ВІДГУК

ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА

про дисертаційну роботу Ю.Г. Казарінова «Вплив структурних дефектів і домішок на оптичні і люмінесцентні властивості кристалів магній алюмінієвої шпінелі», яка подана на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Актуальність теми

Магній алюмінієва шпінель – матеріал, який дуже широко використовується у металургії, радіотехніці, хімічному виробництві, ядерній енергетиці, та інших галузях науки і техніки. Це - оптичні елементи, джерела світла, вікна хімічних реакторів, ілюмінатори космічних кораблів, ІЧ-датчики, сенсори, мембрани, каталізатори, вогнетривкі вироби для ізоляції радіоактивних відходів. Широко використовується оксидна кераміка з $MgAl_2O_4$. Широкому застосуванню цієї сполуки сприяє поєднування високих значень температури плавлення, механічної міцності, термічної та радіаційної стійкості і оптичної прозорості в широкому інтервалі частот.

Добре відомо, що фізичні властивості твердих тіл, в тому числі оптичні та електронні, в значній мірі визначаються асортиментом і кількістю дефектів кристалічної ґратки і можливість покращення тих чи інших характеристик матеріалу пов'язана із керуванням власними дефектами та/або із легуванням. Це привертає увагу до детального вивчення дефектної структури кристалів.

Специфічною особливістю дефектної структури $MgAl_2O_4$ є наявність антиструктурних дефектів кількість яких (коефіцієнт оберненості) у кристалічній ґратці цієї сполуки залежить від таких факторів, як температура, опромінення та інші. Не дивлячись на те, що є ряд досліджень по вивченню впливу цих факторів на ступінь оберненості шпінелі $MgAl_2O_4$, дослідження, в яких розглядалася взаємодія анти структурних дефектів із іншими точковими дефектами, наприклад, радіаційними і домішковими, практично відсутні і звичайно різні дефекти розглядаються як не взаємодіючі. Практично відсутні і роботи по вивченню впливу антиструктурних дефектів на оптичні та люмінесцентні властивості, дані про залежність параметрів оптично активних центрів від нестехіометрії. В більшості робіт метод оптичної спектроскопії

використовувався для дослідження впливу іонізуючого випромінювання на аніонні та катіонні вакансії в кристалах шпінелі стехіометричного складу. Практично відсутні роботи по вивченню впливу на дефектну підсистему домішкових центрів, відхилення від стехіометрії та значень коефіцієнта оберненості.

Все сказане свідчить про те, що тема дисертаційної роботи Ю.Г. Казарінова, яка присвячена визначенню впливу структурних дефектів і домішок на оптичні та люмінесцентні властивості шпінелі $MgAl_2O_4$, актуальна як з наукової, так і з практичної точок зору.

Актуальність дисертаційної роботи Ю.Г. Казарінова підтверджується і тим, що ця робота виконувалася згідно до планів науково-дослідних робіт у межах чотирьох держбюджетних тем кафедри прикладної фізики та фізики плазми Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна та двох міжнародних грантів, у яких дисертант був виконавцем.

Дисертаційна робота складається із вступу, п'яти розділів основного тексту, висновків і списку використаних джерел. Розділи детально структуровані, у завершенні кожного розділу містяться висновки. Матеріали дисертації викладено логічно і послідовно. Рукопис складає 133 сторінки, на яких крім основного тексту розміщено 41 рисунок і список використаних літературних джерел (145 посилань).

