

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен **“доктор”** по научната специалност 4.1 „Физични науки” (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)

Научна организация: ХТМУ, гр. София

Автор на дисертационния труд: инж. Веселин Вълков Желев, асистент в ИЕЕС - БАН

Тема на дисертационния труд: “Тънки слоеве от SnO_2 за приложение в позиционночувствителни фотодетектори”

Рецензент: Ружа Георгиева Харизанова, доцент, д-р (ХТМУ-София)

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата.

Инж. Веселин Вълков Желев е роден в гр. София през 1989г. Завършва средно образование през 2008 г. в гр. София, а висше (ОКС степен “бакалавър”, квалификация “инженер-химик” през 2012г. и степен “магистър”, квалификация “инженер” през 2014г.) – със специалност “Полупроводникови материали и технологии” в ХТМУ. В момента работи като асистент в секция “Твърди електролити”, Институт по Електрохимия и Енергийни Системи, Българска Академия на Науките. Между 2014 и 2018г. е зачислена като редовен докторант в катедра “Физика” на ХТМУ-София, научна специалност 01.03.26 - “Електрични, оптични и магнитни свойства на кондензираната материя” по настоящем научна специалност 4.1 „Физични науки”.

Научната област на инж. Вълков е синтез на прозрачни проводящи слоеве, изследване на техните физикохимични, електрични и оптични свойства с цел приложение в сензорните технологии, методи за получаване на тънки аморфни и обемни слоеве с приложение в оптиката и електрониката. Съавтор е на общо 4 научни публикации, от които 2 са в списания с импакт фактор, 1 е в реферирано списание и 1 в Сборник научни трудове на Съюза на учените в България - Пловдив. Има над 9 участия в национални и международни конференции. През 2017г. е бил на специализация в Гуанджоу, Университет Sun Yat-sen по програмата Еразъм+.

2. Актуалност на проблема, преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.

Интересът към изучаването на тънкослойни прозрачни материали на основата на метални оксиди, в частност на слоеве от SnO_2 или In_2O_3 (в чист вид и след подходящо легиране), се основава на тяхното променящото се в широки граници електрическо съпротивление и високата пропускливост във видимата област на електромагнитния спектър и оттам, възможността за прилагането им в технологията на слънчевите елементи като прозрачен електрод, като функционален материал за оптоелектронни прибори, антиотражателни покрития, електроди в течно-кристални индикатори и дисплеи. В последните години на базата на този вид тънкослойни материали се създават сензори, фото- и електролуминесцентни прибори. Една интересна и перспективна област на

приложение на изследваните в настоящата дисертационна работа материали е възможността за използването им като част от конструкцията на позиционночувствителни фотодетектори (ПЧФ), действието на които се основава на латералния фотоэффект в структури от типа “полупроводник - тънък диелектрик - прозрачен проводящ слой”, като например “Si-SiO₂-метален оксид”. Подобни устройства са приложими при необходимост от прецизно измерване на линейни и ъглови отмествания, отчитане на вибрации, за следене на излъчващи светлина обекти, за определяне на грапавост, центровка на оптични системи за стругове, режещи машини и др. Поради това считам, че изследванията в настоящия дисертационен труд са актуални и безспорно са от интерес за физиката и технологията на тънкослойните полупроводникови материали.

Рецензираната работа е едно добре планирано и комплексно експериментално изследване на възможностите за синтез на прозрачни проводящи слоеве от чист и легиран с арсенов оксид SnO₂. Особено внимание е отделено на изследване на възможността за използване на получените материали като част от конструкцията на ПЧФ, чието действие се базира на латерален фотоэффект. Необходимо е да се подчертае, че проведените изследвания засягат сложни от гледна точка на получаването им под формата на тънки прозрачни слоеве с ниско електрично съпротивление материали и изследването на техните оптични характеристики. Поради тази причина инж. Желев е трябвало да направи много задълбочена и подробна справка за състоянието на поставения пред него научен проблем и да използва за изпълнение на набелязаните задачи редица традиционни и съвременни методи за оценка на структурата и вече споменатите физични свойства и параметри на обектите на изследване. Допълнително на тези умения, той се е запознал и е участвал в конструирането на апаратурата за отлагане на слоевете по метода на спрей пиролизата и в последствие, е взел активно участие в пилотните експерименти по използване на получените от него слоеве като част от конструкцията на ПЧФ. Образователните цели на докторантурата безспорно са изпълнени успешно, а представеният дисертационен труд характеризира В. Желев като напълно изграден и висококвалифициран млад специалист-експериментатор и научен работник, владеещ съвременни физични и физикохимични изследователски методи, с много добра теоретична подготовка по физика и технология на полупроводниковите материали. Дисертационният труд е написан на 117 страници, съдържа 56 фигури и илюстрации и 10 таблици, цитирани са 102 литературни източника като над една трета от тях са от последните 10 години.

