

РЕЦЕНЗИЯ

от

Проф. дфн. Дориана Иванова Малиновска, ЦЛ СЕНЕИ-БАН,

Домашен адрес: **община Слатина, ул. Хемус бл. 61 А, ап. 20, София 1574**

Върху дисертационен труд за присъждане

на образователната и научна степен „Доктор”

**Професионално направление 5.6 „Материали и материалознание” („Технология
на полупроводниковите материали и електронни елементи”)**

*Тема на дисертационния труд: „ТЪНКИ ХАЛКОГЕНИДНИ ФИЛМИ ЗА
ОПТОЕЛЕКТРОНИКА”*

*Автор на дисертационния труд: **Анди Хамим Зайдан***

Г-н Анди Хамим Зайдан е получил дипломи за бакалавърска и магистърска степени от Технологическия институт в Бандунг, Индонезия, през 2005г и 2007 г., съответно, като темите на дипломните му работи са в областта на теоретичната физика и симулиране. По време на бакалавърската и магистърската подготовки е изпълнявал задължения като асистент в Технологическия институт в Бандунг, Индонезия, а след приключване на обучението му е бил 4 години лектор и научен сътрудник по теоретична физика в Университета на Айрланга, Сурабая, Индонезия (2006-2010 г.) От 2010 г. до юни 2013 г. е бил докторант в ХТМУ, София, към катедра „Физика” в Лаборатория по технология на тънки слоеве при ХТМУ, София, със стипендия от ЕК по програма Еразмус Мундис. Г-н Анди Хамим Зайдан се е явил на изпити по научната специалност „Технология на полупроводниковите материали и електронни елементи”, по специализираща специалност „Физика на тънките слоеве” и на широкопрофилен изпит като е получил оценка „отличен (6)” и на трите изпита. Положил е успешно и изпит по английски език с оценка „мн. добър (5.00)”. Научната дейност на г-н Зайдан е главно в областта на теоретичната физика, но има и определен опит и областта на експерименталните методи, свързани с технологията и изследването на материалите. Автор и съ-автор е на 7 публикации в международни списания и е представил 25 доклади на научни работни срещи, семинари и конференции.

Дисертационният труд на г-н Анди Хамим Зайдан е написан на 216 стр.(16 стр.- съдържание и списъци на таблиците и фигурите, представени в дисертационния труд, и 200 текст, представен в 3 глави и 6 Приложения. Трудът е илюстриран с 62 фигури и 13

таблицы. Цитираните 126 литературни източници са от голям интервал във времето, като най-отдалечените във времето публикации са от 1870 и 1902 г. Трябва да се подчертае, че в литературния обзор преобладават цитирани публикации от последните 10 години.

Дисертационният труд на **г-н Анди Хамим Зайдан** е посветен на теоретично и експериментално изследване на свойствата на тройни халкогенидни стъкла и тънки слоеве от обемни материали от вида Ge-Te-In, както и на оценка на потенциалната възможност за приложението им в оптоелектрониката. Целите на дисертационния труд са ясно формулирани. Задачите, произтичащи от целите, са дефинирани конкретно и ясно.

Дисертационният труд се състои от 3 глави: 1. Теоретично разглеждане на проблемите, 2. Експериментална част и 3. Резултати и дискусия. Материалът в главите е представен в няколко параграфа.

В теоретичната част (**Глава 1**) е направен литературен преглед на най-изследваните групи халкогенидни материали. Специално внимание е отделено на стъклата от семейството „германий – телур” относно получаване, стъклообразуване и структура. Съвременните тенденции и приложението на халкогенидните материали са разгледани в отделен параграф на теоретичната част. Най-съществена част е главата, свързана с теоретичните основи на метода на молекулна динамика – един от най-съвременните и точни методи за определяне на структурата на течности и твърди вещества, на основата на симулации и сравняване „(нафитване)” с експериментално получените резултати. В дисертацията са разгледани основните уравнения и методики, които са теоретични основи за определяне на функцията на разпределение и структурния фактор. В края на теоретичния раздел е разгледан метод за моделиране на аморфни материали, който е приложен при получаване на някои от експерименталните резултати, представени в Глава 2. Този модел (АММ – amorphous material modeling) е разработен от дисертанта и използва някои разработени от други автори апроксимации, като тази на Солер [Ref. 97]: така наречения „сиеста” метод за симулация на структура на материали; Ле Роукс – кръгово статистичен анализ на мрежова структура приложена за германиеви сулфиди [Ref..98], и Ю Ли – метод за определяне на атомна конфигурация [Ref. 99]. Този модел е разработен самостоятелно от докторанта.