У першому розділі наведено літературні відомості про структуру стехіометричної та нестехіометричної, нелегованої та легованої шпінелі $MgAl_2O_4$. Розглянуто типи можливих найбільш імовірних структурних дефектів у цій сполуці (антиструктурні дефекти та катіонні вакансії). Дано огляд літературних даних про дослідження різними методами (перш за все – оптичними) ростових і радіаційних точкових дефектів у кристалах шпінелі, а також при додаванні домішок. На основі аналізу літературних джерел дисертант приходить до висновку, що в опублікованих роботах звичайно досліджується поведінка одного типу дефектів при різного типу зовнішніх впливах і що результати, які наводять різні автори, нерідко є суперечливими. Автор підкреслює, що практично відсутні роботи про взаємодію антиструктурних дефектів з іншими типами дефектів і про вплив цих дефектів

на оптичні властивості шпінелі, формування яких, безумовно, залежить від типу і концентрації структурних дефектів. На основі проведеного аналізу літературних джерел дисертант визначає питання, які ще не знайшли вирішення на початок дисертаційної роботи, і формулює мету роботи – встановлення впливу власних і домішкових дефектів на формування оптичних та люмінесцентних властивостей кристалів шпінелі.

У другому розділі описано методи виготовлення шпінелі (вирощування монокристалів, одержання кераміки) та експериментального дослідження точкових дефектів шляхом вимірювання оптичних властивостей. Для вирішення поставлених в роботі завдань дисертантом було використано сучасні оптичні методи – спектроскопія оптичного поглинання, фото- і рентгенолюмінесценція, які взаємно доповнювали один одного, давали можливість визначати концентрації і тип дефектів, закономірності їх взаємодії та фіксувати зміни, що мали місце при введенні домішки або при опроміненні нейтронами. Було обґрунтовано вибір методів дослідження. Для встановлення механізмів переносу носіїв заряду між центрами люмінесценції було проведено дослідження стаціонарних температурних залежностей інтенсивності та кінетичних характеристик окремих смуг люмінесценції при рентгенівському збудженні. Застосування ступеневого відпалу після УФ та рентгенівського опромінення дало можливість виділити і ідентифікувати смуги різних оптично активних центрів у спектрах поглинання. Було використано також метод реакторного опромінення, що давало можливість порівняти особливості власних і радіаційних дефектів.

У третьому розділі наведено результати дослідження кінетичних та температурних залежностей спектрів поглинання оптично активних центрів на власних дефектах та спектрів люмінесценції при рентгенівському збудженні в стехіометричних та нестехіометричних кристалах шпінелі, вирощених різними методами, а також кераміки стехіометричного складу.

У четвертому розділі описано результати експериментальних досліджень впливу домішки марганцю на оптично активні і оптично неактивні центри з точки зору зміни концентрації та просторового розподілу дефектів у кристалах шпінелі.

У п'ятому розділі описано результати дослідження впливу нейтронного опромінення на електронну структуру дефектів.

Наукова новизна

В дисертаційній роботі на сучасному науковому рівні проведено дослідження впливу стехіометрії монокристалів магній алюмінієвої шпінелі, домішок, методів вирощування, нейтронного опромінення на оптичні та люмінесцентні властивості кристалів шпінелі, які в значній мірі визначаються структурними дефектами.

Найбільш вагомі результати включають в себе:

1. У спектрах оптичного поглинання після УФ та рентгенівського опромінення стехіометричних та нестехіометричних кристалів магній алюмінієвої шпінелі виявлено дві смуги поглинання, наявність яких пов'язується із існуванням діркової та електронної компонент антиструктурних дефектів. Встановлено, що положення діркової компоненти не залежить від ступеня відхилу від стехіометрії, а положення електронної компоненти – залежить. Це дає можливість визначати в кристалах шпінелі як ступінь відхилу від стехіометрії, так і співвідношення концентрацій дефектів різного типу оптичними методами. У спектрах оптичного поглинання нестехіометричних кристалів спостережено дві смуги поглинання, які дисертант пов'язує із утворенням аніонних вакансій і появою оптично активних F-центрів.
2. Показано, що зміна технології (термічних параметрів) виготовлення стехіометричних монокристалів та кераміки шпінелі призводить до зміни як концентрації, так і параметрів структурних дефектів.
3. Запропоновано модель кінетики люмінесценції в діелектриках при рентгенівському збудженні, яка враховує залежність кінетики від тривалості збудження та взаємодію елементарних збуджених областей, що є необхідною умовою для рекомбінаційної УФ люмінесценції. Застосування цієї моделі дає можливість визначати тривалість існування іонізованого стану центрів люмінесценції як на антиструктурних дефектах, так і на іонах домішок.
4. Спектрально-люмінесцентними методами показано, що введення домішки магнію до 0.1 мас.% у кристали шпінелі призводить до зростання концентрації антиструктурних дефектів та зменшенні концентрації дефектів по

