

# ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу

Шпака Олександра Івановича

**“Спектрофотометричні дослідження функціональних матеріалів на основі некрystalічних халькогенідів для оптоелектроніки та оптичного запису інформації”**,

подану на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків

Розвиток сучасних технологій та їх впровадження у промислове виробництво стимулює активне дослідження нових технологічних матеріалів з прогнозованими та керованими параметрами. Науковий та прикладний інтерес до багатофункціональних склоподібних матеріалів обумовлений можливістю значної модифікації і навіть принципової зміни їх властивостей. У цьому плані безсумнівний інтерес представляють халькогенідні склоподібні матеріали. Завдяки особливостям електронної та атомної будови їм притаманні унікальні фізичні властивості, які істотно змінюються при модифікуванні (зміна хімічного складу та технології одержання, дія зовнішніх чинників).

Халькогенідні склоподібні напівпровідники (ХСН), як функціональні матеріали є важливими компонентами елементів оптики та оптоелектроніки, оптичних систем реєстрації інформації, твердотільних дозиметричних і сенсорних систем (у тому числі і біосенсорних). Оптичні волокна на основі модифікованих ХСН використовують в сенсорах волоконної ІЧ термометрії та спектроскопії, ближньопольової мікроскопії. Модифіковані сріблом халькогенідні стекла характеризуються високими оптичними нелінійними характеристиками (значення нелінійного показника заломлення таких матеріалів на 2-3 порядки вище, ніж для кварцових стекол), що дає можливість використання їх для надшвидкого оптичного перемикавання. Активно проводяться роботи по розробці на основі модифікованих ХСН і іоноселективних мембран та твердотільних джерел струму. Вивчення процесів, у тому числі і процесів розупорядкування, що відбуваються при модифікуванні, змін характеристик стекол та їх механізми є важливими для контрольованої зміни властивостей таких середовищ. У зв'язку з цим, **актуальність дисертаційної роботи**, присвяченої вивченню впливу різних видів (структурного, температурного та композиційного) розупорядкування на оптико-рефрактометричні (ОР) і електрофізичні властивості стекол систем Ag(Hg)-As-S(Se), а також дослідженню фізичних процесів, що відбуваються в них при зміні температури та хімічного складу, не викликає сумніву.

Актуальність дисертації визначається і зв'язком роботи з рядом науково-дослідних тем і проектів, що виконувалися в Ужгородському національному

університеті (їх перелік приводиться на першій і другій сторінці автореферату на дванадцятій сторінці дисертації).

В роботі одержана низка **нових** оригінальних результатів. До найбільш вагомих можна віднести наступні:

- На основі результатів досліджень спектральних залежностей краю фундаментального поглинання стекел систем в широкому інтервалі температур та розрахунків його енергетичних параметрів (ширина оптичної псевдо щілини  $E_g^*$ , урбахівська енергія  $E_U$  та параметри електрон-фононої взаємодії (ЕФВ) ( $\sigma_0$  та  $\hbar\omega_p$ )), встановлено, що експоненціальна форма краю поглинання визначається ЕФВ, а його енергетичне положення і ширина – впливом структурного, композиційного та температурного розупорядкування. Нелінійні зменшення  $E_g$  і збільшення  $E_U$  при зростанні вмісту  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})$  у складі стекел  $\text{As}_2\text{S}(\text{Se}_3)$  та  $\text{HgSe}$  в  $\text{As}_2\text{Se}_3$  обумовлено зростанням композиційного розу порядкування. Структурне розупорядкування в стеклах системи  $\text{Ag-As-S}$  відповідає за температурну поведінку їх краю поглинання.
- Показано, що концентраційні залежності ширини оптичної псевдо-щілини стекел систем  $\text{Ag}(\text{Hg})\text{-As-S}(\text{Se})$  визначаються зміною структури і співвідношенням енергій зв'язків  $\text{As-S}(\text{Se})$  і  $\text{Ag}(\text{Hg})\text{-S}(\text{Se})$ , причому їх нелінійна поведінка пов'язується з перерозподілом густини заряду валентних електронів між різними зв'язками та різницею електронегативностей катіонів або аніонів, пропорційних флуктуаціям електричного потенціалу. Збільшення розупорядкованості у срібловмісних системах, яке супроводжується збільшенням урбахівської енергії, пов'язується з додатковим розупорядкуванням, зумовленим наявністю рухливих катіонів  $\text{Ag}^+$ .

Не викликає сумніву і **практична значимість роботи**:

- Запропонований метод розрахунку концентраційних та дисперсійних залежностей показників заломлення з використанням концентраційних залежностей ширини оптичної псевдощілини може бути використаний для прогнозування оптико-рефрактометричних параметрів стекел подібного типу.
- Отримані результати розширюють широке підґрунтя для розуміння впливу різних видів розупорядкування на оптичні та електрофізичні властивості халькогенідних стекел в системах  $\text{Ag}(\text{Hg})\text{-As-S}(\text{Se})$ , які можуть знайти застосування в якості неорганічних фоторезистів для голографії та систем оптичного запису інформації, термочутливих елементів волоконно-оптичних термометрів, активних елементів акустооптичних пристроїв.

