

ВІДЗИВ
ОФІЦІЙНОГО ОПОНЕНТА
на дисертаційну роботу
Петрецького Степана Віталійовича
«НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ
ШИРОКОЗОННИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ ПРИ ЗМІНІ
ЛОКАЛЬНОЇ КООРДИНАЦІЇ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ВИСОКОЗВ'ЯЗНИХ
ПЛІВОК ДЛЯ ПРОМЕНЕВОЇ ОПТИКИ»,
представлену до захисту на здобуття наукового ступеня
кандидата фізико-математичних наук
за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків
10 – Природничі науки

Завдяки високій прозорості в широкій інфрачервоній (ІЧ) області спектра халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН) стали розглядатися як потенційні оптичні матеріали для створення променевостійких вивідних вікон потужних газових лазерів ІЧ-діапазону. Однак, утворення теплових лінз при лазерному опроміненні ХСН обмежувало їх використання у вигляді об'ємних стекол у силовій оптиці. Відомо, що створення вивідних вікон для газових ІЧ-лазерів було реалізовано шляхом використання високочистих лужно-галоїдних кристалів. Захист від гідратації поверхні NaCl був здійснений променевостійкими плівками на основі ХСН. Товщина захисного покриття допускала ефективний відвід тепла в підкладинку. В моделі імпульсного теплового пробою теплова хвиля відводиться на глибину $d = (k\tau)^{1/2}$, де k – коефіцієнт теплопровідності, а τ – тривалість імпульсу. На початковому етапі досліджень в 70-х роках минулого століття при пошуку композицій ХСН з високою теплопровідністю для силової оптики була встановлена лінійна залежність теплопровідності від швидкості ультразвуку (v). Пізніше пружні модулі (ρv^2) в залежності від середнього координаційного числа (z) були покладені в основу моделі Філіпса-Торпа. В цій моделі при $z = 2,4$ передбачено перехід від одномірної (1D) до 2D-структури, а з зростанням z прогнозувся ріст до 3D зв'язної матриці структури стекол. В 1D ($z = 2$) пружно-м'якій системі повинні існува-

ти «гнучкі» коливні моди, які проявляються в низькочастотній (НЧ) області коливного спектра. Частка таких НЧ мод повинна зменшуватися у спектрі з ростом z . В шкалі енергій низькоенергетичний надлишок над тепловими коливаннями в моделі Дебая, так званий «бозонний пік», був виявлений у вигляді особливостей температурної поведінки теплових властивостей стекол і низькочастотного максимуму в їх коливних спектрах. В області криогенних температур хід теплоємності і коефіцієнта теплопровідності $k(T)$ у стеклах виявився відмінним від класичних температурних залежностей цих параметрів у кристалічних аналогах. Виявлені вперше в оксидних стеклах аномалії теплоємності і теплопровідності стали вважати універсальними. На залежності $k(T)$ це є три особливі ділянки: низькотемпературна область ($T < 1$ К), де коефіцієнт $k \sim T^2$, та області «плато», де теплопровідність в бінарному склі приблизно постійна. Над «плато» теплопровідність у стеклах монотонно зростає, як правило, лінійно. Однак, у потрійних халькогенідних стеклах з переважно тетраедричними структурними одиницями (с.о) в області «плато» виявлена залежність, відмінна від універсальної і названа болгарськими дослідниками «від'ємною «N-подібною» поведінкою $k(T)$. Вибрана дисертантом потрійна склоподібна система Ge-As-S має область склоутворення і допускає неперервну зміну оптичних параметрів і пружних модулів при переході від потрійної до четверної локальної координації германію і миш'яку по сірці відповідно, що є важливо при вивченні особливостей залежності $k(T)$, пошуку складів з високою теплопровідністю і ув'язаною матрицею структури. Для досліджень і побудови концентраційних (координаційних, z) залежностей теплопровідності в широкозонних ХСН при зміні складу і структури ближнього порядку найбільш доступним і достатнім може вважатися інтервал від 2,5 до 100 К. Знаходження рівня теплопровідності за фіксованої температури 100 К у поєднанні з вивченням закономірностей зміни ступеня зв'язності стекол від z при 2D–3D переходах має наукове значення для перевірки положень структурних моделей та досліджень особливостей переносу тепла в складних ХСН з різним типом с.о. На основі таких досліджень виникає можливість вибору нових складів променевостійких

