг достовірного експериментального матеріалу, рівень інтерпретації результатів, обґрунтованість наукових положень та практичних рекомендацій відповідають вимогам, які ставлять до кандидатських дисертацій. Матеріали дисертації досить повно відображені у провідних фахових наукових журналах, обговорювались на конференціях високого рангу та відомі спеціалістам. Автореферат адекватно відображає зміст дисерта-

ції і наукових праць, зазначених у посиланнях. Матеріали рецензованої дисертаційної роботи є новими й оригінальними.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна робота Дяченко Анни Олександрівни «Фотоіндуковані явища в кристалах силікосиленітів, легованих Al, Ga, Sn» силікосиленітів, легованих Al, Ga, Sn» відповідає вимога «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.

Офіційний опонент  
завідувач кафедри фізики металів  
Запорізького національного університету МОН України,  
доктор фізико-математичних наук,  
професор

В.В. Гіржон

Підпис В.В. Гіржона підтверджую  
Вчений секретар Запорізького  
національного університету



В.П. Снежко