В обзорната част на дисертацията е направен аналитичен преглед на данните в литературата относно методите за получаване на прозрачни във видимата област тънки слоеве на метални оксиди и е констатирано, че за слоеве от калаен оксид информация почти липсва, а също е установено, че предлаганите до момента химични и физични методи (CVD, PVD, зол-гел и т.н.) за отлагането на тези слоеве не са ефективни за получаването на качествени тънки слоеве на големи повърхности. Така е мотивиран изборът на метода за получаване на слоевете – спрей пиролиза и по-нататък в работата са дадени подробности относно конструираната от инж. Желев опитна постановка за отлагане на слоевете. Направен е обстоен преглед и анализ на основните експериментални фактори, които са предпоставка за получаването на качествени тънки слоеве от калаен оксид с висока прозрачност (над 80 %) и

ниско електрично съпротивление по метода на спрей пиролизата и как да се направи възможно най-ефективно внасянето на допантите в разтвора, използван за отлагане на слоевете. Обсъдени са основните характеристики на слоевете, които трябва да са налице, за да могат те да се прилагат за конструирането на ПЧФ. Отбелязано е, че чистият калаен оксид е широкозонен полупроводник и въпреки, че има голяма прозрачност във видимия диапазон, е с много високо електрично съпротивление, ако е стехеометричен. Дискутирани са известните от литературата възможности за увеличаване на електропроводимостта – чрез контролирана промяна на стехеометрията (генериране на кислородни ваканции) или чрез легиране с флуор или антимон. Инж. Желев отбелязва, че върху микроструктурата, а оттам и върху свойствата силно влияние имат съотношението Sn/допант и вида на използваната подложка – те могат да влияят върху едрината на кристалните зърна и степента на адхезия. Обърнато е внимание на взаимовръзката «дебелина на слоя-степен на кристалност» и «дефектност на получения слой-скорост на растеж», а също «дебелина на слоя-среден размер на кристалните зърна». Отделено е особено внимание на обсъждане на влиянието на скоростта на потока от използвания прекурсор SnCl_4 върху електропроводимостта на получаваните слоеве. В уводната част на дисертацията подробно е описана технологията за конструиране на ПЧФ с прозрачен метален оксиден слой и как неговите параметри влияят на цялостното действие на съоръжението, обсъдени са подробно основните видове ПЧФ и техните параметри. Направен е обстоен обзор и сравнение на предимствата и недостатъците на досега прилаганите в практиката слоеве от In_2O_3 и какви са преимуществата на предлаганите в настоящето изследване прозрачни слоеве от SnO_2 . Оценката на състоянието на проблема, поставен пред дисертанта, съгласно справката с цитираната литература, води до определяне на целта и задачите на настоящата работа. Изпълнението на поставените пред инж. Желев задачи е в две насоки – 1) изследване на методите и технологиите за получаването на тънки металоксидни слоеве с контролируеми състав, структура и свойства, които се отличават с добра адхезия към използваните подложки и 2) получаване на позиционночувствителни структури от типа “ $\text{Si-SiO}_2\text{-SnO}_2\text{:As}$ ” по метода на спрей пиролизата и изследване на техните основни характеристики (линейност, наклон и позиционна чувствителност) с оглед прилагане в ПЧФ.