оптичних середовищ у вигляді об'ємних стекол і плівок на їх основі. Для відтворюваності властивостей плівок на основі високозв'язних стекол з високою теплопровідністю, технологічність одержання, склад і локальна координація атомів на поверхні плівок і розподіл елементів за товщиною повинні бути охарактеризовані і найбільш сучасними методами є синхротронної і рентгенофотоелектронної спектроскопії та вторинної йонної мас-спектрометрії. Такі відомості про властивості плівок необхідні не тільки для класичних застосувань в якості оптичних покриттів, але й для тонкоплівкових елементів сучасної халькогенідної фотоніки, променевої і нелінійної оптики.

Робота виконана протягом 2012 – 2017 рр. у рамках ряду науково-дослідних тем, що виконувались на кафедрі твердотільної електроніки з інформаційної безпеки та Науково-дослідному інституті фізики і хімії твердого тіла ДВНЗ МОН України «Ужгородський національний університет».

До **найвагоміших наукових результатів роботи** слід віднести наступні:

- З контрольованою швидкістю охолодження і нагріву здійснено цикл вимірювань температурної залежності теплопровідності $k(T)$ в областях «плато» і понад «плато» склоподібного $c\text{-As}_2\text{S}_3$ і $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ та з контрольованою швидкістю охолодження понад «плато» у стеклах систем As-S , $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, Ge-S .

- У температурній області від 11 до 60 К у процесі нагрівання $c\text{-As}_2\text{S}_3$ із швидкістю $v_2 = 6,9 \times 10^{-3}$ К/с після охолодження з $v_1 = 6,4 \times 10^{-3}$ К/с встановлено відмінності ходу $k(T)$ і виявлено явище гістерезису теплопровідності.

- Доведено, що структурна природа так званої групи атомів у моделі резонансного розсіювання фононів на квазілокальних коливаннях (0,31 – 0,92 меВ) (Karpov VG, Parshin DA. On the thermal conductivity of glasses at temperatures below the Debye temperature, Zh. Eksp. Teor. Fiz. (Russia). 1985;88: 2212–2227), що описує поведінку $k(T)$ в області «плато» від 3,6 до 10,7 К для $c\text{-As}_2\text{S}_3$ зв'язана з основним структурним мотивом скла 12-членними кільцями As_6S_{12} , що точково зв'язані з основною жорсткою матрицею структури скла і таких, що утворюють «пом'якшену область» ("softened region").

- Встановлено, що при вимірюваннях теплопровідності $c\text{-Ge}_2\text{S}_3$ з різними швидкостями охолодження та нагрівання: $v_1 = 0,5$ К/хв та $v_2 = 0,2$ К/хв гісте-

резис залежності $k(T)$ залежить від швидкості нагрівання і зникає при $v_2 = 0,2$ К/хв. Теплопровідність $k(T)$ при охолодженні є однаковою як за формою, так і за абсолютними значенням при обох швидкостях охолодження.

Практичне значення результатів є безсумнівним, оскільки в роботі не лише розроблено підхід до комплексного розуміння процесів переносу тепла в халькогенідних стеклах в області гелієвих температур, але із виявлених концентраційних (координативних) закономірностей реалізована можливість вибору складів халькогенідних стекол з високою теплопровідністю для потреб силової оптики. Проведена характеристика плівок на основі вискозв'язних стекол для створення оптичних покриттів.

Загальна оцінка роботи. Дисертація Петрецького С.В. є завершеною роботою, яка містить нові, науково-обґрунтовані результати цілеспрямованих комплексних досліджень.

