

## ВІДГУК

**офіційного опонента на дисертаційну роботу Шпотюка Михайла Володимировича “Фізичні особливості радіаційно-структурної модифікації ковалентно-сіткового скла As-S”, представлену на здобуття наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.**

Даний відгук підготований за матеріалами дисертації, що включають рукопис дисертаційної роботи обсягом 345 сторінок та автореферат обсягом 33 сторінки.

**Актуальність теми.** Останнім часом спостерігається інтенсивний розвиток інфрачервоної (ІЧ) фотоніки та оптоелектроніки, що зумовлений суттєвим зростанням попиту на різноманітні оптичні пристрої такі як хвилеводи, сенсори, волокна, резонатори, детектори, підсилювачі та перетворювачі сигналів тощо. Одними з найперспективніших матеріалів для таких пристроїв є оптичні матеріали із невпорядкованою структурою скла, які отримуються з використанням значно дешевшої технології в порівнянні з їх кристалічними аналогами. Особливе місце серед таких матеріалів займають матеріали на основі халькогенідного напівпровідникового скла (ХНС) з різним складом, які характеризуються високим вмістом елементів-халькогенів і отримуються швидким загартуванням відповідного розплаву.

Однак, експлуатаційні властивості ХНС не завжди задовольняють вимоги, поставлені розробниками відповідних пристроїв. У зв'язку з цим існує актуальна проблема пошуку нових складів ХНС та ефективних шляхів їх модифікації з метою отримання функціонально-оптимізованих, високонадійних та стійких матеріалів даного класу. Оскільки однією з особливостей ХНС є унікальна чутливість до дії різних зовнішніх чинників, то для вирішення поставленої проблеми логічним є використання зовнішньо-індукованої модифікації цих матеріалів. Однією з найефективніших зовнішньо-індукованих модифікацій ХНС є радіаційно-структурна модифікація (РСМ) під впливом інтенсивного  $\gamma$ -опроміненням джерелом  $^{60}\text{Co}$ , що характеризується цілою

низкою переваг, зокрема досить високою енергією  $\gamma$ -квантів, їх високою проникною здатністю, відсутністю атомних зміщень і твердотільних ядерних реакцій. Слід відзначити, що до виконання цієї дисертаційної роботи була відсутня як коректна методика проведення цільової РСМ в ХНС, так і оцінка її ефективності через наявність супутніх неконтрольованих процесів і домішок.

Дана дисертаційна робота спрямована на встановлення композиційних особливостей радіаційно-індукованих змін різного походження на різних рівнях структурної організації в ХНС системи As-S та відпрацювання методології оцінки її ефективності і критеріальної параметризації спостережуваних явищ. В сукупності це дало можливість розв'язати актуальну наукову проблему – отримання високостабільних ХНС з оптимальними експлуатаційними властивостями для ефективного використання в сучасних пристроях ІЧ фотоніки та оптоелектроніки.

**Зв'язок роботи з науковими програмами та темами науково-дослідних робіт.** Дисертаційна робота містить результати, отримані при виконанні науково-дослідних робіт (НДР), в яких автор приймав безпосередню участь протягом 2010 – 2018 рр. Серед цих робіт є держбюджетні НДР, проект Держінформнауки України, проекти Державного фонду фундаментальних досліджень України, гранти Президента України докторам наук і для підтримки наукових досліджень молодих учених, проекти Українського Науково-Технологічного Центру, науково-дослідна робота за програмою Партнерства Україна – НАТО, індивідуальний грант Міжнародного Вишеградського Фонду.

Напрямок досліджень обраний відповідно з науковим напрямком роботи кафедри напівпровідникової електроніки Національного університету „Львівська політехніка”: „Фізико-хімічні процеси синтезу та контрольованої модифікації властивостей матеріалів функціональної, мікро- та наноелектроніки”.

**Наукова новизна отриманих результатів.** Характерною особливістю даної дисертаційної роботи є вирішення важливої та актуальної наукової задачі – вивченні явищ радіаційно-структурної модифікації ХНС, зокрема

встановлення фізичних закономірностей, адекватних механізмів і критеріальних параметрів РСМ, викликаних інтенсивним високоенергетичним  $\gamma$ -опроміненням в ковалентно-сітковому склі As-S, що має важливе значення для розвитку технології і фізики неупорядкованих твердих тіл.