Първата половина на експерименталната част е посветена на създаването на апаратурата за получаване на тънките чисти и легирани слоеве от SnO_2 и определяне на оптималните технологични параметри за синтез на качествени слоеве, прозрачни във видимата област на спектъра и с ниско електрично съпротивление. Убедително е мотивиран изборът на условията за синтез по метода на спрей пиролизата (температура на подложката, състав на разтвора за пулверизиране и вид на разтворителя, условия в работната камера и скорост на пулверизация) и изборът на използваните подложки, върху които ще се израстват слоеве. Направени са изводи за конкретни стойности на тези технологични параметри с цел получаване на качествени слоеве и възпроизводимост на резултатите като за целта са варирани концентрациите на прекурсорите, на допанта и са използвани различни видове разтворители. Като част от изпълнение на поставените пред дисертацията задачи, е изследвана кинетиката на изотермично нарастване на слоевете в температурния интервал 400-480°C. Като резултат от работата по оптимизация на експерименталните условия са подбрани най-добрите технологични условия и са проведени опитите по получаване на чистите и легирани с арсен тънки слоеве от калаен оксид.

За анализ на качеството и характеризиране на получените слоеве от чист и легиран с As_2O_5 SnO_2 са удачно подбрани класически и модерни методи, както следва. Дебелините на слоевете са определени, в зависимост от използваната подложка, със СЕМ, гравиметрично или от спектрите на пропускане за слоевете върху стъклени подложки. Предложена е цветна скала за ориентировъчна оценка на дебелината на слоевете, което е един ценен принос на работата, макар да не е коментирано как точно цветът служи за определяне на дебелината на слоя. Електрическото съпротивление е измервано с прилагане на 4 точков контактен метод и метод на Ван дер Пау (отново с 4 контактни точки) и е обърнато особено внимание на особеностите при измерването на съпротивления на тънки слоеве. Установено е, че синтезираните слоеве са p-тип полупроводници със слаба зависимост на проводимостта от концентрацията на използвания прекурсор, SnCl_4 и силно изразена зависимост на съпротивлението от дебелината на получения слой. Ясно изразената температурна зависимост на съпротивлението на получаваните слоеве е свързана с промяната на микроструктурата от аморфна в поликристална след 450°C . Важен извод на работата, който отговаря на цитираните литературни данни по темата, е, че чистите слоеве калаен оксид са с много високо съпротивление поради спазената стехеометрия и са неподходящи за приложение в ПЧФ, но след дотиране с арсенов оксид могат да се постигнат желаните свойства. Инж. Желев дискутира другите два възможни легиращи елемента за калаения оксид – антимон и флуор и мотивира тяхното отхвърляне като допанти, опирайки се на наличните литературни данни. При дотираните слоеве оптимални резултати за електропроводимостта и прозрачността във видимата област на спектъра се получават, съгласно представените в работата резултати, за 1,5-2,5 mol% As_2O_5 . Подобно поведение е обяснено от дисертанта с влиянието на As^{5+} йони върху структурата на кристалната решетка на калаения оксид. За определяне на подвижностите, вида и концентрацията на основните токоносители удачно е използван ефектът на Хол и е потвърдено, че получените, легирани с арсен слоеве, са p-тип полупроводници и имат ниско електрическо съпротивление (около 40-90 Ω). При измерването на електричните съпротивления на слоевете се наблюдава интересна зависимост - съпротивлението на слоевете, получени върху стъклена подложка при еднакви други условия е по-високо от това на слоевете върху силициева подложка. Като резултат от направените измервания е направен извод, че слоевете с 2 mol% As_2O_5 са най-подходящи като параметри за прилагане в ПЧФ. Оптичните свойства са изследвани като част от проверката за приложимост на тънките слоеве като част от ПЧФ. За целта са снети спектри на пропускане и отражение като зависимост от дължината на вълната във видимия спектър и на база на получените данни са построени зависимости $(\alpha h\nu)^2 = f(h\nu)$, от които са определени коефициентите на поглъщане и ширината на забранената зона – около 3,9 eV за чистия SnO_2 слой и между 3,6 и 3,8 eV за легираните с арсен слоеве. Установено е, че слойът с оптимално електрическо съпротивление – с концентрация 2,5 mol% As_2O_5 – има ширина на забранената зона $E_g = 3,75$ eV. Основният извод от направените оптични измервания е, че хипотезата на инж. Желев – чистите слоеве са с по-лоши свойства от легираните по отношение прилагането в ПЧФ – се потвърждава, тъй като пропускливостта им е над 95%, но имат твърде високо електрично съпротивление. За разлика от тях, арсен-легираните, които са с по-ниска пропускливост – до и малко над 80%, имат оптимални стойности на електричното съпротивление. Важно за практическото приложение на получаваните тънки слоеве е как тяхната

дебелина влияе върху пропускането във видимата част на спектъра и този проблем също е изследван в работата – заключението е, че с нарастване концентрацията на арсен и увеличаване дебелината на слоя пропускливостта намалява, което е в съответствие с наличните данни за други металоксидни тънки слоеве.