1. У **першому розділі** зроблено короткий огляд стану досліджень низькотемпературної теплопровідності та низькочастотних коливань в некристалічних матеріалах, полімерах та деяких кристалах. Вказана відмінність низькотемпературної поведінки теплових властивостей типового представника склоподібних (с) матеріалів $c\text{-SiO}_2$ по відношенню до його кристалічного аналогу – α -кварцу. Зокрема, акцентовано, що одна з відмінностей, т.з. область «плато» на залежності теплопровідності в області криогенних температур характеризується слабкою залежністю від температури. Приведена одна з розповсюджених моделей для області «плато» – резонансне розсіювання фононів на квазілокальних коливаннях груп атомів (Karpov VG, Parshin DA. On the thermal conductivity of glasses at temperatures below the Debye temperature, Zh. Eksp. Teor. Fiz. (Russia). 1985;88: 2212 – 2227). Виходячи з літературних даних, зроблено припущення, що структурна природа утворення груп атомів, яка не деталізована в цій моделі, може бути зв'язана з формуванням в матриці структури стекол кільцеподібних нанокластерів, що потребує розрахунків їх низькочастотних квазілокальних коливань. Відмічено, що область «плато» в деяких потрійних халькогенідних стеклах є композиційно чутливою і з ростом вмісту Ge у стеклах ця область розширюється і трансформується в область з від'ємною «N-подібною» залежністю (Vateva E, Terziyska B, Arsova D. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of ternary chalcogenide glasses. J. Optoelect. Adv. Mat. 2007; 9: 1965 – 1973).

Розширення області «плато» спостерігається і в оксидних стеклах $c\text{-SiO}_2$ і $c\text{-GeO}_2$ при ущільненні (денситифікації) зразків. Приведено моделі, в яких розглядається походження низькочастотного (бозонного) піку в стеклах, максимум якого енергетично лежить в специфічних областях теплоємності і теплопровідності і характеризує надлишок коливань над дебаєвськими коливаннями. Проаналізовано літературні дані, що демонструють як зміна середнього координаційного числа впливає на число гнучких коливних мод і теплоємність некристалічних твердих тіл в області температури розмякшення стекол у рамках механістичної моделі Торпа-Філіпса.

Другий розділ дисертації присвячено розгляду експериментальних методик одержання стекол та вимоги до зразків для спектральних досліджень. Описано експериментальні установки, використані для дослідження теплопровідності «Система вимірювання фізичних властивостей» (Physical Property Measurement System (PPMS) з системним забезпеченням «Термічний транспорт» (Thermal Transport Option (TTO); синхротронних та рентгенофотоелектронних спектрів; спектрофотометри для досліджень низькочастотних коливань. Вивчення коливних властивостей кільцевих і розгалужених кластерів проводилось у кластерному наближенні. При виборі вихідної структури кластерів для проведення квантово-механічних розрахунків проводився аналіз структури As_2S_3 , GeS_2 в кристалічному стані. При розрахунках низькочастотних Раман-спектрів стекол As_2S_3 в якості базового кластера структури було вибрано 12-членне кільце, що є спільним структурним мотивом скла і його кристала-аналога – аурипігменту. Для насичення розірваних хімічних зв'язків на поверхні кластера використовувались атоми водню, які утворювали шість термінальних S-H груп на його поверхні. Розрахунки проводились методом функціоналу густини з використанням пакету квантово-механічних програм Gaussian-09.