Шотткі. При цьому формується комплекс з іону домішки в тетраедричних позиціях та пари антиструктурних дефектів. Частина іонів Mn^{+2} локалізується в октаедричних позиціях при одночасному створенні аніонних вакансій. Показано, що концентрація антиструктурних дефектів зростає також під дією опромінення нейтронами.

5. Проведено порівняння температур руйнування оптично активних центрів на антиструктурних дефектах та аніонних вакансіях для ростових і радіаційно створених дефектів. Показано, що ці температури не відрізняються для антиструктурних дефектів і відрізняються для аніонних вакансій, хоча в обох випадках форми та положення смуг поглинання співпадають.

Достовірність наукових результатів, обґрунтованість наукових положень, висновків і рекомендацій одержаних в роботі, базується на використанні арсеналу сучасних оптичних та люмінесцентних методів дослідження для досягнення основних цілей роботи, на всебічному і детальному аналізі експериментальних результатів, на узгодженні між собою даних, які одержані в роботі різними методами, відповідності теоретичних і експериментальних даних, а також кореляції ряду результатів із вже відомими літературними даними.

Наукове і практичне значення результатів роботи і рекомендації щодо їх використання.

Результати, одержані в дисертації, цікаві не тільки з фундаментальної, але і з практичної точки зору. Так, встановлення впливу технології виготовлення шпінелі стехіометричного складу на глибину діркової пастки на антиструктурних дефектах дає можливість керувати дефектною структурою і люмінесцентними властивостями шляхом зміни технологічних параметрів.

Безумовне практичне значення має розроблена дисертантом методика визначення кінетичних параметрів люмінесценції при рентгенівському збудженні шляхом одночасного аналізу кривих розгортання та згасання смуг люмінесценції.

Показано, що невелика термічна стабільність радіаційних дефектів і оптично активних центрів дозволяє використовувати кристали і кераміку шпінелі в оптичних пристроях, що працюють в умовах радіації. Підбираючи

метод одержання і належну температуру кристалів, можна усунути як погіршення прозорості, так і люмінесценцію в необхідному спектральному діапазоні.

Оформлення роботи відповідає встановленим вимогам до дисертацій. Матеріали дисертації повністю викладено у 6 наукових працях в міжнародних та вітчизняних фахових журналах, 2 статтях у збірниках наукових праць та доведено до відома наукової спільноти в якості доповідей на міжнародних конференціях. Основні положення дисертації відповідають змісту автореферату.

Природно, що **дисертаційна робота не вільна від деяких недоліків**. До їх числа можна віднести такі:

1. У розділі 3 (стор. 58-59, таблиця 3) дисертант пов'язує смуги наведеного оптичного поглинання при 4.15 та 4.46 еВ, що спостерігаються після УФ-опромінення для стехіометричних і нестехіометричних кристалів з оптично активними електронними центрами на антиструктурних дефектах, виходячи тільки з того, що як і для електронних F та F^+ центрів енергії максимумів зростають для нестехіометричних кристалів у порівнянні із стехіометричними. Здається, що такий висновок потребує більшого обґрунтування.
2. Наводячи на рис. 3.3 і 3.4 різницеві спектри поглинання стехіометричних та нестехіометричних кристалів шпінелі після рентгенівського та УФ опромінення до і після ступеневого відпалу автор ніяк не коментує вплив температури відпалу на дефектну структуру, не говорить про зміни в спектрах при підвищенні температури відпалу і тому не зовсім зрозуміло, як саме застосування ступеневого відпалу дає можливість виділити та ідентифікувати смуги різних оптично активних центрів.
3. Розділ 3, стор. 58-59. Не зрозуміло, чому положення максимумів смуг електронних F - центрів зсуваються на 0.3 еВ у бік більших енергій фотонів для нестехіометричних кристалів у порівнянні із стехіометричними, а діркових V-центрів – не зсуваються. Автор пов'язує це з відмінністю параметрів ґратки, але цей фактор повинен бути в обох випадках.
4. В табл. 2.1 не наведено дані для нестехіометричного зразка шпінелі з n=2.2, а також не вказані концентрації Fe і Cr для зразків, одержаних методом