До найважливіших положень, які визначають основні результати і новизну дисертаційної роботи, на мою думку, слід віднести такі:

- обґрунтовано методологічну доцільність експериментальної реєстрації власних радіаційно-індукованих оптичних ефектів в ХНС у режимі зворотної хронології неперервних *in-situ* вимірювань, на противагу до прямої хронології *ex-situ* вимірювань. Доведено можливість адекватного розмежування радіаційно-оптичного відклику від власних та супутніх радіаційно-індукованих змін домішкового походження у ХНС;
- встановлено композиційні особливості РСМ спектральних залежностей оптичного пропускання в  $\gamma$ -опромінених сіткових ХНС системи As-S та показано, що при цьому можуть мати місце ефекти короткохвильового (для S-збагачених ХНС) та довгохвильового (при наближенні до стехіометрії  $As_2S_3$ ) радіаційного зсуву краю фундаментального оптичного поглинання. Спостережувані зміни віднесено до процесів радіаційно-індукованого фізичного старіння і власних деструкційно-полімеризаційних перетворень з утворенням заряджених дефектів, відповідно;
- продемонстровано дефектне походження радіаційно-стимульованої метастабільності в ХНС системи As-S на основі результатів, отриманих сучасними методами позитронно-електронної анігіляційної спектроскопії, які дозволили ідентифікувати процеси еволюції супутнього внутрішнього вільного об'єму, пов'язані з перетворенням аномально-координованих заряджених дефектів;
- запропоновано кількісний критерій для оцінки ефективності РСМ в ХНС на основі врахування перехідних та після-радіаційних релаксаційних вкладів, в межах якого метастабільний радіаційно-оптичний відклик описано як власний деструкційно-полімеризаційний процес, що залежить від радіаційно-

індукованого дисбалансу в розподілі ковалентних зв'язків, супутнього вільного об'єму, доступного для релаксації, та надлишку некомпенсованого електричного заряду на аномально-координуваних атомах ХНС. Показано, що запропонований кількісний критерій адекватно описує композиційні залежності реверсивних індукованих змін оптичних параметрів ХНС систем As-S(Se) у всьому діапазоні їх сітковості.

**Практична цінність роботи.** Практична цінність дисертаційної роботи полягає в тому, що її результати можуть бути використані для отримання придатних для використання в оптичному приладобудуванні ХНС з оптимальним набором фізичних властивостей завдяки їхній цілеспрямованій РСМ. Ще одним аспектом практичної цінності результатів даної роботи є можливість передбачення концентраційних діапазонів радіаційної стійкості ХНС, які використовуються для пристроїв ІЧ фотоніки та оптоелектроніки.

**Рівень обґрунтованості наукових положень, висновків і рекомендацій, їх достовірність та новизна.** Сформульовані у дисертаційній роботі наукові положення, висновки та рекомендації всебічно проаналізовані та обґрунтовані. Отримані в дисертації результати узгоджуються з основними принципами фізики твердого тіла, а використані методи і підходи для їхнього доведення є адекватними і коректними. Обґрунтованість одержаних результатів забезпечується відповідними теоретичними обчисленнями і оцінками. Теоретичні обчислення ґрунтуються на використанні апробованих методів комп'ютерного моделювання та аналізу. Експериментальні дослідження базуються на коректному проведенні експериментів та обробці отриманих результатів з використанням теорії похибок. Узгодження експериментальних результатів з теоретичними обчисленнями підтверджує їх достовірність.

Результати, приведені в дисертації, пройшли досить добру апробацію на понад 30 українських та міжнародних наукових і науково-практичних конференціях, семінарах та форумах.

**Структура роботи.** Рукопис дисертації містить Вступ, сім Розділів, Висновки і Список використаних джерел. Загальний обсяг дисертаційної

роботи становить 345 сторінок, в межах яких є 247 сторінок основного тексту, 56 рисунків, 23 таблиці та Список використаних джерел із 472 найменувань на 50 сторінках.

Дисертація побудована таким чином, що в ній спочатку описано і проаналізовано стан проблеми з використанням відповідних літературних даних (**Розділ 1**), далі описані використані методики досліджень (**Розділ 2**), а потім викладені і проаналізовані отримані результати, які стосуються встановлення особливостей радіаційно-індукованих змін різного походження та на різних рівнях структурного впорядкування в ХНС системи As-S (**Розділи 3 – 6**), а вкінці (**Розділ 7**) розвинуто і запропоновано кількісний критерій оцінки ефективності РСМ у сіткових ХНС, що враховує всі суттєві фактори, встановлені в роботі.

**Повнота викладу отриманих результатів в опублікованих працях.** Основні наукові та практичні результати дисертації, а також зроблені на їх основі висновки і рекомендації достатньо добре викладені в 63 опублікованих працях, з яких 27 статей у фахових виданнях (в тому числі 18 статей у виданнях, що внесені до міжнародних наукометричних баз даних) та 36 тез доповідей у збірниках праць наукових конференцій та форумів.