Третій розділ є основним у роботі і в першій частині розділу присвячений аналізу одержаних результатів досліджень з контрольованою швидкістю охолодження низькотемпературної теплопровідності понад «плато» у взає-

мозв'язку з положенням низькочастотного максимуму і швидкістю ультразвуку, в стеклах систем As-S, «стехіометричного» розрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, Ge-S та Ge_2S_3 . В c- As_2S_5 з середнім координаційним числом $z = 2,29$ числові значення при 100 К значно нижчі, ніж в стехіометричному c- As_2S_3 ($z = 2,4$). Для обох досліджених стекол вище «плато» для теплопровідності зростає лінійно з температурою, як це передбачено в моделі перескокового механізму теплопровідності некристалічних матеріалів Накаями та ін. (Nakayama T, Orbach R. On the increase of thermal conductivity in glasses above the plateau region. Physica B. 1999; 263 - 264). Дисертантом виявлено, що за числовими значеннями теплопровідності c- As_2S_5 наближається до значень, відомих для склоподібного селена, структура якого побудована з кілець Se_8 та ланцюгів Se_n . Результати структурної інтерпретації Раманівських спектрів вказують, що структура c- As_2S_5 також складається з ланцюгів -S-As-S-S-As-S-, кільцевої сірки S_8 та коливальних з дванадцятичленних кілець на основі пірамід $\text{AsS}_{3/2}$. В поєднанні з відомими раніше результатами встановлено, що в бінарних стеклах $\text{As}_y\text{S}_{1-y}$ при зростанні середньої координації z спостерігається зсув НЧ-максимуму в високочастотну область спектра від 19 см^{-1} ($z = 2,1$) до 26 см^{-1} ($z = 2,4$), що супроводжується пониженням інтенсивності НЧ-максимуму, немонотонним зростанням швидкості ультразвуку і теплопровідності. Виявлене зростання в залежності від z пружних модулів стекол $\text{As}_y\text{S}_{1-y}$ і теплопровідності при фіксованому значенні температури узгоджується з положеннями топологічно-кластерної (ТК) концепції про зростання зв'язності структури стекол внаслідок збільшення міжланцюгової взаємодії і зшивання одномірних кластерів в шаруватоланцюгові при наближенні до складу $\text{As}_{40}\text{S}_{60}$, $z = 2,4$, (перехід 1D-2D). Такі закономірності зміни бозонного максимуму і його інтенсивності узгоджуються з недавно виявленими і в полімерах при введенні зшиваючого агента. Дисертантом виявлено, що поява нанофазних включень у структурі стекол $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$ в області проміжних складів у формі реальгару і 5-тичленних дефектних кілець з Ge-Ge зв'язками зменшує зв'язність матриці структури стекол, що приводить до зменшення коефіцієнта теплопровідності

(k) при $T = 100$ К від 0,08 ($x = 0$) до 0,033 Вт/К·м ($x = 60$). Структурні дані, пружні модулі, швидкість ультразвуку і теплопровідність в залежності від z вказують на те, що очікуваного росту зв'язності структури при $z \geq 2,4$, передбачуваного моделлю Філіпса-Торпа вздовж розрізу $(\text{As}_2\text{S}_3)_x(\text{GeS}_2)_{100-x}$, не відбулося і поріг росту теплопровідності і швидкості ультразвуку зсунувся до $z \geq 2,7$, що характерно для стекол, що містять кільцеві фрагменти структури (Tanaka K. Structural phase transitions in chalcogenide glasses // Phys. Rev. B. – 1989. – Vol. 39, N 2. – P. 1270 – 1278). Цей висновок підтверджено при дослідженнях імпульсної променевої стійкості, де виявлено, що поріг оптичного пробою ($P_{\text{гран}}$) плівки на основі стекол проміжного складу $(\text{GeS}_2)_{50}(\text{As}_2\text{S}_3)_{50}$, нанесену на свіжий скол NaCl, складає 101,0 МВт/см², тоді як для $(\text{GeS}_2)_{70}(\text{As}_2\text{S}_3)_{30}$ з більшою теплопровідністю значення порогу руйнування $P_{\text{гран.}} = 226,2$ МВт/см². Зростання теплопровідності і відповідно відвід тепла в підкладинку при дії імпульсного випромінювання зв'язані зі зшиванням структури шарувато-ланцюгової структури стекол на основі s-GeS_2 . Підставою вважати про зсув порогу росту зв'язності від 2,4 до 2,67 є суттєвий ріст теплопровідності і швидкості ультразвуку при $z = 2,8$ для $\text{s-Ge}_2\text{S}_3$. У межах від 3,6 К до 10,7 К (0,31 – 0,92 меВ) підтверджено виявлене раніше в $\text{s-As}_2\text{S}_3$ (Stephens R. B. Low-temperature specific heat and thermal conductivity of non-crystalline dielectric solids // Phys. Rev. B 8. – 1973. – PP. 2896 – 2903) «плато», де $k(T)$ проявляє слабку залежність від температури.