Чохральского. Для зразків, легованих марганцем, вказується концентрація Мп у шихті, яка може відрізнятися від концентрації у кристалах. Не зрозуміло, чи визначалася концентрація Мп у вирощених кристалах, на яких проводилися оптичні вимірювання. Крім того, нічого не говориться про те, яка розчинність Мп у шпінелі і де локалізуються атоми Мп у кристалічній гратці. І тому не ясно, чому параметр елементарної гратки не змінюється до 0.04 мас. % Mn, а потім різко зменшується при 0.1 мас.% Mn.

5. Як слідує із табл. 2.1, зразок стехіометричної шпінелі містить 0.07 мас.% Fe, тобто фактично цей зразок є легованим і з цих позицій треба розглядати результати оптичних і люмінесцентних вимірювань. Але при аналізі експериментальних даних це не враховується.

6. Згідно з фазовою діаграмою системи $MgO-Al_2O_3$, при температурах нижче ~ 1500 С у зразках треба чекати виділення корунда у вигляді окремої фази. Аналогічні ефекти можна чекати при відпалі, УФ, рентгенівському та нейтронному опроміненні. При виділенні другої фази склад основної фази буде змінюватися і, відповідно, буде змінюватися дефектна структура. Але у дисертаційній роботі нічого про це не говориться.

Деякі термінологічні та методичні зауваження, технічні та стилістичні помилки:

- На стор. 12 автореферату на рис. 4 по вісі *y* надпис зроблено на російській мові, а по вісі *x* - на українській.
- Температура наводиться то в градусах по Цельсію, то в градусах по Кельвіну. Так, на стор. 44 одночасно зустрічаються і по Цельсію, і по Кельвіну.
- Зустрічаються повтори. Наприклад, на стор. 44 і 101, 56 і 43 та інші.
- Розд. 3. В підпису до рис. 3.7 замість 1, 2, 3 - треба писати а, б, в.
- Розд. 3. Висновки п. 2. Невірно вказано положення F–центру: замість 5.44 еВ треба 5.63 еВ (див. табл. 3.1).

Однак відзначені недоліки не знижують актуальності, достовірності і оригінальності одержаних в дисертаційній роботі результатів, їх практичного значення, не ставлять під сумнів достовірність і обґрунтованість основних положень, що виносяться на захист.

В цілому, дисертаційна робота Ю.Г. Казарінова являє собою цілеспрямоване і завершене в цілому наукове дослідження, в якому вирішена актуальна наукова задача – встановлено вплив типу, концентрації та просторового розподілу структурних дефектів та домішок на оптичні і люмінесцентні властивості кристалів магній алюмінієвої шпінелі. Робота виконана на сучасному рівні і представляє інтерес як в науковому, так і в практичному відношенні. За своїм спрямуванням, використаними методами досліджень і отриманим результатам, це є робота з фізико-математичних наук, що повністю відповідає спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

На підставі вищевикладеного вважаю, що дисертаційна Ю.Г. Казарінова «Вплив структурних дефектів і домішок на оптичні і люмінесцентні властивості кристалів магній алюмінієвої шпінелі», за рівнем, актуальністю, новизною, об'ємом відповідає вимогам ДАК України щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Офіційний опонент,
доктор фізико-математичних наук,
професор кафедри теоретичної та
експериментальної фізики
Національного технічного університету
"Харківський політехнічний інститут"
МОН України

О.І. Рогачова

Підпис проф. Рогачової О.І. завіряю

проф. Г.С. Хрипунов