

ВІДГУК

офіційного опонента на дисертаційну роботу Медвідь І. І. **“Оптичні властивості та рекомбінаційні процеси в тонких плівках на основі складного оксиду $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ ”**, представлену до захисту на здобуття наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук зі спеціальності 01.04.05 – оптика, лазерна фізика

Дисертаційна робота присвячена актуальній тематиці вивчення процесів і механізмів формування металоокисних тонких плівок для їх використання в оптоелектроніці і люмінесцентній техніці. Великі значення діелектричної проникливості та велика ширина забороненої зони роблять ці матеріали перспективними при розробці повноколірних екранів, відбиваючих покриттів, газових сенсорів та детекторів випромінювання ультрафіолетового діапазону. Зокрема, дослідження сполуки Ga_2O_3 , яка належить до провідних прозорих оксидів, а саме, у тонкоплівковому стані, отриманої різними способами, виявили ряд цікавих властивостей. А тому, залежно від способу одержання та легуючої домішки, чисті або леговані тонкі плівки Ga_2O_3 можуть використовуватися як прозорі провідні електроди, фотолюмінофори, катодолюмінофори чи електролюмінофори. Оптичні та електричні характеристики плівок Ga_2O_3 визначаються методами виготовлення, режимами нанесення і наступними технологічними засобами, а також введенням домішок, які здатні цілеспрямовано змінювати їх властивості. З цією метою в роботі поряд з плівками Ga_2O_3 були досліджені тонкі плівки $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, у яких частина іонів Ga^{3+} була замінена на іони Y^{3+} , що не вимагало локальної компенсації електричного заряду. Плівки Y_2O_3 є також доволі перспективними з точки зору їх використання в оптоелектроніці і люмінесцентній техніці.

У свою чергу, вивчення оптико-люмінесцентних і електрофізичних властивостей тонких плівок згаданих систем видається достатньо актуальним, оскільки це дає важливу інформацію про їх енергетичну будову та природу центрів люмінесценції власнодефектного походження. Вказане вище разом обумовлює актуальність і мету даного дисертаційного дослідження.

Дисертаційна робота виконана на кафедрі фізичної та біомедичної електроніки Львівського національного університету імені Івана Франка згідно з держбюджетними темами.

Достовірність одержаних результатів визначається використанням комплексу сучасних взаємодоповнюючих експериментальних методик дослідження, порівнянням одержаних результатів з опублікованими даними для відповідних аналогів досліджуваних об'єктів, широкою апробацією та обговоренням одержаних результатів на наукових форумах різних рівнів.

Для вирішення поставлених завдань в роботі було використано, зокрема, X-променеву дифрактометрію, атомно-силову мікроскопію, спектрофотометричний метод визначення оптичних параметрів, люмінесцентну, кореляційну та інфрачервону спектроскопію.

До найбільш важливих і нових результатів, отриманих в дисертаційній роботі, можна віднести те, що у роботі вперше:

- отримано методом ВЧ іонно-плазмового розпилення на підкладках з плавленого кварцу тонкі плівки $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ товщиною 0.2 – 0.8 мкм;
- досліджено кристалічну структуру, морфологію поверхні та якісний склад одержаних плівок. Встановлено, що при використанні методу ВЧ іонно-плазмового розпилення на аморфних підкладках з плавленого кварцу осаджуються полікристалічні плівки відповідного хімічного складу, структура яких визначається умовами термообробки;
- досліджено спектри ІЧ відбивання тонких плівок β - Ga_2O_3 на кварцових підкладках, проведено інтерпретацію отриманих результатів, встановлено частотні зміщення коливних мод у нанокристалітах плівки β - Ga_2O_3 відносно монокристалічних зразків та показано, що величини цих зміщень є суттєво меншими, ніж у відомих нанотрубках β - Ga_2O_3 подібних розмірів;
- встановлено, що для плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, відпалених у атмосфері кисню та аргону спостерігається нормальна дисперсія показника заломлення, а відновлених у атмосфері водню – аномальна. Показано зв'язок дисперсійної кривої у видимій області з кристалохімічними властивостями в тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$;
- досліджено область краю фундаментального поглинання та встановлено кореляцію між величиною оптичної ширини забороненої зони E_g

і складом атмосфери відпалу. Показано, що зсув краю фундаментального поглинання в плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ при зміні складу атмосфери відпалу зумовлений ефектом Бурштейна-Мосса;