Моделът е много подходящ за изпълнение на планираните задачи и има следните предимства:

1. Позволява да се предскаже структурата на халкогенидните стъкла, получени по метода на бързо охлаждане. Варирането на условията за получаването на стъклата по метода на бързо охлаждане зависи от конкретната система, която се изследва. АММ метода позволява да се определят атомната конфигурация и функцията на разпределение на конкретния материал, получен при съответните условия на процеса на получаване чрез метода на бързо охлаждане. АММ позволява да се възпроизведе и симулация на процеса на бързо охлаждане.
2. Чрез АММ метода могат да се определят функцията на разпределение и статистическия фактор. АММ дава детайлна информация и визуализация (графична зависимост) на статистичната структура, частичната функцията на разпределение на връзките (partial pair distribution function) и на общата функция на разпределение на връзките (pair distribution function)
3. Изчисляване на разпределението на ъглите на отделните връзки
4. Определяне на зонната структура и плътността на състоянията
5. Симулиране на кристализационен процес с оглед определяне на приложимостта на материала като среда за фазов запис на информация.

Глава 2 е свързана с проведените експериментални изследвания.

В параграф 4 са описани експерименталните методи, използвани от дисертанта, един от които е методът на бързо охлаждане от стопилка за получаване на масивните материали от изследваната система. Към този параграф е включено и получаването на тънки слоеве като методът на вакуумно-термично изпарение, описан и теоретично, като са дадени основни изисквания за получаване на равномерни по дебелина и състав слоеве, а именно - броят на изпарените молекули (атоми), достигащи повърхността на подложката за единица време, е обратно пропорционален на разстоянието между изпарителя и подложката. Нагледният материал и подробно описаните стъпки от експеримента показват непосредственото участие на дисертанта.

Параграф 5 разглежда основните методи за анализ на свойствата на обемни стъкла: рентгенова дифракция, електронно трансмисионна микроскопия, сканираща електронна микроскопия, енергетично дисперсионен анализ, диференциално сканираща калориметрия, термогравиметричен анализ. Тези методи са описани по-

подробно от необходимото, но това показва, че докторантът се е запознал в детайли с възможностите на тези методи преди да бъдат използвани практически за изследваните от него стъкла. Към този параграф са включени също така методи за изследване на оптични свойства и определяне на основни оптични параметри. Дисертантът предлага софтуер, разработен от него на базата на метода на Сванепул, чрез който софтуер се отчитат всички параметри, които Сванепул е заложил в метода си като докторантът дава нагледно доказателство за това как този софтуер работи за определяне на дебелината на слоя, показателя на пречупване, абсорбцията, изчисляване на „Тауц зависимостта” и оптичната ширина на забранена зона.

В параграф 5 се разглежда още и методът за минимизация на ненапрегната (свободна) точка (ПУМА), който е разработен от колектив от Държавния университет в Кампиняс и доразработен от Департамента за компютърни науки в Сао Паоло. На базата на този метод, модифициран от дисертанта и приложен към изследваните от него слоеве, доста подробно и в детайли се разглеждат възможностите и прилагането му за определяне на оптична ширина на забранена зона по процедурата на Тауц..

