

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертацію *Бендака Андрія Васильовича* «Одержання, структура та фізичні властивості тонких плівок на основі аргіродитів Cu_6PS_5X ($X= I, Br$), Cu_6PSe_5I та Cu_7GeS_5I », подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Дисертаційна робота А.В. Бендака присвячена одержанню тонких плівок на основі суперіонних сполук зі структурою аргіродиту, дослідженню взаємозв'язку їх структурних, електричних, механічних та оптичних властивостей та вивченню впливу на них зовнішніх чинників.

На сьогодні роботи по формуванню та дослідженню тонких плівок на основі суперіонних провідників зі структурою аргіродиту ще тільки розпочинаються, водночас розробка на їх основі нових джерел енергії з високими експлуатаційними характеристиками є надзвичайно важливим і актуальним завданням. Тому було важливо отримати якісні плівки та дослідити їх характеристиками та порівняти їх властивостями об'ємних кристалів. Особливо це стосується такої важливої фундаментальної проблеми як вивчення особливостей переходу від кристалічного впорядкованого до аморфного невпорядкованого стану в суперіонних провідниках та прикладної проблеми - встановлення технологічних режимів напилення тонких плівок та вивчення впливу зовнішніх чинників на їх структурні, електричні, механічні та оптичні властивості. Все вищенаведене свідчить про *актуальність* цієї дисертаційної роботи.

Об'єктом дослідження були фізичні явища та процеси структурного розупорядкування в тонких плівках на основі суперіонних сполук зі структурою аргіродиту.

Предметом дослідження в дисертації були: одержання, структурні, електричні, механічні та оптичні властивості тонких плівок на основі суперіонних сполук зі структурою аргіродиту.

Слід відзначити, що дана робота *виконувалася у рамках планів кафедри* прикладної фізики фізичного факультету ДВНЗ «Ужгородський національний університет».

Дисертація складається зі вступу, 5 розділів, висновків та списку використаних джерел.

У *першому розділі* на основі аналізу літературних даних розглянуто загальні фізичні властивості тонкоплівкових суперіонних провідників, описано структурні, електричні властивості та фазові переходи в суперіонних кристалах $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$.

Другий розділ містить опис методів отримання тонких плівок за допомогою магнетронного розпилення та технології HiTUS, а також опис методів експериментального та теоретичного дослідження структурних, електричних, механічних та оптичних властивостей отриманих матеріалів.

У *третьому розділі* викладено результати дослідження структурних, електричних, механічних та оптичних властивостей тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, отриманих методом комбінованого магнетронного розпилення, вивчено температурну поведінку краю оптичного поглинання і дисперсії показників заломлення, а також концентраційні зміни таких оптичних параметрів як ширина псевдозабороненої зони, урбахівська енергія та показник заломлення. При значних концентраціях міді в структурі тонких плівок виявлено формування суцільних провідних каналів міді, що підтверджується дослідженнями електричної провідності тонких плівок. Крім того, автором встановлено, що плівки, на відміну від монокристалів, є аморфними. Так, нанотвердість тонкої плівки на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ виявилася у 4 рази меншою за нанотвердість монокристалу, що викликано процесами розупорядкування в тонкій плівці. При дослідженні раманівського розсіювання світла з'ясувалося, що структурні групи PS_4 в тонких плівках зберігаються, хоча і є помітно деформованими.

Четвертий розділ присвячено дослідженню фізичних властивостей тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{Br}$, $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ і $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ та впливу на них аніонного і катіонного заміщення. Тонка плівка $\text{Cu}_{6.3}\text{P}_{1.8}\text{S}_{4.7}\text{Br}_{0.2}$, отримана за

технологією HiTUS, виявилася аморфною з кристалічними включеннями, які представляють собою псевдорегулярну систему щільно розташованих субмікрометрових стовпчиків з характерним латеральним розміром близько 100 нм. Тонка плівка $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$, отримана магнетронним розпиленням, виявилася аморфною. Встановлена автором урбахівська поведінка краю поглинання в тонкій плівці $\text{Cu}_{5.5}\text{P}_{1.2}\text{Se}_{5.0}\text{I}_{1.3}$ пояснюється сильною електрон-фононою взаємодією, а високе значення урбахівської енергії пов'язане зі зростанням структурного розупорядкування. Аморфні тонкі плівки на основі сполуки $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ були отримані за допомогою магнетронного розпилення та технології HiTUS. Отримана магнетронним розпиленням тонка плівка $\text{Cu}_{6.6}\text{Ge}_{1.5}\text{S}_{5.1}\text{I}_{0.8}$ виявилася більш близькою до стехіометричного складу, ніж тонка плівка $\text{Cu}_{5.9}\text{Ge}_{2.6}\text{S}_{5.3}\text{I}_{0.2}$, сформована за технологією HiTUS.

П'ятий розділ дисертаційної роботи присвячений дослідженню впливу X-променевого, електронного і лазерного опромінення та температурного відпаду на оптичні властивості тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$. В цьому розділі автором детально вивчено вплив відпаду та опромінення на форму та положення краю оптичного поглинання, зміну ширини псевдозабороненої зони, урбахівської енергії та показника заломлення. Виявлене збільшення урбахівської енергії в тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{X}$ ($\text{X} = \text{I}, \text{Br}$), $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ свідчить про зростання структурного розупорядкування внаслідок дії зовнішніх чинників.

Наукова новизна отриманих результатів. При виконанні дисертаційної роботи автором отримано ряд нових наукових результатів.