- встановлено складний характер спектрів люмінесценції тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ та $\beta-Ga_2O_3$ при різних видах та енергіях збудження та визначено центри люмінесценції в досліджуваних плівках. Дві інтенсивні смуги пов'язуються з асоціатом, зумовленим взаємодією вакансій кисню і галію, слабоінтенсивні – з рекомбінацією екситонів на квантових ямах, сформованих акцепторними кластерами;
- досліджено провідність та фотоелектричні властивості тонких плівок $\beta-Ga_2O_3$ та встановлено, що після відпалу у відновній атмосфері водню відбувається значне зменшення питомого опору плівок. Показано, що незалежно від складу атмосфери відпалу в тонких плівках $\beta-Ga_2O_3$ спостерігається ефект фотопровідності, який пов'язується із зона-зонними переходами зі створенням вільних носіїв заряду в зоні провідності.

Отримані в роботі експериментальні і практичні результати мають неабияке практичне значення для матеріалознавства і оптоелектроніки, зокрема, побудови польово-емісійних дисплейних систем нового покоління.

Значимість особистого внеску дисертанта полягає в пошуку та аналізі літературних джерел за тематикою дисертаційного дослідження, постановці завдання, що здійснювалося за безпосередньої участі автора, підготовці експериментів, одержанні тонкоплівкових зразків на основі $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ та $\beta-Ga_2O_3$, оптико-люмінесцентних дослідженнях спектрів, проведених безпосередньо за участю автора. В теоретичних розрахунках автор брала участь у постановці завдань та проведенні обчислень. Більшість математичної обробки оптичних спектрів виконана дисертантом особисто. Автор приймала участь в обговоренні результатів досліджень та підготовці матеріалів до друку. Висновки даної дисертаційної роботи належать автору. Основні положення та результати дисертаційної роботи доповідались і обговорювались на Всеукраїнських і Міжнародних наукових конференціях. Дисертація написана за матеріалами наукових досліджень, які виконувались за участю автора.

Наукові результати дисертаційного дослідження вчасно опубліковані

та викладені в 15 наукових працях, з них 7 статей у реферованих виданнях та 8 тез доповідей на наукових конференціях.

Автореферат дисертації достатньо повною мірою відображає зміст опублікованих наукових праць та дає повну уяву про зміст дисертації. Дисертаційна робота є закінченим науковим дослідженням у рамках поставленого завдання.

Робота складається зі вступу, чотирьох розділів, висновків та списку використаних джерел. Загальний обсяг дисертації становить 148 сторінок включно зі списком використаних джерел, що містить 150 найменувань. Результати роботи проілюстровано на 36 рисунках і в 9 таблицях.

У **вступі** обґрунтовано актуальність теми, сформульовано предмет, об'єкт, мету і завдання дослідження, відзначено наукову новизну та практичну цінність дисертаційної роботи, наведено відомості про апробацію.

У **першому розділі** дисертації проаналізовано літературні дані, розглянуто особливості структури, фізико-хімічні, оптико-спектральні та електрофізичні властивості люмінофорів на основі оксиду галію та особливості досліджень системи $Y_2O_3-Ga_2O_3$, розглянуто фізичні властивості оксиду галію, його поліморфні модифікації та їх відмінності; проаналізовано кристалічну та електронну структури $\beta-Ga_2O_3$, оптико-люмінесцентні та електрофізичні властивостей даної сполуки. Розглянуто особливості спектрів пропускання, поглинання, дисперсійні залежності показника заломлення, проаналізовано спектри люмінесценції та наведено моделі для пояснення механізмів свічення та фазову діаграму системи $Y_2O_3-Ga_2O_3$, зазначено умови існування стабільних сполук у даній системі.

У **другому розділі** описано особливості отримання тонкоплівкових зразків на основі $\beta-Ga_2O_3$ та $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ методом ВЧ іонно-плазмового розпилення. Наведено результати досліджень структури отриманих зразків тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ на рентгенівському дифрактометрі Shimadzu XDR-600.

Досліджено морфологію поверхні тонких плівок $\beta-Ga_2O_3$, отриману за допомогою АСМ, визначено розміри зерен на поверхні плівки та середню квадратичну шорсткість поверхні. Встановлено зв'язок зміни атмосфери відпалу зі змінами розмірів зерен і шорсткістю рельєфу поверхні.

Описано установки для дослідження оптичних, фотоелектричних та фотолюмінесцентних властивостей даних тонких плівок, а також установку для вимірювання спектрів ІЧ-відбивання. Подано опис спектрофотометричної методики Валєєва, за допомогою якої були визначені оптичні константи тонких плівок на основі $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$. Наведено опис використаного в роботі методу Аленцева-Фока для розкладу спектрів люмінесценції на елементарні складові.