Следваща стъпка в работата е оценка на структурата, микроструктурата и фазовия състав като за целта е използвана комбинация от разнообразни методи. С помощта на РФА е изучен фазовият състав на получените слоеве от SnO_2 в зависимост от дебелината, температурата на подложката и концентрацията на допанта. Дисертантът стига до извода, на база на проведените рентгенографски изследвания, че слоевете, които са кристални са монофазни – единствената открита фаза е SnO_2 , който отговаря като структура на рутилоподобния минерал каситерит. Въз основа на РФА данните е направен извод, че в поликристалните слоеве съществува текстуриране, което като степен на проява и преимуществена ориентация в различните направления се влияе най-силно от концентрацията на As_2O_5 . При по-нататъшния анализ на данните от РФА са определени параметрите на елементарните клетки на получената кристална фаза и те най-силно се доближават до тези на каситеритната фаза. С помощта на уравнението на Шерер е определен средният размер на кристалитите по пиковите, отговарящи на равнините (110) и (200). Изследването на микроструктурата е направено с метода на сканиращата електронна микроскопия и съгласно резултатите на дисертацията за легирани и чисти слоеве с дебелини от 210 и 230 nm върху Si-подложка, слоевете са еднородни и равномерни, а от напречните срезове може отново да се определи дебелината им. СЕМ изследванията потвърждават хипотезата на инж. Желев за зависимостта на размера на получаваните кристални зърна от температурата на подложката в интервала 400-480°C и дебелината на слоя, която също влияе върху формата на образуваните кристални частици. При комплексната оценка и анализ на резултатите от РФА, оптичните измервания и СЕМ е установено, че с нарастване средния размер на зърната нараства електричното съпротивление и намалява прозрачността на слоевете, което правилно е оценено от инж. Желев като пречка за прилагането им в ПЧФ структури. От друга страна е направен интересен за практиката извод, че нарастващата концентрация на арсен води до намаляване средния размер на зърната. Дисертантът провежда като заключителен етап от структурното и морфологично характеризиране на слоевете изследвания на тяхната хомогенност и грапавост с използване метода на атомно-силовата микроскопия. Констатирана е висока хомогенност и малка грапавост – около 14 nm за слой с дебелина 210 nm, като е определен средният размер на частиците за легирания с 2 mol% As_2O_5 материал – 70 nm. Методът на Рентгеновата фотоелектронна спектроскопия, XPS е предложен и използван от инж. Желев за оценка на съдържанието на арсен в получените слоеве и е установено, че част от наличния в разтвора за пулверизиране арсен се губи и не попада в слоя, което е отдадено от докторанта на несъвършенствата на метода на спрей пиролизата. Еднозначно е потвърдено в рамките на XPS изследването, че калаят в получените слоеве е от 4 валентност, което подкрепя резултатите от РФА.

Втората половина от експерименталната част и дискусията са посветени на получаването и изследването на характеристиките на позиционночувствителни структури на базата на тънките слоеве SnO_2 , легирани с арсен и отложени върху силициева подложка. Извършен е удачен подбор на

дотираните с арсен слоеве за концентрации 1,5 – 2,5 mol% арсенов оксид и с дебелини от 100 до 300 nm, които са с пропускливост поне 80 % и имат възможно най-ниското електрично съпротивление (40-90 Ω). Като следваща стъпка, те са използвани при конструирането на позиционночувствителната структура. В работата е направено подробно описание на последователността в конструирането на позиционночувствителната структура. Следва оценка на стойностите на фотопотенциала на получената структура с 2 mol% As_2O_5 . Като резултат от направените измервания, инж. Желев стига до извода, че конструираният ПЧФ е с линейно изменения на фотопотенциала и максимална светочувствителност от приблизително 36,1 mV/mm, което той определя като един добър резултат въз основа на наличните данни от литературата. Следваща логична стъпка в изследването на позиционночувствителните структури е да се проучи как дебелината на $\text{SnO}_2\text{:As}$ слоеве влияе върху позиционната характеристика и е закономерно установено, че по-тънките слоеве са с по-висока светочувствителност, което е обяснено с по-доброто им светопропускане. В работата е направен извод, че твърде тънките слоеве (под 200 nm) са с прекалено голямо електрическо съпротивление и възпроизводимостта е малка, за да са подходящи за прилагане в ПЧФ. Слоевете, по-дебели от 300 nm, също са определени от инж. Желев като неподходящи за визираното приложение, тъй като имат твърде високо електрично съпротивление и ниска пропускливост, което е обяснено с едрозърнестата им кристална структура. Като последна стъпка от оценката на фоточувствителността на получените структури е изследвана зависимостта от концентрацията на As_2O_5 и е установено, че оптимални резултати се получават за концентрации от 2 mol% As_2O_5 , тъй като за по-високите концентрации нараства разсейването на светлината от възникващите в слоевете дефекти.