### **Загальна оцінка роботи:**

Дисертаційна робота Шпака О.І. є завершеною науковою роботою, яка містить нові, науково-обґрунтовані результати цілеспрямованих, експериментальних і теоретичних досліджень. Вона складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел із 193 найменувань, містить 62 рисунки та 8 таблиць. Загальний обсяг роботи становить 152 сторінки.

У **вступі** обґрунтовано актуальність роботи, сформульовано мету і завдання досліджень, описано об'єкт, предмет та методи досліджень, показано наукову новизну і практичне значення дисертаційної роботи, наведено дані про особистий внесок здобувача, а також відомості про апробацію роботи та публікації.

**Перший розділ** дисертації присвячено аналізу літературних даних про особливості структури, фізико-хімічних, електрофізичних і оптичних властивостей стекол на основі сульфїду селену і селенїду миш'яку, модифікованих сріблом і ртуттю, та впливу на них композиційного і температурного розупорядкування. Розглянуто сучасні моделі структури досліджуваних матеріалів, визначена роль структурних дефектів у формуванні їх ближнього і проміжного порядків. Обґрунтовано вибір досліджуваних матеріалів, наведено структурні схеми установок та опис методик дослідження оптичних, електричних і діелектричних властивостей стекол.

**Другий розділ** дисертації присвячено розгляду оптичних процесів в області краю власного поглинання стекол систем  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{As}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{HgSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$  в широкому інтервалі температур ( $77\div 390$  K). Наведено результати досліджень спектральних залежностей краю поглинання та розрахунків його енергетичних параметрів ( $E_g^*$  і  $E_U$ ) та параметрів ЕФВ ( $\sigma_0$  та  $\hbar\omega_p$ ) та впливу на процеси оптичного поглинання, форму та енергетичні параметри краю різних типів (структурного, композиційного, температурного) розупорядкування. Зроблено припущення, що нелінійні зменшення  $E_g^*$  та збільшення  $E_U$  викликані зростанням композиційного розупорядкування в стеклах систем  $\text{Ag}(\text{Hg})-\text{As}-\text{S}(\text{Se})$ , що може бути обумовлено перерозподілом густини валентних електронів між різними хімічними зв'язками та різницею електронегативностей катіонів або аніонів, пропорційних флуктуаціям електричного потенціалу. Приведено оцінку внесків різних типів розупорядкування у розмиття краю поглинання. На основі проведених досліджень та теоретичних розрахунків показано, що експоненціальна форма краю поглинання визначається електрон-фононою взаємодією, а його енергетичне положення і ширина впливом різних типів структурного розупорядкування.

У **третьому розділі** викладено результати досліджень у широких спектральному діапазоні ( $0.95\div 12$  мкм) і температурному інтервалі ( $77\div 400$  K) спектральних і температурних залежностей показника заломлення ( $n$ ) в стеклах систем  $\text{As}-\text{Se}$ ,  $\text{As}_2\text{S}_3-\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}-\text{As}_2\text{S}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_3$ ,  $\text{Ag}_2\text{S}_2\text{Se}-\text{As}_2\text{Se}_5$ ,  $\text{HgSe}-\text{As}_2\text{Se}_3$ . Проаналізовано результати впливу аніонного ( $\text{S}\rightarrow\text{Se}$ ) та

катионного ( $\text{Ag} \rightarrow \text{Hg}$ ) заміщення на рефрактометричні параметри стекол та обговорено причини їх залежності від хімічного складу.

Наведено результати досліджень дисперсії  $n$  та температурного коефіцієнта  $dn/dT$  стекол вказаних систем, розглянуто механізми, які визначають величину і знак  $dn/dT$ , проведено оптико-рефрактометричний аналіз дисперсійних кривих і розрахунків ОР-параметрів, залежних від хімічного складу стекол та температури.

**У четвертому розділі** наведено результати досліджень електропровідності (на постійному і змінному струмах), діелектричної проникності стекол систем  $\text{Ag}_2\text{S}(\text{Se})\text{-As}_2\text{S}(\text{Se})_3$  та  $\text{HgSe-As}_2\text{Se}_3$ , визначено внесок різних видів поляризацій в діелектричну проникність стекол та механізми електропровідності, наведено результати розрахунків значень поляризацій (сумарної, атомної та електронної), на основі аналізу концентраційних залежностей яких зроблено висновки про структурні зміни, які проходять в стеклах при зміні хімічного складу. На основі досліджень швидкостей поширення  $\text{УЗ}$  хвиль та розрахунків показана можливість створення на основі стекол системи  $\text{Hg-As-Se}$  акустооптичних пристроїв. Розглянуті перспективи використання досліджених стекол в якості неорганічних фоторезистів для голографії та систем оптичного запису інформації, термочутливих елементів волоконно-оптичних термометрів.