Третата глава на дисертацията представя експерименталните резултати и дискусията, направена от дисертанта – това са параграфи от 6 до 10. **Параграф 6** разглежда моделирането на системата „германий-селен-индий” чрез използване на молекулярна динамика. От събраната структурна информация (позиция на атоми и симулиране на атомни опаковки – кутии) са определени важни свойства и параметри на изследваните стъкла като: разпределението на връзките (обща функция и частична функция на разпределение на връзките); разпределение на ъглите на свързване, плътност на състоянията и др. Чрез симулация на процеса на бързо охлаждане са генерирани атомни опаковки и са представени разположенията на атомите в изследваните системи. Генерираните опаковки съдържат около 300 атома и представят възможните позиции и разпределение на атомите изграждащи структурата на изследваното стъкло. Чрез прилагане на тази симулация е представен и модел на разпределение на координационния номер в изследваните комплексни стъкла – визуализирането на тази структура дава много нагледна представа за структурата на изследваните материали. Изчислени са стойностите на функцията за разпределение на връзките, които дисертантът използва за формулиране на следните изводи: анализът показва, че i) няма следи от среден или далечен порядък; ii) има малък брой телур-

телур връзки, докато германий-германий връзки са почти напълно изключени; iii) изчислено е между атомното разстояние, което позволява да се определи средното координационно число (което за германия и телура е малко по-голямо от теоретично определеното: 4 за германий и 2 за телур, докато за индия теоретичното е 5, а според изчисленията по предложената методика то е малко по-малко от 5); iv) Дадено е разпределението на ъгъла на свързване в зависимост от състава на изследваните образци и за сравнение е дадено разпределението на съставите в течна фаза. v) Електронната плътност на състояния са определени чрез симулация на база опаковка от 100 атома. Анализът на резултатите показва, че определящ за проводимата зона е халкогенидната матрица, състояща се от германий и телур, докато индийят е определящ за края на проводимата зона, където състоянията на индий припокриват тези на германий и телур (стр.122). Това се потвърждава от стойностите на определената ширина на забранена зона на чист състав „германий-телур”, която е 0.94eV, а за стъкла, съдържащи 20 % индий, тя намалява до 0.42 eV. На база на изчисленията за припокриване на орбиталите на различни връзки дисертантът заключава, че ефектът на внасяне на индий води до отслабване на връзките германий-телур в системата. Създават се нови връзки на индия с телур и на индия с германий, които са по-силни с увеличаване на количеството индий. Резултатите са обобщени в публикации [3 и 6] на дисертанта, включени в дисертационния труд.

Параграф 7 разглежда експерименталните резултати от изследването на масивните стъкла. Начинът, избран от дисертанта, е негова идея, макар така по-трудно да се асимилират резултатите. Показани са рентгенови спектри и микроскопски снимки на образците. Изследвани са основни физико-химични свойства като: плътност, моларен обем, компактност като функция на координационното число. Определени са средната енергия на връзките в системата и енергията на връзката за атом. Резултатите са обобщени в авторските публикации [1 и 7]. От калориметричните изследвания са определени температури на кристализация, топене, но не са показани температури на застъкляване - и тук възниква въпросът „защо?”. Показано е, че кристализационната температура нараства с увеличаване на съдържанието на индий. Ефектът от внасяне на индий е в омрежването на веригите на основната халкогенидна матрица, което влияе на процеса на създаване на центрове на кристализация.

Параграф 8 разглежда кинетиката на процеса на изпарение и кондензация на тънки слоеве. От графиките на скоростта на изпарение и кондензация, като функция на температурата на изпарение и температурата на подложката, са определени енергиите на изпарение и кондензация, съответно. Нарастването на стойностите на енергията на изпарение е свързано с новообразуваните по-здрави връзки на индия.

Параграф 9 разглежда оптичните свойства на тънките слоеве. Показаните трансмисионни спектри се характеризират с голямо отражение. Анализът обаче е направен само на база на трансмисия на слоевете. От спектрите са определени дебелината на слоя, индекс на отражение и ширината на забранена зона. Дисертантът отново използва ПУМА метода, както и метода за най-малките квадрати (модифициран метод на Сванепул) за определяне на показателя на пречупване и на екстинцията, както и метода на Тауц за изчисляване на ширината на забранена зона. Резултатите са обобщени в публикация [2]. Изследвани са фото- и термостимулираните изменения на оптичните свойства като резултатите са представени в публикация [8].