У **третьому розділі** наведено результати досліджень дисперсійних властивостей та крайового поглинання тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ та дослідження спектрів ІЧ-відбивання для відпалених та невідпалених плівок $\beta-Ga_2O_3$.

На основі спектрофотометричної методики Валєєва проведено визначення показника заломлення, коефіцієнта поглинання та товщин досліджуваних тонких плівок. Встановлено, що в спектральній області 400 – 900 нм одержані тонкі плівки $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ характеризуються високим значенням показника заломлення n .

Використання одноосциляторної апроксимаційної моделі Вемпле-Ді Доменіко дало можливість визначити енергію смуги поглинання, яка визначає спектральний хід показника заломлення.

Отримані результати показують, що відпал в атмосфері аргону призводить до зменшення координаційного числа N_c катіона, що зумовлюється тим, що відпал у безкисневій атмосфері веде до збільшення числа кисневих вакансій.

Встановлено, що дисперсія показника заломлення плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ визначається особливостями їх енергетичної будови, кристалохімічними властивостями і, в значній мірі, залежить від умов термообробки плівок.

Для визначення характеру переходів, що відповідають за поглинання енергії в плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, проведено дослідження краю фундаментального поглинання. В результаті проведених досліджень було встановлено, що незалежно від атмосфери термообробки, коефіцієнт поглинання $\alpha(h\nu)$ тонких плівок в області краю фундаментального поглинання описується степеневою залежністю з якої можна визначити

величину забороненої зони E_g . Такий хід краю поглинання характерний для дозволених прямих фотопереходів.

Показано, що в тонких плівках $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$, отриманих методом високочастотного іонно-плазмового розпилення, край фундаментального поглинання формується прямими дозволеними фотопереходами електронів незалежно від атмосфери термообробки. Зростання енергії ширини забороненої зони при зміні концентрації носіїв заряду пояснюється на основі ефекту Бурштейна-Мосса.

Четвертий розділ присвячено дослідженню люмінесцентних та електрофізичних властивостей тонких плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ та $\beta-Ga_2O_3$.

Проведено дослідження спектрів люмінесценції тонких плівок $\beta-Ga_2O_3$ та $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ і показано, що свічення обох типів плівок є близьким між собою і утворює дві широкі неелементарні смуги, форма яких залежить від хімічного складу, умов одержання та енергії збудження. Методом Аленцева-Фока проведено розклад спектрів люмінесценції на елементарні складові.

Встановлено, що незалежно від атмосфери термообробки у спектрах люмінесценції обох типів плівок домінують дві смуги свічення з максимумами в області 3,15 та 3,00 еВ (395 та 415 нм). Спектральне положення максимуму даних смуг дещо змінюється при зміні атмосфери відпалу.

Виявлено, що для плівок $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ спостерігається вища відносна інтенсивність свічення люмінесценції порівняно з плівками $\beta-Ga_2O_3$. Крім того, в обох типах плівок відпал в атмосфері кисню призводить до зростання інтенсивності люмінесценції приблизно у два рази відносно невідпалених зразків. Для плівок $\beta-Ga_2O_3$ відпал в атмосфері аргону чи в атмосфері водню збільшує інтенсивність свічення приблизно у 2,5 рази. Це пояснюється тим, що при відпалі в інертній чи відновній атмосфері, відносно окисної атмосфери, зростає густина дефектів (зокрема кисневих вакансій), яка призводить до зростання міграцій електронів на безвипромінювальні центри.

Отримані результати підтверджують зв'язок смуги з максимумом в області 3,15 еВ з анігіляцією зв'язаного екситона і смуги з максимумом в області 3,0 еВ з рекомбінацією на донорно-акцепторній парі. При цьому обидві смуги пов'язуються з асоціатом, зумовленим взаємодією вакансій

кисню і галію ($V_O V_{Ga}$)'.

Досліджено спектри фотолюмінесценції відпалених в атмосфері кисню тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та тонких плівок $(Y_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ відпалених в атмосфері кисню та аргону, при енергії збудження 4,95 еВ. Смуги свічення з максимумами в області 4,00 і 4,25 еВ на даних спектрах пов'язуються з рекомбінацією екситонів на квантових ямах, сформованих акцепторними кластерами.

