

## ВІДГУК

**офіційного опонента на дисертацію Буківського А.П.**  
**«Природа та кінетика фотолюмінесценції гетерогенних твердих розчинів**  
**PbCdI<sub>2</sub>»,** представленої на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-  
математичних наук зі спеціальності 01.04.07 – Фізики твердого тіла.

Потреби подальшого розвитку систем реєстрації іонізуючого випромінювання вимагають нових детекторів, здатних здійснювати пряме й ефективне перетворення рентгенівського та гамма-випромінювання в видиме світло при одночасному забезпеченні вимог щодо малого енергоспоживання, високої надійності, високої швидкодії і низької вартості.

Для розробки сцинтиляційних детекторів вже використовуються Такі напівпровідникові шаруваті кристали як PbI<sub>2</sub>, HgI<sub>2</sub> та CdI<sub>2</sub>. Це спричинено особливостями їх електронних і оптичних властивостей, які зумовлюють високу ефективність свічення таких матеріалів. Проте, для ефективного використання такі матеріали потребують кріогенного охолодження. Важливою особливістю досліджених в дисертації твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>, на відміну від кристалів PbI<sub>2</sub>, є спостереження інтенсивної фотолюмінесценції та рентгенолюмінесценції при кімнатній температурі. Це суттєво спрощує виготовлення та експлуатацію сцинтиляційних детекторів, виготовлених на основі таких матеріалів, та зменшує їх вартість. На сьогодні, необхідним є створення надійного наукового підґрунтя для розуміння оптичних властивостей, цілеспрямованого передбачення і реалізації параметрів сцинтиляційних детекторів іонізуючого випромінювання на основі гетерогенних твердих розчинів Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub>. Існує багато невирішених питань, які стосуються природи люмінесценції, фізичних механізмів випромінювальної рекомбінації та повного переліку оптичних переходів, властивих напівпровідниковим гетерогенним твердим розчинам Pb<sub>1-x</sub>Cd<sub>x</sub>I<sub>2</sub> з нанокластерами.

Проведені у роботі Буківського А.А. дослідження оптичних властивостей (фотолюмінесценція, рентгенолюмінесценція та фотопровідність) гетерогенних твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  доповнено структурно-морфологічними (сканувальна електронна мікроскопія, дифракція рентгенівських променів, енергодисперсна спектроскопія) дослідженнями дозволили отримати інформацію щодо природи люмінесценції та її зв'язок з особливостями кристалічної структури  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  та морфології поверхні нанокластерів  $PbI_2$ . В роботі визначено розподіли часів життя та швидкості рекомбінації нерівноважних носіїв заряду. Запропоновано механізм автокореляції екситонів, пов'язаний з деформацією іонно-ковалентних зв'язків Pb-I. Робота Буківського А.П. безумовно є актуальною і являє собою завершений комплекс досліджень. Підтвердженням актуальності і високого сучасного наукового рівня дисертації Буківського А.П. є публікація усіх основних результатів у фахових наукових виданнях з високим імпакт-фактором та їх апробація на вітчизняних і міжнародних конференціях.

Достовірність отриманих результатів підтверджується використанням добре апробованих сучасних експериментальних методик, порівнянням з даними інших дослідників та їх аналізом на основі сучасних теоретичних уявлень про досліджувані ефекти і явища.

Дисертація складається із вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Рукопис дисертації викладено на 123 сторінках і він повністю відповідає вимогам щодо його оформлення.

Як видно зі вступу до дисертації та її автореферату, дослідження виконувались в рамках основних наукових напрямків, що розвиваються у Інституті фізики НАН України. Вони також щільно інтегровані в сучасні міжнародні напрямки фундаментальних та прикладних наукових досліджень, доповідалися на міжнародних наукових конференціях.

Основний зміст дисертаційних досліджень повністю висвітлений в 5 наукових працях опублікованих в реферованих фахових наукових журналах та 12 тезах доповідей на українських та міжнародних наукових конференціях.

*Наукова цінність та новизна* отриманих найважливіших результатів досліджень збуджених станів в шаруватих напівпровідниках  $PbCdI_2$  полягає у наступному:

- показано, що напівпровідниковим твердим розчинам  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  властива інтенсивна фотолюмінесценція та ренгенолюмінесценція при кімнатній температурі.
- аналіз форми спектрів люмінесценції та температурної залежності параметрів окремих смуг дозволив встановити природу випромінювальних оптичних переходів та побудовати енергетичну діаграму збуджених рівнів, що властиві гетерогенним твердим розчинам  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , та розробити модель випромінювальних рекомбінаційних процесів.
- на основі результатів досліджень спектрів рентгенолюмінесценції при різних температурах встановлено її природу в твердих розчинах  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ ;
- пояснена залежність інтенсивності свічення від температури та часу опромінення. Зокрема, автором показано, що механізми рентгенолюмінесценції є подібними до механізмів фотолюмінесценції, а спостережувані відмінності зумовлені насамперед значною різницею енергії квантів зазначених двох типів збудження.
- досліджено часові залежності окремих смуг фотолюмінесценції, проаналізовано поведінку її складових, що дало змогу визначити часи життя і швидкість рекомбінації носіїв заряду у гетерогенних твердих розчинах  $PbCdI_2$ .