Результати теоретичних квантово-механічних приведених розрахунків показали, що вклад в теплопровідність $\text{s-As}_2\text{S}_3$ вище плато і «бозонний пік» можуть вносити торсійні коливання кільцевих $\text{As}_6\text{S}_{12}\text{H}_6$ і розгалужених кластерів As_nS_m , починаючи з енергій (частот) 1 меВ (9 см⁻¹).

Дисертантом виявлено відмінності ходу $k(T)$ в температурній області від 11 до 60 К в процесі нагрівання $\text{s-As}_2\text{S}_3$ зі швидкістю $v_2 = 6,9 \times 10^{-3}$ К/с після охолодження з $v_1 = 6,4 \times 10^{-3}$ К/с і виявлено явище гістерезису теплопровідності. На різницевих спектрах $\Delta k(T)$ енергетичне положення максимуму $\Delta k(T)$ добре узгоджується з положенням максимуму «бозонного піку» в $\text{s-As}_2\text{S}_3$ в

шкалі $g(w)/w^2$. Положення максимуму $g(\omega)/\omega^2$ при 2 меВ задовільно узгоджується з положенням максимуму $g(\omega)/\omega^2$, виявленого нейтронографічним методом. Подібно до вільного кластеру $As_6S_{12}H_6$ були розраховані Раман-спектри цього 12-членного кільця з поступовою фіксацією кінців кластера в просторі. Теоретично повна фіксація кільця в просторі дозволила моделювати суцільно-увязану матрицю структури. Поступова точкова фіксація кільця з основною жорсткою матрицею структури $c-As_2S_3$ при чотирьох фіксаціях призводить до появи в коливному спектрі наднизькочастотних квазілокалізованих коливань, які енергетично розміщені в області «плато» в інтервалі від 3,6 до 10,7 К (0,31 – 0,92 меВ). Дисертантом встановлено, що при охолодженні бінарного $c-Ge_2S_3$ з $v_3 = 8,3 \times 10^{-3}$ К/св залежність теплопровідності від температури $k(T)$ в області «плато» демонструє від'ємний «N-подібний» характер, відомий у цій області для $k(T)$ потрійних халькогенідних стекел. Від'ємна «N-подібна» область займає температурний інтервал від 10 до 40 К і зсунута в область високих температур у порівнянні з областю «плато» в $c-As_2S_3$ (3,6 К до 10,7 К). При вимірюваннях теплопровідності $c-Ge_2S_3$ з $v_2 = 0,2$ К/хв гістерезис залежності $k(T)$ зникає при $v_2 = 0,2$ К/хв. Залежність $k(T)$ при нагріванні та охолодженні зі швидкістю $v_2 = 0,2$ К/хв у межах похибки співпадають за абсолютними значеннями.

В четвертому розділі приведені практично значимі результати залежності променевої стійкості плівок на основі стекел системи Ge-As-S з високою теплопровідністю від товщини. Виявлено високі значення променевої міцності при товщинах плівок 0,1 – 0,3 мкм, що вказує на ефективний відвід тепла в підкладинку NaCl і узгоджується з оцінкою глибини дифузії тепла в моделі теплового пробою діелектриків. Дослідження профілів розподілу елементів при дискретному термічному напиленні плівок з такою товщиною показало однорідність складу плівок $a-As_2S_3$ за товщиною, що корелює з даними про гомогенність парової фази при випаровуванні в вакуумі скла $c-As_2S_3$ при температурах випаровувача 670 – 770 К. Встановлено, що при введенні GeS_2 в As_2S_3 відбувається зміна гомогенності складу парової фази на

