

ВІДГУК

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 на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків. 10. Природничі науки.

Актуальність теми

Халькогенідні стекла (ХС) мають особливе місце серед неорганічних полімерів в силу доброї технологічності у вигляді як об'ємних, так і плівкових матеріалів, можливості реалізації для них напівпровідникового та діелектричного стану перспективного для цілого ряду застосувань, серед яких - оптоелектроніка, силова та інфрачервона оптика. Висока зв'язність структури, можливість широкої варіації їх оптичних, електрофізичних характеристик при зміні складу та співвідношення хімічних компонент роблять їх привабливими для конструювання як пасивних, так і активних елементів електрооптичних пристроїв, захисних плівкових покриттів, тощо. З іншого боку, ХС є універсальними модельними об'єктами для дослідження впливу топологічних особливостей полімерної сітки на стійкість та характер релаксації їх метастабільного стану, вивчення впливу розмірних ефектів, «переключень» гомо-, гетерозв'язків для оптичних, чи електрофізичних явищ. Таку ж інформацію можуть дати результати вивчення явищ переносу в таких матеріалах, позаяк вони в значній мірі обумовлені зв'язністю структури, характером хімічного зв'язку та особливостями електрон-фононої взаємодії. Такі знання є важливими для розуміння природи структурного упорядкування в ХС та дослідження можливостей направленої зміни її параметрів.

Дисертаційна робота Петрецького С.В. присвячена дослідженню теплопровідності широкозонних ХС складу Ge-As-S в інтервалі температур від 2,5 до 100 К при варіації топологічної зв'язності їх структурної сітки. Вибраний діапазон досліджень є цікавим для вивчення природи середнього порядку в ХС через параметри «бозонного» піку та впливу трансформації структурної сітки типу 1D→2D→3D на явища переносу та механічну стійкості структури матеріалу.

Тому, можна говорити про *безсумнівну актуальність* таких досліджень та важливість отриманих результатів для фізики некристалічних напівпровідників та діелектриків.

Ступінь обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, сформульованих в дисертації

Наукові положення, висновки і рекомендації, приведені в роботі Петрецького С.В. базуються на використанні комплексу теоретичних та експериментальних досліджень, частина з них отримана у відомих наукових центрах, на сучасному обладнанні та шляхом використання ліцензованих розрахункових пакетів при виконанні держбюджетних, пошукових програм і проектів. Вони були сформовані в результаті проведення значного об'єму власних експериментальних досліджень, їх теоретичному обґрунтуванні, а також систематизації, співставлення аналогічних експериментів щодо склоподібних матеріалів, проведених науковцями інших дослідницьких центрів. Це дало можливість дисертанту отримати висновки щодо явища гістерезису теплопровідності в температурній області від 11 до 60 К, встановленого для певних діапазонів охолодження/нагрівання зразків; про обумовленість бозонного піка вкладом від торсійних коливань кільцевих і розгалужених структурних кластерів ХС, а також про вплив топології та розмірності структурної сітки на параметри теплопровідності та особливості явищ переносу в ХС.

Досвід, набутий Петрецьким С.В. при виконанні досліджень, дозволив йому також зробити узагальнюючі висновки щодо впливу параметрів середнього порядку на макроскопічні характеристики ХС: теплопровідність, швидкість поширення ультразвуку, показниках пружних сталей. Це саме стосується рекомендацій, запропонованих дисертантом щодо відбору складів ХС, перспективних для плівкових структур променевої оптики і халькогенідної фотоніки. Такий підхід є дуже актуальним для сучасного стану фізики некристалічних напівпровідників, оскільки базуються на добре відомих методах структурної хімії, фізики полімерів та топологічної зв'язності, протікання для аморфного стану речовини.

Висновки дисертації в достатній мірі обґрунтовані, так:

висновок про важливість топологічно-кластерної концепції для пояснення зв'язності структури ХС внаслідок збільшення міжланцюгової взаємодії і зшивання одномірних кластерів підтверджено даними досліджень швидкості ультразвуку (пружних модулів) і низькочастотних Раман спектрів ХС;

висновок про наявність «пом'якшених областей» ХС у проявленні низькочастотних квазі-локалізованих коливань, їх роль в області низькотемпературного «плато» в стеклах пояснюється як даними *ab initio*

розрахунків, в тому числі із використанням ресурсів обчислювального кластеру Інституту електронної фізики НАНУ України (м. Ужгород) та структурно-чутливими експериментами;

висновок про структурну стійкість певних складів ХС встановлено з використанням даних про пороги імпульсного лазерного пробою плівкових структур на їх основі.

