

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу **Буківського Анатолія Петровича** “Природа та кінетика фотолюмінесценції гетерогенних твердих розчинів PbCdI_2 ”, яку подано на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Важливе місце серед завдань сучасної прикладної фізики твердого тіла займає пошук нових перспективних матеріалів для розробки сцинтиляційних детекторів іонізуючого випромінювання, зокрема рентгєнівських (X-) та γ -променів, в яких відбувається пряме перетворення енергії радіаційного випромінювання у видиме світло. Серед напівпровідникових матеріалів шаруваті кристали PbI_2 разом з іншими кристалами цього типу (HgI_2 та CdI_2) вже широко використовуються для розробки сцинтиляційних детекторів, проте, вони потребують кріогенного охолодження. Можливість уникнути кріогенного охолодження детекторного матеріалу для твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ у зв'язку з виявленням у них інтенсивної фотолюмінесценції (ФЛ) та люмінесценції при збудженні X-променями (ХЛ) при кімнатній температурі обумовлює підвищений інтерес до цих матеріалів.

Іншим цікавим аспектом твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ є виявлення усередині їхніх шарів нанокластерів (НКЛ) PbI_2 різних розмірів вбудованих у шари CdI_2 . Окрім визначення ролі квантово-розмірних станів, становить інтерес і положення глибоких рівнів для областей кристала субмікронного і мікронного розмірів в умовах наявності в них НКЛ різних розмірів. Природа центрів випромінювальної рекомбінації у твердих розчинах $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ була мало вивчена, тому тема дисертаційної роботи Буківського А.П., пов'язана із експериментальним з'ясуванням структурних і фотолюмінесцентних характеристик цього матеріалу та визначенням їхніх температурних змін і кінетичних параметрів, є, безумовно, актуальною.

На актуальність обраної теми вказує і те, що дисертаційна робота Буківського А.П. виконувалася у відділі оптики та спектроскопії кристалів Інституту фізики Національної академії наук України у рамках бюджетних наукових тем № 1.4. В/171 “Спектроскопічні дослідження електронних і структурних властивостей перспективних напівпровідникових кристалів групи A_2B_6 та кристалів з шаруватою структурою”, номер державної реєстрації 0113U001673; №1.4. В/194 “Дослідження природи структурних і домішкових дефектів, механізмів та динаміки рекомбінаційних процесів в розупорядкованих напівпровідникових матеріалах”, номер державної реєстрації 0118U003379; №1.4. ВЦ/188 “Фундаментальні процеси, що визначають властивості новітніх фізичних об'єктів та матеріалів для електроніки, оптоелектроніки, фотоніки та спінтроніки”, номер державної реєстрації 0117U002612.

Дисертація складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел, що містить 130 найменувань. Результати дисертації викладено на 123 сторінках.

У вступі дана загальна характеристика роботи. Обґрунтована актуальність теми дисертації, сформульована мета роботи та задачі, які потрібно вирішити для її досягнення, вказано на зв'язок роботи з плановими завданнями відділу оптики та спектроскопії кристалів Інституту фізики НАН України. Описані мета дисертаційної роботи, об'єкти, предмет та методи досліджень, наукова новизна та практичне значення отриманих результатів. Зазначено особистий внесок здобувача, перелік конференцій, на яких було апробовано результати роботи та стисло викладена структура дисертації.

У першому розділі представлено огляд літератури, де розглянуто структурні особливості шаруватих кристалів та методи їх отримання, а також наведено літературні дані про енергетичну структуру кристалів CdI_2 та PbI_2 , формування екситонних та глибоких станів у твердих розчинах $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$. Аналіз літературних даних дозволив окреслити нерозв'язані задачі, які стосуються фотолюмінесцентних характеристик цього напівпровідникового матеріалу. Наведено детальний опис технології виготовлення зразків, методів дослідження їх оптичних властивостей при оптичному та рентгенівському збудженні, а також методик визначення спектрів фотодифузійного струму та фотопровідності.

У другому розділі значну увагу приділено визначенню морфології поверхні твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ методом сканувальної електронної мікроскопії та їхньої кристалічної структури з аналізу спектрів дифракції рентгенівських променів. Дослідження спектрів ФЛ із розділенням у часі дозволило при кімнатній температурі виявити смугу випромінювання вільних екситонів у нанокластерах PbI_2 , які утворюються у кристалічній матриці твердого розчину $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ всередині кристалічних шарів і для яких проявляється квантово-розмірний ефект. Щодо стаціонарних спектрів ФЛ, то отримані результати пояснено із використанням моделі автолокалізованих екситонів на зв'язках Pb-I на поверхні нанокристалів, які утворюються в результаті термічної активації або квантового тунелювання делокалізованих екситонів через бар'єр при довільній температурі.