Основні результати дисертаційного дослідження узагальнені у висновках і приведені у кінці роботи та авторефераті.

**Достовірність** отриманих результатів визначається надійністю сучасних експериментальних методик, використанням апробованих теоретичних підходів і сучасних програмних засобів, відтворюваністю одержаних результатів, узгодженістю експериментальних результатів з теоретичними розрахунками та літературними даними. Результати досліджень апробовані на українських і міжнародних конференціях та опубліковані у фахових періодичних виданнях з обов'язковою процедурою рецензування.

Водночас слід звернути увагу на те, що в роботі наявні певні **недоліки**, зокрема:

1. В роботі виконаний великий об'єм досліджень по впливу структурного, композиційного та температурного розупорядкування на процеси оптичного поглинання, форму та енергетичні параметри краю поглинання. При цьому, зокрема, встановлено, що при введенні в сульфід миш'яку 5 мол.%  $\text{Ag}_2\text{S}$  внесок композиційного розупорядкування зростає з 69% до 87%. Однак, пояснення способу визначення внеску даного розупорядкування, як і внесків інших типів розупорядкування в урбахівську енергію, не знайшло належного пояснення у дисертаційній роботі.

2. Дуже цікавим експериментальним фактом, наведеним у дисертаційній роботі, є виявлення різкого збільшення урбахівської енергії (майже у 4 рази) при переході від скла  $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.05}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.95}$  до скла  $(\text{Ag}_2\text{S})_{0.1}(\text{As}_2\text{S}_3)_{0.9}$ . Однак, на жаль, у роботі немає достатньо детального пояснення даного факту.

3. У третьому розділі дисертаційної роботи представлені результати досліджень спектральних та температурних залежностей показника заломлення стекел систем  $\text{Ag}(\text{Hg})\text{-As-S}(\text{Se})$ . При цьому для опису дисперсійних залежностей показників заломлення були використані два співвідношення – оптико-рефрактометричне та Уемпла-Ді Доменіко. Однак, ні в роботі, ні в авторефераті не зроблено чіткого наголосу про необхідність застосування цих двох співвідношень.
4. Не зрозуміло, чим керувався пошукач при формуванні змісту четвертого розділу? В §4.2 наводяться результати розрахунків сумарної поляризації стекел, які проводяться на основі результатів досліджень їх діелектричної проникності  $\epsilon$ , а результати досліджень  $\epsilon$  представлені в §4.3.
5. Існує певна незручність сприйняття матеріалу, де наводяться значення температури. Так, у тексті дисертаційної роботи автор обрав представлення результатів, використовуючи значення температури у градусах Кельвіна (графічне представлення та чисельні значення). Разом з тим, у багатьох місцях використовується значення температури у градусах Цельсія.
6. В роботі зустрічаються різні назви одного і того ж терміну ("скловидні" і "склоподібні") (с.3 автореферату, с.15 дисертації), некоректні терміни ("свіжо осадженого...скловидного  $\text{As}_2\text{Se}_3$ ") (с.100), однакові позначення різних фізичних величин ( на с.107 символом  $P$  позначено молярну поляризацію, а на с.109 у тексті і на рис.4.1 – молярну рефракцію).
7. Як в авторефераті, так і в дисертаційній роботі зустрічаються описки (наприклад, замість  $\text{Ag}_2\text{S}$  записано  $\text{As}_2\text{Se}$ (с.75)), невдалі вирази, помилки друку і неточності.

Однак, ці зауваження аж ніяк не зменшують наукової і практичної цінності виконаних досліджень і висновків та не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи Шпака О.І.

Основні результати доповідалися на багатьох конференціях різного рівня. Публікації дисертанта повністю відображають суть виконаних досліджень та представлених в дисертації експериментальних та теоретичних результатів.

Автореферат в повній мірі відображає матеріал, викладений в дисертації.

### **Висновок**

Дисертаційна робота О.І. Шпака «Спектрофотометричні дослідження функціональних матеріалів на основі некристалічних халькогенідів для оптоелектроніки та оптичного запису інформації» за актуальністю теми, науковою новизною та практичною цінністю отриманих результатів відповідає всім вимогам МОН України, які ставляться до кандидатських дисертацій згідно Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника, затвердженого

постановою Кабінету міністрів України від 24 липня 2013 року № 567, а її автор **Шпак Олександр Іванович**, заслуговує на присудження йому ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.10 – фізика напівпровідників і діелектриків.

**Офіційний опонент:**

Завідувач Ужгородською лабораторією  
матеріалів оптоелектроніки та фотоніки  
Інституту проблем реєстрації  
інформації НАН України  
доктор фіз.-мат. наук, професор



**Рубіш Василь Михайлович**