Таким чином, результати дослідження в достатній мірі експериментально підтверджені та теоретично обґрунтовані. В роботі детально обговорені особливості низькотемпературної теплопровідності ХС, можливість використання різного роду модельних наближень для пояснення особливостей коливного спектру ХС та наявності бозонного піку.

Вважаю, що оригінальність та наукова *новизна* результатів роботи С.В. Петрецького С.В. полягає у

- Вибраному низькотемпературному діапазоні досліджень, що виключає вплив теплових явищ, пов'язаних із ефектами далекодії, чи впливу 3D структури на явища переносу;
- Запропонованому експериментальному методі верифікації метастабільних станів та вивчення особливостей їх релаксації через явище гістерезису теплопровідності при фіксованих швидкостях охолодження/нагрівання ХС;
- Ідентифікації характеристик ближнього та середнього порядку ХС через хіміко-структурні комплекси та структурні групи як кільцевий кластер $As_6S_{12}H_6$, чи набори кільцевих і розгалужених кластерів As_nS_m для ХС As_xS_{1-x} ;

Отримані дисертантом мають *практичну цінність*, оскільки стосуються теплотехнічних характеристик ХС, важливих як для їх використання в якості захисних чи функціональних елементів для силової оптики та оптоелектроніки.

Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків і списку використаної літератури.

У *першому розділі* приведено огляд теплових властивостей та теоретичних моделей, що їх описують для кристалічних та некристалічних напівпровідників, зроблено огляд стану досліджень в таких матеріалах низькотемпературної теплопровідності та низькочастотних коливань. Відмічено, що область «плато» в деяких ХС є композиційно чутливою, показано залежність динамічної стійкості в некристалічних напівпровідниках від середньої координації. У *другому розділі* викладена технологічна, апаратурна та методологічна частина дисертації: від способу

отримання зразків ХС, їх підготовки для спектральних та теплофізичних досліджень до опису, оцінок достовірності методик, установок, розрахункових методів, що застосовувалися при отриманні та аналізі експериментальних (фотолюмінесценції, рентгенофотоелектронних, мікрораманівських та синхротронних спектрів, краю власного поглинання), аналізу теоретичних даних по темі дисертації. Приведено приклади локальних, ланцюгових і розгалужених кластерів $\text{As}(\text{Ge})_n\text{S}_m$, що були використані для модельних розрахунків низькочастотних коливних спектрів. *Третій розділ* містить результати експериментальних та теоретичних досліджень дисертанта низькотемпературної теплопровідності, щільності коливних станів в стеклах: для систем As-S, для «стехіометричного» розрізу $\text{As}_2\text{S}_3\text{-GeS}_2$, Ge-S та Ge_2S_3 . Приведено оригінальні дані про гістерезис та наявність «від'ємної N-подібної» температурної залежності теплопровідності, вперше отримані на стеклах As_2S_3 . Для цих же ХС отримано плато теплопровідності в температурному діапазоні 3,6 до 10,7 К (0,31-0,92 меВ). Отримані результати порівнюються із численними літературними даними по оптико-спектроскопічних, нейтронографічних дослідженнях ХС. І, нарешті, у *четвертому розділі* дисертації представлено результати отримання та дослідження плівкових структур на основі ХС системи Ge-As-S. Зокрема, приведено результати дослідження залежності променевої стійкості плівок з високою теплопровідністю $(\text{As}_2\text{S}_3)(\text{GeS}_2)$ від їх товщини. Для плівкових структур, синтезованих на підкладках із NaCl виявлені високі значення променевої міцності при товщинах плівок 0.1-0.3 мкм, оптимальних для відвіду тепла. Це результати узгоджуються із оцінкою дифузії тепла в моделі теплового пробою діелектриків. Цікавими є дані дослідження профілів розподілу хімічних елементів плівкових структур ХС, одержані методом вторинної іонної мас-спектроскопії. Їх результати: для складів As_2S_3 розподіл As і S по товщині плівки, нанесеної на підкладку із Si з підшаром SiO_2 , має однорідний характер, для складів GeS_2 однорідний розподіл елементів має місце лише у центральній частині плівки. Ці ж висновки підтверджено даними, отриманими методами синхротрон-рентгенофотоелектронними та рентгено- фотоелектронної спектроскопії.