В **параграф 10** са разгледани и обсъдени възможностите за приложение на изследваните стъкла като влакно в масивна форма - поради доброто пропускане в инфрачервената област, и като среда за фазов запис на информация - благодарение на високия показател на пречупване. Представен е симулиран структурен модел на материала след запис – промяна в подредеността, преподреждане на атомите, дължаща се на кристализация. Публикациите [4 и 5] обобщават тези резултати.

В **параграф 11** са представени изводите, които са описани доста обширно като заключение.

Ще отбележа, че методите на изследвания са подходящо избрани за постигане на целита на дисертационния труд.

Научните приноси на дисертационния труд могат да бъдат квалифицирани като:

1. Получаване на нови данни:

- създаден е авторски софтуер NMM върху платформата SIESTA за моделни изследвания на халкогенидни системи;
- По метода на молекулната динамика (ab initio molecular dynamics) е изследвана е структурата на стъкла от тройната система Ge-Te-In, като са получени нови данни за разрезите Ge:Te=1:4 и Ge:Te=1:5. Изследвани са процесите на

кристализация, като резултатите относно температурата на кристализация и енталпиите са потвърдителни за резултати от сканираща калориметрия;

- На основата на направения анализ на физикохимичните отнасяния в тройната система и за първи път е изяснено влиянието на индия като дотант.
- Получени са нови данни за енталпиите на изпарение в тройната система по разреза $\text{Ge-Te}=1:5$, които корелират с данни за подобни халкогенидни системи;
- Изследвани са фотоиндуцираните изменения в тънки слоеве от тройната система $\text{GeTe}_5\text{-In}$. Регистрираната промяна в абсорбционния ръб би могла да се използва за създаване на оптичен превключвател в оптоелектрони устройства или като “strip line” вълноводи в близката инфрачервена област на спектъра.

2. Създаване на хипотеза,

- Изказана е хипотеза за предпочитана октаедрична координация на централния германиев атом при връзки Ge-Te , което се дължи на нарастване на координационното число на индия, за обогатени на индий състави.

3. Получаване на потвърдителни данни:

- Потвърден е прагът на прехода floppy – rigid в теорията на Philips-Thorpe ;
- На базата на данни от оптичната спектроскопия е направен анализ на зонната структура и влиянието на дотанта върху електронния транспорт;
- Изследвани са фотоиндуцираните изменения в тънки слоеве от тройната система $\text{GeTe}_5\text{-In}$. Регистрираната промяна в абсорбционния ръб би могла да се използва като оптичен превключвател в оптоелектрони устройства или като “strip line” вълноводи в близката инфрачервена област на спектъра.

Несъмнено резултатите, представени в дисертационния труд, представляват значителен научен принос при интерпретация на фундаменталните свойства на синтезираните и изследваните тройни халкогенидни стъкла, както и за тяхното приложение в оптоелектрониката. Автореферетът съответства на текста на описаните и представени резултати в дисертационния труд.

Като техническа забележка ще отбележа твърде подробния и дълъг текст на представения дисертационен труд. Не може да се пропусне и недостатъчно информативните заглавия на дисертационния труд и на автореферата. Би следвало

заглавието да дава информация конкретно кои материалите и кои техни свойства са били обект на изследване в дисертационния труд.

Дисертационният труд се базира на 6 публикации в международни списания и сборници от конференции, 2 от които са с импакт фактор. Дисертантът е представил и 5 постерни доклади на международни и национални конференции.

След като се запознах с дисертационния труд, автореферата и представените научни публикации на **г-н Анди Хамим Зайдан**, считам, че материалите отговарят на изискванията на ХТМУ за присъждане на **образователната и научна степен „доктор”** и с пълна убеденост препоръчвам на членовете на научното жури да гласува за присъждане на тази степен на **г-н Анди Хамим Зайдан**.

23.07.2013 г.

София

Подпис:

