

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Шпака Олександра Івановича “Спектрофотометричні дослідження функціональних матеріалів на основі некристалічних халькогенідів для оптоелектроніки та оптичного запису інформації” поданої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Актуальність теми дисертації

На сучасному етапі досліджень халькогенідних скловидних напівпровідників основна увага науковцями приділяється пошуку можливостей керування їх властивостями та нових областей їх практичного застосування. Досліджуваними у дисертації матеріалами є скловидні сплави систем Ag(Hg)-As-S(Se) , які викликають зацікавленість як з фундаментальної, так і прикладної точки зору, завдяки своїм унікальним фізичним властивостям, які істотно змінюються при їх модифікуванні (зміні хімічного складу та дії зовнішніх чинників). Це, у свою чергу, робить їх перспективними матеріалами для розробки новітніх елементів для приладів ІЧ оптики, електронної техніки, оптоволоконних пристроїв зв'язку, твердотільних джерел енергії тощо. Крім того, як у фундаментальному, так і у прикладному аспектах актуальним є вивчення впливу зміни атомної і електронної структури, а також процесів розупорядкування в халькогенідних стеклах на їх фізичні властивості, а також можливих напрямків їх прикладного використання. Тому дослідження оптичних, рефрактометричних, електричних та діелектричних властивостей скловидних сплавів систем Ag(Hg)-As-S(Se) з метою прогнозування їх параметрів та забезпечення елементною базою твердотільної електроніки є мотивованим та цілеспрямованим завданням.

Виходячи з вищесказаного, тема вибраної дисертантом, Шпаком Олександром Івановичем наукової роботи “Спектрофотометричні дослідження функціональних матеріалів на основі некристалічних халькогенідів для оптоелектроніки та оптичного запису інформації” є важливою та актуальною.

Об’єкт дослідження

Явища температурного, структурного та композиційного розупорядкування в скловидних сплавах систем Ag(Hg)-As-S(Se) .

Предмет досліджень

Процеси оптичного поглинання, рефрактометричні, діелектричні та електричні властивості скловидних сплавів систем Ag(Hg)-As-S(Se) .

Методи досліджень

Згідно опису дисертаційної роботи використовувалися різноманітні методи досліджень:

1. Температурно–спектральні залежності показника заломлення стекел досліджувалися за допомогою рефрактометричної установки, яка була зібрана на базі монохроматора ИКС–21 і оптичної ділильної голівки ОДГ–10.

2. Для оптичних досліджень спектрів поглинання використовувався дифракційний монохроматор МДР–3, а для низькотемпературних досліджень застосовувався кріостат “УТРЕКС”.

3. Дослідження імпедансу скловидних сплавів проводились методом, що ґрунтується на вимірюванні амплітуди і фази коефіцієнта пропускання в коаксіальному хвилеводі із зразком, який включає визначення імпедансу, електричної провідності та діелектричної проникності.

Загальна структура дисертації

Дисертаційна робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків, списку використаних джерел, що містить 190 найменувань. Обсяг дисертації складає 152 сторінки друкованого тексту, що включають 62 рисунки та 8 таблиць. У *першому розділі* розглянуто особливості структури, фізико-хімічні, електрофізичні та оптичні властивості скловидних сплавів на основі бінарних сполук $\text{As}_2\text{S}_3(\text{Se}_3)$, модифікованих металами I і II груп (Ag, Hg), та вплив на них різних типів розупорядкування. У *другому розділі* наведено результати досліджень природи краю фундаментального поглинання скловидних сплавів систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{-As-S}(\text{Se})$, його температурної та концентраційної поведінки, впливу температурного, композиційного і структурного розупорядкування на процеси оптичного поглинання, електрон-фононну взаємодію та параметри урбахівського краю поглинання (ширину оптичної псевдощілини та урбахівську енергію). У *третьому розділі* описано результати температурно-спектральних та концентраційних досліджень показника заломлення та його температурного коефіцієнта в скловидних сплавах систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{-As-S}(\text{Se})$, проаналізовано результати впливу аніонного і катіонного заміщень $\text{S}\rightarrow\text{Se}$ та $\text{Ag}\rightarrow\text{Hg}$ на рефрактометричні параметри та розглянуто механізми, які визначають величину і знак температурної коефіцієнта показника заломлення. У *четвертому розділі* обговорюються результати досліджень діелектричних і електричних властивостей скловидних сплавів систем $\text{Ag}(\text{Hg})\text{-As-S}(\text{Se})$, концентраційні зміни діелектричної проникності та механізми електричної провідності. Також у четвертому розділі розглянуто напрями та перспективи прикладного застосування досліджуваних матеріалів в акусто-оптоелектроніці, оптичній термометрії та для оптичного запису інформації.

Результати та висновки дисертації є достатньо **обґрунтованими**. Це зумовлено різносторонністю проведених досліджень, а також різноманітністю використаних методик і підходів. **Достовірність** результатів дисертації забезпечується використанням надійних експериментальних

методик і теоретичних підходів, добре випробуваної вимірювальної апаратури, порівнянням даних автора з відповідними теоретичними та експериментальними результатами інших науковців.

Переходячи до конкретних результатів дисертаційної роботи, можна відзначити, що отримані в роботі результати є **новими і оригінальними**. **Наукова новизна та цінність** роботи О.І. Шпака, на мою думку, полягає в тому, що в ній встановлено наступні результати:

1. Експоненціальна форма краю поглинання в досліджуваних матеріалах визначається електрон-фононою взаємодією, а його енергетичне положення і ширина – впливом температурного, структурного та композиційного розупорядкування. Зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та HgSe в матриці As_2Se_3 виявлено нелінійне зменшення ширини оптичної псевдощільнини та нелінійне збільшення урбахівської енергії, викликані зростанням композиційного розупорядкування.