Таким чином, матеріали представлених досліджень мають цілісний характер, що особливо важливо при співставленні експериментів на різних експериментальних установках, базуються на єдиному науковому та методологічному підході. Зміст дисертації логічно представляє проведений об'єм досліджень - від формулювання проблеми, встановлення теоретичних моделей та експериментальних можливостей вивчення низькотемпературної теплопровідності до викладу, поясненню отриманих результатів та формулювання висновків дисертації. Оформлення дисертації відповідає сучасним вимогам ДАК України, робота написана доступною мовою, з належним теоретичним обґрунтуванням із галузі

фізики некристалічних напівпровідників і містить багатий ілюстративний та довідковий матеріал.

Наукові здобутки С.В. Петрецького пройшли апробацію на профільних вітчизняних та міжнародних конференціях, їх результати представлені у провідних світових та вітчизняних виданнях. Об'єм та якість наукових видань, забезпечує повноту публічного викладу матеріалу дисертації.

Основні висновки роботи викладені в 23 працях, серед яких 7 статей у фахових журналах, 2 статті в матеріалах конференцій, що входять до наукометричних баз даних (Scopus), 13 робіт у збірниках тез доповідей конференцій, 1 – одноосібна.

Автореферат представляє основні положення дисертації і відображає її зміст.

По суті рецензованої роботи можна зробити *слідуючі зауваження*:

- Робота б виграла, якби в тексті роботи при опису синтезу та підготовки зразків була б приведена область склоутворення системи Ge-As-S;
- В роботі не в повній мірі приведено параметри спільних експериментів, виконаних за межами Ужгорода. Цікавою була б інформація про весь діапазон можливостей дослідження теплопровідності в м. Кошіце, Словаччина, - Physical Property Measurement System (PPMS). Такі дані були б важливими для оцінки достовірності отриманих результатів;
- Цікавий результат по встановленню явища гістерезису теплопровідності для ХС мав бути доповнений даними про інтервал режимів нагріву/охолодження, в яких цей ефект спостерігається. Як цей інтервал змінюється із зміною складу ХС?
- Вимагає пояснення формула (1.10), чи використовується вона для розрахунку середнього координаційного числа, z ? Який зміст параметрів x , y ? У приведеному вигляді параметр Z явно перевищує діапазон значень для середнього координаційного числа.
- В роботі зустрічаються різні позначення одних і тих же структурних комплексів ХС, - через структурні одиниці Мюллера та як оптимізовані кластери, рис.2.5. Це створює незручності для розуміння топології структурної сітки ХС.

Зроблені зауваження не впливають на хороше враження від дисертаційної роботи С.В. Петрецького та не ставлять під сумнів наукові та практичні результати та значення його роботи для фізики некристалічних напівпровідників. Вибір теми, проведений об'єм досліджень, їх комплексність та обґрунтованість отриманих результатів свідчать про високу фахову підготовку дисертанта.

Вважаю, що дисертаційна робота на тему «НИЗЬКОТЕМПЕРАТУРНА ТЕПЛОПРОВІДНІСТЬ ШИРОКОЗОННИХ ХАЛЬКОГЕНІДНИХ СТЕКОЛ ПРИ ЗМІНІ ЛОКАЛЬНОЇ КООРДИНАЦІЇ ТА ХАРАКТЕРИЗАЦІЯ ВИСОКОЗВ'ЯЗНИХ ПЛІВОК ДЛЯ ПРОМЕНЕВОЇ ОПТИКИ», цілком відповідає встановленим вимогам ДАК України, а її автор, Петрецький С.В. заслуговує присудження наукового ступеня наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – Фізика напівпровідників і діелектриків. 10. Природничі науки.

Завідувач відділом Інституту електронної фізики НАН України, професор, д.ф.-м. н.

В.Т. Маслюк

Підпис зав. відділом ІЕФ НАН України, д.ф.-м.н. Маслюка В.Т. засвідчую:

Вчений секретар ІЕФ НАН України, к.ф.-м.н.

Л.Г. Романова

04.10.2017 р.