початковій стадії напилення плівки. Виявлено наявність перехідної області плівка-підкладина на початковій стадії росту, що вказує на відхилення складу і структури плівки на початковій стадії напилення. Розміри перехідної області збільшуються із збільшенням вмісту GeS_2 при вивченні профілю плівок на основі розрізу $\text{As-Ge}_2\text{S}_3$. Виявлено появу приповерхневої області плівка-вакуум із зміненою структурою і складом. Дослідження такої плівки методом синхротронної і рентгено-фотоелектронної спектроскопії дало змогу оцінити відсотковий атомарний склад на поверхні плівок на глибині від 10 до 30 Å. Положення максимумів у рентгено-фотоелектронних спектрах відповідають енергії зв'язку електронів у плівках і відчутно змінюються за величиною при зміні типу ближнього порядку, так в аморфному складі плівки вміст вуглецю зменшується на глибині 30 Å до 31% у порівнянні з 46 % на 10 Å. Внаслідок вторинної обробки аморфної плівки при 320 °C протягом 60 хв відсотковий атомарний склад плівки змінюється. Відпал значною кількістю видаляє з поверхні вуглець і його кількість зменшилася майже в чотири рази.

Апробація дисертаційної роботи Петрецького С.В. проходила на Міжнародних та Всеукраїнських наукових конференціях, починаючи з 2012 року. За матеріалами дисертаційної роботи опубліковано 23 наукові праці, серед яких 7 наукових статей у фахових виданнях; 2 статті в матеріалах конференцій, що входять до наукометричних баз даних (Scopus), 13 робіт у збірниках тез доповідей конференцій, 1 – одноосібна.

Автореферат повністю відповідає змісту дисертаційної роботи, він повною мірою передає основні наукові результати дисертанта.

Зауваження до роботи.

1. Відомо, що коефіцієнт теплопровідності в речовинах зв'язаний із коефіцієнтом Зеєбека і термо-ЕРС. Що може сказати з цього приводу дисертант для випадку халькогенідних стекол досліджуваної системи? Чи можна розширити межі застосування досліджених ним матеріалів в якості джерел ЕРС?

2. У дисертації в деяких місцях дисертант використовує термін «Раман спектри», що, на нашу думку, є прямим перекладом з англійської мови. Правильно писати «раманівські спектри».

3. Дисертантом виконані квантово-механічні розрахунки коливального спектра при поступовій точковій фіксації кільця $As_6S_{12}H_6$ з основною жорсткою матрицею структури $c-As_2S_3$, причому для фіксації замість водню вводилася маса, в багато разів більша маси водню. Виникає питання, чи буде впливати значення маси в точці фіксації на наднизькочастотний спектр? Що думає з цього приводу дисертант?

4. Дисертант пише про широкозонні халькогенідні стекла. За яким критерієм можна віднести вибрані ним розрізи до широкозонних стекол?

5. Який зміст вкладає дисертант в поняття «зв'язність структури»?

Слід відмітити, що зазначені зауваження носять характер побажань і не впливають на цілісність та позитивне враження від роботи.

Висновок.

Дисертаційна робота «Низькотемпературна теплопровідність широкозонних халькогенідних стекол при зміні локальної координації та характеристика високозв'язних плівок для променевої оптики» повністю відповідає встановленим Вимогам Департаменту атестації кадрів МОН України, а її автор, **Петрецький Степан Віталійович**, заслуговує присудження наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:

Мельничук Олександр Володимирович –
доктор фізико-математичних наук,
професор кафедри фізики,
проректор з наукової роботи та міжнародних зв'язків
Ніжинського державного університету імені Миколи Тоголя



Засвідчую:
Зав.кафедри фізики
К.М. Гавриш