2. Концентраційна поведінка ширини оптичної псевдощільнини визначається зміною ближнього порядку і співвідношенням енергій ковалентних зв'язків As-S(Se) і Ag(Hg)-S(Se) в досліджуваних скловидних сплавах. Збільшення розупорядкованості у срібловмісних системах, яке супроводжується збільшенням урбахівської енергії, пов'язується з додатковим розупорядкуванням за рахунок рухливих катіонів Ag^+ .

3. Зі збільшенням вмісту Ag_2S в матриці As_2S_3 , Ag_2Se та HgSe в матриці As_2Se_3 виявлено нелінійне збільшення показника заломлення скловидних сплавів систем Ag(Hg)-As-S(Se) . Варіацією хімічного складу стекел за рахунок зміни співвідношення складових температурного коефіцієнта показника заломлення (зміна показника заломлення за рахунок рефракції та фотопружнього ефекту) можна реалізувати механізм інверсії його знаку.

4. Температурно–частотні дослідження діелектричних властивостей стекел систем Ag(Hg)-As-Se(S) дозволили встановити, що збільшення вмісту як HgSe , так і $\text{Ag}_2\text{Se(S)}$ приводить до збільшення їх діелектричної

проникності. Встановлено, що склоподібні сплави системи Ag–As–S(Se) володіють електронно–іонним характером електричної провідності, причому іонна складова обумовлена переносом заряду катіонами срібла.

Заслуговує на увагу і **практична цінність** дисертаційної роботи. Так, результати дослідження оптико–рефрактометричних, діелектричних та електричних властивостей скловидних сплавів Ag(Hg)–As–S(Se) можуть забезпечити прогнозовану та керовану зміну їх фізичних параметрів, а також бути використані при розробці стекол із наперед заданими параметрами. Крім того, досліджувані матеріали можуть знайти застосування для лазерного фото–термічного запису амплітудно–фазових оптичних рельєфів з підвищеним контрастом і розширеною функціональністю, для виготовлення голографічних дифракційних ґраток, оптичних дисків та неорганічних фоторезистів.

Водночас слід зазначити, що дисертаційна робота О.І. Шпака не позбавлена й окремих **недоліків**, серед яких варто виділити такі:

1. Дуже цікаві результати отримані у дисертаційній роботі при дослідженні концентраційної поведінки оптико-рефрактометричних, діелектричних та оптичних властивостей скловидних сплавів систем Ag(Hg)–As–S(Se). Однак, наведені у дисертації результати для скловидних сплавів $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$, $(Ag_2Se)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ та $(HgSe)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ стосуються області концентрацій, для якої $x \leq 0.2$. На мою думку, дуже цікавими могли би бути вищезгадані дослідження у всій області концентрацій?

2. У дисертації наводяться результати детальних температурних досліджень краю фундаментального поглинання для скловидних сплавів $(Ag_2S)_x(As_2S_3)_{1-x}$. Однак, для скловидних сплавів $(Ag_2Se)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ та $(HgSe)_x(As_2Se_3)_{1-x}$ такого аналізу температурної поведінки краю фундаментального поглинання у дисертації не наведено. Чи проводилися температурні дослідження краю поглинання для вищезгаданих сплавів?

3. У дисертаційній роботі представлені результати частотних та температурних досліджень електричної провідності скловидних сплавів. Однак, в дисертації не наводиться співвідношення іонної та електронної компонент електричної провідності, що є важливим для досліджуваних матеріалів.

Втім, незважаючи на вказані зауваження, можна вважати, що в цілому дисертація О.І. Шпака являє собою завершене наукове дослідження, в якому отримані нові, науково обґрунтовані результати в галузі фізики напівпровідників і діелектриків.

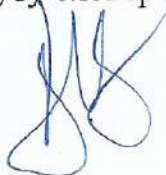
На наш погляд, результати роботи можна рекомендувати для використання науковими співробітниками, що працюють у області фізики напівпровідників, зокрема в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є.Лашкарьова НАН України (м. Київ), Інститут фізики НАНУ (м. Київ), Інституті конденсованих систем НАН України (м. Львів), Інститут електронної фізики НАНУ (м. Ужгород), Національному університеті "Львівська політехніка" (м. Львів), Чернівецькому національному університеті ім. Ю. Федьковича (м. Чернівці), НВО «Карат» (м. Львів) та інших наукових та освітніх установах України.

Дисертаційна робота пройшла хорошу **апробацію** на вітчизняних і міжнародних наукових конференціях та семінарах. Основний зміст дисертації викладено у п'яти наукових статтях, зокрема в журналах «Фізика і хімія твердого тіла», "Optical Materials", "Journal of Applied Spectroscopy", "Physics and chemistry of solid state", а також у 10 тезах і матеріалах конференцій. Опубліковані праці повністю відображають матеріал дисертації.

Автореферат цілковито відповідає змістові дисертації й у повному обсязі відображає усі найважливіші результати, положення та висновки роботи.

Висновок. Враховуючи наведені вище аргументи, вважаю, що дисертаційна робота “Спектрофотометричні дослідження функціональних матеріалів на основі некристалічних халькогенідів для оптоелектроніки та оптичного запису інформації” за актуальністю, обсягом виконаних досліджень, науковим рівнем, новизною та практичним значенням, а також публікацією і апробацією основних результатів цілком 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, **Шпак Олександр Іванович**, 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
завідувач відділу Інституту електронної
фізики НАН України



Маслюк В.Т.

Підпис Маслюка Володимира Трохимовича засвідчую:

Вчений секретар
Інституту електронної фізики НАН України
кандидат хімічних наук



Романова Л.Г.

11.04. 2021 р.