Третій розділ присвячено дослідженню температурної залежності спектрів стаціонарної ФЛ шаруватих твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$. Розкладання спектрів на 6 окремих смуг із подальшим аналізом температурної залежності параметрів цих смуг дозволило зробити припущення щодо природи окремих смуг ФЛ та відповідних рекомбінаційних процесів. З'ясовано, що загальний спектр люмінесценції $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$ визначається внесками рекомбінаційного випромінювання вільних і зв'язаних екситонів (Е) у великих та малих НКЛ PbI_2 , автолокалізованих на поверхні малих НКЛ екситонів (АЛЕ), рекомбінації донорно-акцепторних пар (ДАП) за участі мілких (D1, D2) та глибоких (G1, G2) структурних дефектів. Нарешті, наведено результати дослідження спектрів ХЛ твердих розчинів $\text{Pb}_{1-x}\text{Cd}_x\text{I}_2$. Їх порівняння зі спектрами ФЛ дозволило зробити висновок, що вони є подібними, а перерозподіл інтенсивностей

окремих смуг люмінесценції зумовлено значною відмінністю енергій збуджуючого випромінювання.

У четвертому розділі представлено результати вимірювань та аналізу затухання у часі окремих смуг ФЛ твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI$. Розглянуто два математичні методи аналізу часових залежностей інтенсивності сигналу ФЛ, з яких перевагу надано апроксимації сумою простих експонент. Представлено результати аналізу кінетик окремих смуг, що формують спектр ФЛ таких матеріалів. Визначено часи затухання та їх розподіл для вільних та зв'язаних екситонів, автолокалізованих екситонів та донорно-акцепторних пар різної природи.

Дисертаційна робота завершується висновками, які узагальнюють результати проведених досліджень.

Наукова новизна дисертаційної роботи визначається сучасним рівнем отриманих результатів. На мій погляд, серед них найбільш важливими є такі:

1. Визначено морфологію поверхні та особливості кристалічної структури гетерогенного твердого розчину $Pb_{1-x}Cd_xI_2$.
2. З'ясовано природу оптичних переходів, які формують окремі смуги люмінесценції, та запропоновано енергетичну діаграму рівнів, що властиві гетерогенним твердим розчинам $Pb_{1-x}Cd_xI_2$.
3. Запропоновано механізм автолокалізації екситонів, пов'язаний з деформацією іонно-ковалентних зв'язків $Pb-I$ на поверхні нанокластерів.
4. За результатами досліджень кінетики інтенсивності окремих смуг ФЛ та їх математичного аналізу визначено часи життя та їх розподіл для збуджених станів, які властиві гетерогенним твердим розчинам $PbCdI_2$.

Більшість висновків, наведених у дисертаційній роботі, є ретельно обґрунтованими, отже, їх достовірність не викликає сумнівів. Вони підтверджені численними вимірюваннями, всебічним аналізом експериментальних результатів, а також їх апробацією на конференціях і публікаціями у фахових журналах.

Отримані у дисертації результати мають велику практичну цінність. Зокрема, за результатами досліджень показано:

1. Властива гетерогенним твердим розчинам $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ інтенсивна ФЛ і ХЛ відкриває можливість їх використання для виготовлення високоефективних сцинтиляційних детекторів Х- та γ -випромінювання, які не потребують охолодження і можуть застосовуватися при кімнатній температурі.
2. Виявлено, що збільшення кількості НКЛ PbI_2 малих розмірів приводить до підвищення інтенсивності випромінювання, а зменшення їх розміру – до підвищення як інтенсивності випромінювання так і радіаційної стійкості таких матеріалів.
3. Визначено концентрацію компонент складу гетерогенного твердого розчину $Pb_{1-x}Cd_xI_2$, що є близькою до оптимальної. Показано, що при

значенні X близькому до 0.7 інтенсивність світіння експериментальних зразків є максимальною.

4. З'ясовано, що оптичний відгук $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ є швидким, а пристрої, які можуть бути виготовлені на їх основі – швидкодіючими. Враховуючи прояв інтенсивної ХЛ таких матеріалів при кімнатній температурі показано, що гетерогенні напівпровідники $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ є перспективними матеріалами для виготовлення на їх основі високоефективних швидкодіючих неохолоджуваних сцинтиляційних детекторів X - та γ -випромінювання.