Проведено вимірювання часу загасання люмінесценції тонких плівок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(Y_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ для двох найбільш інтенсивних смуг свічення з максимумами в області 3,15 еВ і 3,0 еВ при збудженні у максимумі фотозбудження при 5,05 еВ (245 нм). Встановлено, що незалежно від типу плівки, кінетика загасання люмінесценції для обох смуг свічення у досліджуваних плівках добре апроксимується моноекспоненціальними функціями.

Досліджено зміну електропровідності тонкопліткових люмінофорів $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ та $(Y_{0.06}\text{Ga}_{0.94})_2\text{O}_3$ при їх відпалі в атмосфері кисню, аргону та водню. Визначено енергію термічної активації провідності у досліджуваних плівках при вимірюванні температурної залежності електропровідності.

При цьому у високоомних плівках провідність пов'язується зі звільненням електронів із глибоких донорних рівнів з енергіями залягання в області 0.84 – 0.87 еВ для плівок, відпалених у атмосфері кисню та 1.30 – 1.38 еВ, для плівок, відпалених в атмосфері аргону і пов'язаних з кисневими вакансіями. У відновлених в атмосфері водню плівках провідність пов'язується зі звільненням електронів з мілких донорних рівнів з енергіями залягання в області 0.15 – 0.40 еВ, які пов'язуються з міжвузловими атомами галію.

Встановлено, що у тонких плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, незалежно від складу атмосфери термообробки, спостерігається ефект фотопровідності. Отримані спектри показують, що найменша величина фотоструму спостерігається в плівках $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, відпалених в атмосфері кисню, в яких найменша кількість кисневих вакансій. Найбільша величина фотоструму характерна для невідпалених плівок з неповністю сформованою структурою.

Порівняння спектрів фотопровідності, збудження люмінесценції і

ширини забороненої зони показує, що фотопровідність в тонких плівках β - Ga_2O_3 обумовлена зона-зонними переходами зі створенням вільних носіїв заряду в зоні провідності.

Таким чином, на основі проведеного аналізу основного змісту дисертаційної роботи можна зробити висновок про те, що основна її мета досягнута, завдяки успішному виконанню завдань роботи. Завдання та методи досліджень кожного розділу пов'язані між собою та підпорядковані основній меті дисертаційного дослідження. Робота носить цілісний і оригінальний характер, оскільки передбачає розробку технології одержання тонких плівок, вивчення їх властивостей та прогнозування можливостей використання спостережуваних ефектів для конкретних практичних цілей оптоелектроніки.

При загальному позитивному враженні від дисертації у ній зустрічаються окремі недоліки, а саме:

1. Для малих товщин плівок істотну роль можуть грати поверхневі ефекти як в екситонному, так і фононному спектрах, чи в екситон-фононному зв'язку, оскільки можлива участь поверхневих елементарних збуджень, однак, це в роботі не обговорюється та не аналізується вплив товщини плівки на спектри люмінесценції.

2. У роботі відсутні параметри досліджуваних матеріалів, пов'язані із прикладним використанням (світловихід, координати колірності та ін.) та відсутнє порівняння їх з відомими величинами для монокристалічних зразків та інших люмінесцентних матеріалів.

3. У плавленому кварці можуть спостерігатися смуги власного свічення, однак, у тексті дисертації не згадується чи використовувані підкладки з плавленого кварцу володіють власним свіченням, яке може накладатися на свічення досліджуваних плівок.

4. У тексті дисертації зустрічаються граматичні помилки, описки і неточності.

Однак, вказані зауваження не стосуються основних результатів і висновків роботи, не піддають сумніву достовірність отриманих результатів та не впливають на загальну позитивну оцінку дисертаційної роботи.


Тому, враховуючи високий науковий рівень дисертаційного дослідження, актуальність теми, її наукову та практичну цінності, вважаю,

що дисертаційна робота Медвідь І. І. “Оптичні властивості та рекомбінаційні процеси в тонких плівках на основі складного оксиду $(Y_{0.06}Ga_{0.94})_2O_3$ ” повністю відповідає вимогам Міністерства освіти і науки викладеним в «Порядку присудження наукових ступенів», затвердженого постановою Кабінету Міністрів України від 24.07. 2013 р. за №567, що пред’являються до кандидатських дисертацій, а її автор Медвідь Іванна Іванівна заслуговує присудження їй наукового ступеня кандидата фізико-математичних наук за спеціальністю 01.04.05 – оптика, лазерна фізика.

Офіційний опонент

доктор фізико-математичних наук,
старший науковий співробітник,
завідувач відділу фізико-математичного
моделювання низьковимірних систем

Інституту прикладних проблем механіки і математики
імені Я. С. Підстригача НАН України (м Львів)

 Попович Д.І.