Зміст дисертації викладено послідовно і зрозуміло, а її рукопис оформлений з дотриманням вимог до дисертаційних робіт. Автореферат добре відображає основні положеннями та результати дисертаційної роботи.

**Зауваження до рукопису дисертації і автореферату.** Поряд із відзначеними вище вагомими результатами, отриманими автором дисертації, у мене є декілька зауважень до дисертаційної роботи і автореферату.

- 1) В дисертації і авторефераті приведені і описані перший гострий пік в рентгенодифракційних профілях неочищених  $\gamma$ -опромінених, відпалених та відновлених ХНС  $As_2S_3$ . Вважаю, що для кращої роздільної здатності доцільно було б зробити Фур'є перетворення цих рентгенодифракційних профілів і отримати парні функції радіального розподілу та проаналізувати

- їх з метою оцінки міжатомних відстаней та координаційних чисел першої і навіть другої координаційних сфер в структурі досліджуваних зразків ХНС.
- 2) В якості основного параметра для аналізу оптично-радіаційного відгуку в роботі використовується оптичне пропускання ( $T^{opt}$ ), хоча цей параметр не має конкретного фізичного змісту. На мою думку, для аналізу оптично-радіаційного відгуку доцільніше було б використовувати коефіцієнт оптичного поглинання ( $\alpha$ ).
  - 3) Незрозуміло, чому не співпадають температури відпалів ( $T_{ann}$ ) досліджуваних зразків скла, які проводились відразу після синтезу для усунення залишкових напружень і підчас експериментальних досліджень?
  - 4) В дисертації не пояснено, чому максимальна температура розігріву досліджуваних зразків скла при  $\gamma$ -опроміненні була 28 °С. Чи це особливості опромінювальної установки, чи цілеспрямовано закладений параметр?
  - 5) В роботі однозначно не вказано, яка передісторія зразків (відпалені чи відновлені) є оптимальною для збільшення ефективності їхньої радіаційно-структурної модифікації.
  - 6) Автор дисертації припускає, що одним з основних радіаційно-стимульованих ефектів у ХНС системи As-S є утворення парних дефектів типу  $As_4^+ - S_1^-$ . При цьому в роботі відсутні власні експериментальні підтвердження наявності дефектів типу  $As_4^+ - S_1^-$  в  $\gamma$ -опромінених ХНС.
  - 7) В дисертації і авторефераті приведені 3 статті автора, опубліковані у журналі „Вісник Національного університету „Львівська політехніка”, Серія Електроніка”, який не належить до списку журналів, що відносяться до спеціальності „Фізика твердого тіла”.

Крім цих основних зауважень, слід відзначити, що у тексті дисертації та авторефераті трапляються невдалі наукові терміни, стилістичні і граматичні помилки, наприклад: “індуковане просвітління”, “термічно зістарені скла”, “зарядження-розрядження пустот”, “РД-спектри”, “на поверхні зразків, окупованих кристалітами”, “найбільш близькі”, “термолюмінесценсії”, а також надто довгі речення, що утруднює розуміння їх змісту.

**Висновки щодо відповідності дисертації встановленим вимогам.**

Вказані зауваження і недоліки не впливають на обґрунтованість викладених у дисертаційній роботі основних результатів та принципів положень і не зменшують її наукової та практичної цінності.

Дисертація Шпотюка Михайла Володимировича “Фізичні особливості радіаційно-структурної модифікації ковалентно-сіткового скла As-S” є завершеною науковою роботою, в якій отримані нові науково-обґрунтовані результати, що в сукупності розв’язують актуальну наукову проблему, яка полягає у вивченні явищ радіаційно-структурної модифікації ХНС, зокрема встановлення фізичних закономірностей, адекватних механізмів та критеріальних параметрів РСМ, викликаних інтенсивним високоенергетичним  $\gamma$ -опроміненням в ковалентно-сітковому склі As-S, що має важливе значення для розвитку фізики твердого тіла.

За актуальністю теми та рівнем обґрунтування положень, науковою і практичною цінністю, дана дисертаційна робота відповідає вимогам Порядку присудження наукових ступенів, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 № 567 та МОН України, а її автор Шпотюк Михайло Володимирович, заслуговує присудження наукового ступеня доктора фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент,  
доктор фізико-математичних наук,  
старший науковий співробітник,  
завідувач сектору спектроскопії  
Інституту фізичної оптики імені О.Г. Влоха

Б. В. Падляк

*Підпис Падляка Б. В. засвідчує.*  
*Вчений секретар*  
*Інституту фізичної оптики імені О. Г. Влоха*  
*Косарчук М.*