Ці результати можна рекомендувати для використання на підприємствах електронної галузі та у технологічних підрозділах наукових установ: в Інституті фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, у Чернівецькому державному університеті, НТУУ “КПІ” тощо.

Загалом, дисертаційна робота Буківського А.П. містить багато нових фізичних результатів, написана хорошою українською мовою і чудово ілюстрована, хоча до неї можна зробити і певні зауваження:

1. В огляді літератури (с. 24) із посиланням на джерело [104] здобувач відносить кристали SiC до шаруватих, хоча політипні модифікації SiC ні за структурою, ні за температурою плавлення, ні за твердістю не мають нічого спільного з ними.

2. На с. 67 стверджується, що “Ширина забороненої зони кристала PbI_2 приблизно дорівнює енергетичному положенню вільного екситона плюс його енергія зв'язку”, хоча прийнято вважати таку суму точним значенням.

3. На с. 69 у поясненні до виразу (3.1) для енергії фотона, пов'язаного з безфононою лінією рекомбінації донорно-акцепторної пари, вказано, що R – середня відстань між донорами та акцепторами, тоді як R є відстанню між ними, яка може приймати певні дискретні значення. Надалі на с. 109 вжито вірне пояснення для параметра R .

4. При обговоренні особливостей спектрів ХЛ здобувач стверджує “можна очікувати, що у випадку X -збудження електрон-фононна взаємодія сильніша, ніж при збудженні світлом “. За визначенням електрон-фононна взаємодія (ЕФВ) – це взаємодія вільних носіїв заряду з квантами коливань кристалічної ґратки. У напівпровідниках із переважно ковалентними зв'язками ЕФВ може бути описана у термінах деформаційного потенціалу, а для іонних кристалів в основі ЕФВ лежить кулонівська взаємодія електронів з іонами. Отже, ЕФВ не може залежати від типу збудження носіїв.

5. Щодо оформлення дисертації, треба зауважити, що список використаних джерел не є впорядкованим: посилання [69] з'являється після посилання [28] (с. 16), а надалі йде [104] (с. 24).

6. Загальним висновкам дисертації Буківського А.П. бракує узагальнення, вони сформульовані занадто детально (с. 114).

7. Текст дисертації не позбавлений неточних висловлювань.

- Здобувач часто вживає слово “призводити”, яке в українській мові означає доведення до певного, переважно негативного, стану. Натомість, у разі

позитивного наслідку (с. 3, с. 20, с. 28, с. 35, с. 77, с. 91, с. 97) варто було б вживати дієслово “приводити”.

- У вступі (с.15-16) та при формулюванні мети роботи та завдань (с.17) автор говорить про “проведення досліджень” замість “визначення властивостей” досліджуваних об’єктів.

- На с. 15 вжито тавтологічний вислів “природа механізмів” стосовно люмінесценції.

- У тексті дисертації інколи вживаються вислови на кшталт “виміри” замість “вимірювання” (с. 20, с. 104) та “дрібні” акцепторні центри замість “мілкі” (с. 65).

Зазначені зауваження не зачіпають основні результати дисертаційної роботи і не знижують її цінності, у цілому дисертація заслуговує на високу оцінку. Отримані результати є новими або суттєво доповнюють відомі раніше дані стосовно властивостей шаруватих напівпровідників PbI_2 та CdI_2 і твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$. Основний зміст дисертації достатньо повно викладено у п’яти статтях у реферованих фахових журналах.

Автореферат дисертації повністю відповідає її змісту, а сама дисертація відповідає встановленим вимогам до її оформлення.

У підсумку можна зробити висновок, що дисертація Буківського А.П. є завершеною науково-дослідною роботою, яка робить істотний внесок у фізику шаруватих напівпровідників PbI_2 та CdI_2 і твердих розчинів $Pb_{1-x}Cd_xI_2$. За обсягом виконаних досліджень, їх рівнем, новизною та науковою значимістю робота Буківського Анатолія Петровича задовольняє всім вимогам МОН України та “Порядку присудження наукових ступенів і присвоєння вченого звання старшого наукового співробітника”, затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07.2013 №567 щодо кандидатських дисертацій, а її автор заслуговує на присудження йому наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.07 – фізика твердого тіла.

Офіційний опонент
доктор фіз.-мат. наук, с.н.с.,
пр. н. с. Ін-ту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України

Братусь В.Я.

12 жовтня 2018 р.

Підпис В.Я. Братуса засвідчую:

Учений секретар Ін-ту фізики напівпровідників
ім. В.Є. Лашкарьова НАН України,
доктор хімічних наук, професор



Томашик В.М.