*Ступінь обґрунтованості та достовірність* наукових положень та висновків, сформульованих у дисертації, підтверджується комплексністю проведених досліджень із застосуванням добре апробованих сучасних оптичних методик та відтворюваністю результатів досліджень. Встановлена автором природа люмінесценції і моделі рекомбінаційних процесів у гетерогенних твердих розчинах  $PbCdI_2$  несуперечливі, аргументовані та співставленні з відомими літературними даними та дослідженнями. Автор дисертаційного дослідження показав високий рівень володіння сучасними експериментальними методиками досліджень.

Щодо *практичної цінності роботи*, то вона полягає у тому, що встановлення природи фотолюмінесценції та випромінювальних рекомбінаційних процесів дозволить в подальшому покращити технічні та експлуатаційні характеристики сцинтиляторів на основі гетерогенних твердих розчинах  $PbCdI_2$ . Показано, що при розробці сцинтиляційних детекторів іонізуючого випромінювання слід враховувати концентрацію і розмір нанокластерів  $PbI_2$ . Дослідження кінетики загасання окремих компонент смуги фотолюмінесценції вказують на принципову можливість розробки високоефективних і швидкодіючих детекторів рентгенівського та  $\gamma$ -випромінювання, які не потребують охолодження та можуть працювати при кімнатній температурі.

Разом з тим по дисертації зроблено кілька зауважень і зазначені деякі недоліки, а саме:

1. Автор описує короткохвильове зміщення смуги фотолюмінесценції в нанокластерах  $PbI_2$  (розділ 2, стор.57) і оцінює їх можливі розміри, здатні забезпечити спостережувану зміну енергій випромінювальних переходів у наближенні ефективної маси, використовуючи вираз, справедливий для нескінченно глибокої тримірної потенціальної ями прямокутної форми. Настільки спрощена модель не враховує реальну форму потенціальної ями нанокластерів  $PbI_2$ , що може суттєво вплинути на похибку такої оцінки, насамперед, для розмірів нанокластерів порядка 1-2 нм.
2. Температурну залежність інтегральної люмінесценції (стор.66), зокрема, її суттєве зменшення при температурах, вищих за 50 К, автор пов'язує зі зменшенням внеску як зв'язаних, так і незв'язаних екситонів. Проте, автор детально не аналізує форму отриманої експериментальної залежності.
3. В розділі «Основні результати та висновки» їх поділ, власне, на основні результати та висновки зроблений недостатньо чітко.
4. Неоднорідності компонентного складу твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$ , зокрема описана в роботі можливість виникнення нанокристалітів  $PbI_2$ , має наслідком

виникнення деформацій. Їх можливий вплив на електронний спектр та оптичні властивості  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  в роботі не обговорювався.

5. Проводячи аналіз кінетики рекомбінаційного процесу, слід враховувати всі можливі шляхи його протікання, як випромінювальні, так і безвипромінювальні оскільки наявність двох конкуруючих каналів рекомбінації можуть спричинити суттєву розбіжність між експериментально вимірюними та реальними величинами часів життя. Проте, незважаючи на те, що в оригінальній статті автора «Photoluminescence lifetime studies of  $PbI_2$  nanoclusters and microcrystallites in  $Pb_{0.30}Cd_{0.70}I_2$  alloys» цьому присвячено значну увагу, в дисертації аналіз впливу безвипромінювальних процесів не представлений.
6. Є окремі випадки, коли у тексті дисертації зустрічаються стилістично неточні вирази та описки: на стор. 69 «...встановлено, що ФЛ смуги D1 при  $T \leq 20$  К визначається ДАП зі значенням...», стор. 80 «...температурна залежність максимуму цієї смуги ФЛ...», стор. 92 «...спектральні дослідження ФЛ з РЧ напівпровідниківих матеріалів дозволяють вивчати еволюцію спектрів ФЛ у часі...», ст.95 «...три широкі смуги, причому вони є широкими...». Неодноразове вживання терміну «Х-люмінесценція» замість усталеного терміну «рентгенолюмінесценція» потребує додаткових пояснень.

Однак, ці зауваження не торкаються основних положень та висновків дисертації, а тому не можуть істотно знизити загальну позитивну оцінку роботи Буківського Анатолія Петровича.

Робота Буківського А.П. в цілому є завершеним науковим дослідженням в області люмінесцентних досліджень сцинтиляційних матеріалів. У роботі на сучасному рівні виконаний великий обсяг експериментальних досліджень та проведено їх узагальнення, що дозволило автору встановити природу люмінесценції гетерогенних твердих розчинів  $Pb_{1-x}Cd_xI_2$  та механізми випромінювальної рекомбінації. Достовірність положень і висновків, наукова новизна і практична значимість отриманих результатів дають підстави вважати, що дисертація Буківського Анатолія Петровича відповідає усім критеріям МОН

України щодо кандидатських кваліфікаційних робіт, а її автор заслуговує присудження йому ступеня кандидата фізико-математичних наук по спеціальності 01.04.07 – Фізики твердого тіла.

Автореферат відповідає змісту дисертації.

Доктор фіз.-мат. наук, професор,  
професор кафедри оптики фізичного факультету  
Київського національного університету  
імені Тараса Шевченка

С.В. Кондратенко



*Алерте* *Кондратенко* *Б. Кондратенко*  
*Макот О. В.* *ректор*  
*Фізичного факультету*

ПІДПИС ЗАСВІДЧУЮ  
ВЧЕНИЙ СЕКРЕТАР НДЧ  
КАРАУЛЬНА Н. В.  
14.10.2018 р.