Найбільш важливими результатами, на нашу думку, є наступні:

1. Встановлено, що у порівнянні з кристалічними аргіродитами в усіх досліджуваних тонких плівках на їх основі електрична провідність та ширина псевдозабороненої зони зменшуються, електрон-фононна взаємодія зростає, показник заломлення та урбахівська енергія збільшуються, причому збільшення останньої веде до зростання структурного розупорядкування.

2. Виявлено, що зі збільшенням вмісту міді в тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ електрична провідність та показник заломлення нелінійно зростають,

тоді як твердість, ширина псевдозабороненої зони та урбахівська енергія нелінійно зменшуються.

3. На основі встановленого значного (у 4–6 разів) збільшення ширин смуг у спектрах раманівського розсіювання тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ у порівнянні з монокристалом $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ зроблено висновок про аморфну структуру отриманих плівок.

4. Встановлено, що розмиття краю поглинання та збільшення урбахівської енергії в опромінених тонких плівках виникають за рахунок зростання в них структурного розупорядкування обумовленого опроміненням їх електронами чи рентгенівським випромінюванням.

5. Показано, що при аніонному заміщенні атомів S на атоми Se та катіонному заміщенні атомів P на атоми Ge тонкі плівки виявляються більш структурно упорядкованими, а електрон-фононна взаємодія в них послаблюється.

Підсумовуючи вищесказане, можна констатувати, що дисертантом отримано цілу низку нових і цікавих результатів, **наукова новизна і достовірність** яких не викликає сумніву, оскільки вони забезпечувались використанням сучасних експериментальних методів дослідження, несуперечністю отриманих результатів, що відповідають сучасним уявленням у даній області, і підтверджуються аналізом відповідних літературних джерел. Зроблені в роботі висновки логічно випливають з викладеного в дисертації матеріалу.

Отримані в процесі виконання дисертаційної роботи А.В. Бендаком результати мають і **важливе практичне значення**, зокрема необхідно виділити наступні:

Виявлені високі значення електричної провідності тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ вказують на можливість їх практичного застосування у ролі функціональних елементів для твердоелектролітичних джерел енергії. Встановлена за результатами висока чутливість тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$, $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_7\text{GeS}_5\text{I}$ до рентгенівського випромінювання може стати основою для створення сенсорів для реєстрації рентгенівського випромінювання.

Матеріали дисертації можуть бути використані при викладанні таких спецкурсів як «Фізика та технологія наноматеріалів», «Оптичні властивості кристалічних та некристалічних матеріалів», «Прикладне матеріалознавство» для студентів ЗВО МОН України, а також у науково-дослідній роботі установ та інститутів Національної Академії Наук України при вивченні властивостей нових напівпровідникових матеріалів.

Відповідність дисертації вказаній спеціальності. Поставлені у дисертаційній роботі мета та задачі, основні наукові положення та висновки роботи, використані під час виконання дослідження методи та теоретичний аналіз, відповідають положенням паспорту спеціальності 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Зауваження. В той же час слід звернути увагу на те, що робота не позбавлена й певних *недоліків*: серед яких можна виділити наступні:

1. При дослідженні раманівського розсіювання світла в тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ було виявлено додаткову смугу у плівках, збіднених на сульфур. Автор висловлює припущення, що додаткова високочастотна смуга у спектрі тонкої плівки близько 425 cm^{-1} ймовірно є результатом коливань груп PS_3 у плівках, збіднених сульфуром. Чи є якісь інші докази цього пояснення, отримані іншими експериментальними методами?

2. У дисертаційній роботі досліджуються та аналізуються концентраційні залежності електричних та оптичних параметрів тонких плівок аргіродитів від вмісту міді, однак відсутній такий аналіз для інших елементів (фосфору, сульфуру, йоду), що, на нашу думку, допомогло би більш детально пояснити спостережувані зміни.

3. При дослідженні тонких плівок на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ та $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ отримано різні результати по впливу рентгенівського випромінювання. Так, зі збільшенням тривалості опромінення в тонких плівках на основі $\text{Cu}_6\text{PS}_5\text{I}$ встановлено зменшення ширини псевдозабороненої зони, збільшення урбахівської енергії та показника заломлення, тоді як в плівці на основі $\text{Cu}_6\text{PSe}_5\text{I}$ попри збільшення урбахівської енергії виявлено збільшення ширини псевдозабороненої зони та зменшення показника заломлення. В дисертації, на жаль, відсутнє пояснення цього факту.

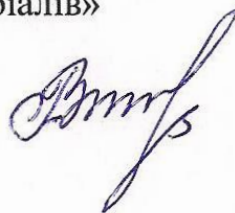
Однак, перераховані зауваження ні в якій мірі не знижують загальної позитивної оцінки цієї роботи. Слід зазначити, що дисертація являє собою закінчене наукове дослідження та містить вирішення актуальних наукових завдань сучасної фізики.

Автореферат в повній мірі відображає матеріал, викладений в дисертації. Основні результати дисертації опубліковані в 14 фахових журналах, на них отриманого 3 патенти та представлені на численних конференціях різного рівня.

Висновок. Враховуючи вищесказане, вважаю, що за актуальністю, новизною, науковим і практичним значенням результатів, що виносяться на захист, дисертація відповідає п. 9 та 11 «Порядку присудження наукових ступенів та присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника» затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 р. № 567, які пред'являються до кандидатських дисертацій, а її автор **Бендак Андрій Васильович**, безсумнівно *заслуговує* присвоєння наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

Офіційний опонент:

доктор фізико-математичних наук, професор
завідувач відділу «Оптики і спектроскопії
напівпровідникових і діелектричних матеріалів»
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України



Юхимчук В.О.

Підпис Юхимчука Володимира Олександровича засвідчую:

Вчений секретар
Інституту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України
доктор хімічних наук, професор



В.М. Томашик