В заключение, мога да заявя, че разгледаният в дисертацията материал е систематизиран добре и е изложен сбито и ясно. Свършена е голяма по обем експериментална работа, от която са извлечени и представени само имащите пряко отношение към поставените цели данни. Основните резултати и заключения от изследванията са обобщени в изводите на дисертацията и в научните приноси, които са с фундаментално-приложен характер.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.

Считам, че представеният автореферат отразява напълно и коректно в кратка форма основните резултати и изводи от проведеното в рамките на дисертацията научно изследване.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.

Приносите на дисертационния труд се отнасят до получаването и характеризирането на оптичните и електрични свойства на тънкослойни материали на базата на калаен оксид – чист и дотиран с арсен, получени по метода на спрей пиролизата и на конструирането с използване на тези слоеве на позиционночувствителни структури като част от ПЧФ. **Основните научни и научно-приложни приноси** на дисертацията могат да се обобщят както следва:

4.1. Изучени са основните електрични и оптични свойства на тънки прозрачни във видимата част на спектъра слоеве от SnO_2 , легирани с арсен, получени по метода на спрей пиролизата и как те зависят от технологичните параметри при получаването на слоя и от характеристиките на слоя като дебелина, наличие на кристали, вид на използваната подложка.

4.2. Конструирана е апартура и е създадена технология за получаването на чисти и дотирани слоеве от калаен оксид върху силициеви монокристални подложки и е предложен нов подход за легиране с арсен, при което са получени слоеве с висока прозрачност във видимата област на спектъра и ниско електрично съпротивление за дебелини от 200 до 300 nm.

4.3. Характеризирани са електрическите, оптичните и структурни особености на получените слоеве с прилагане на комбинация от разнообразни методи (XRD, SEM, AFM, XPS, оптични и Хол измервания) и е оценено влиянието на технологичните фактори върху тях, което е позволило да се направи извод за приложимостта на получените по метода на спрей пиролизата материали като част от позиционночувствителни структури от типа Si-SiO₂-SnO₂:As, функциониращи на базата на латерален фотоефект.

4.4. Успешно е получена позиционночувствителна структура от типа Si-SiO₂-SnO₂:As. За слоевете SnO₂:As, отложени върху монокристална силициева подложка, са снети позиционните характеристики и са оценени възможностите за приложение във фотодетектори, действащи на основата на латерален фотоефект. Като резултат са определени основните параметри на получената позиционночувствителна структура - фотопотенциал, позиционна светочувствителност и линейност на характеристиката, а също зависимостта им от дебелината на слоя от SnO₂ и степента на легирането му с арсен.

5. Мнение за публикациите на дисертанта по темата на дисертационния труд.

Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на 4 публикации. 1 в реномираното международно списание Thin Solid Films и 1 в българското списание с импакт-фактор – Български химични известия. Останалите две публикации са: в реферираното международно списание Advances in Natural Science: Theory and Applications и в Сборник научни трудове на Съюза на учените в България – Пловдив. Части от дисертационния труд са докладвани на 9 международни и национални научни конференции. За приложените към дисертацията публикации са забелязани общо 3 цитата на работата в Thin Solid Films.

Това ми дава право да заявя, че по всички наукометрични показатели представената ми за рецензиране дисертация отговаря на изискванията в Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, чл. 11, ал.4.

6. Критични бележки, коментари и препоръки за бъдещи изследвания.

Към дисертанта имам следните общи препоръки и забележки, които не намаляват стойността на неговата работа: използва се понятието „стрес“, което може да се замени с „механично напрежение“; при изписването на някои размерности са допуснати технически грешки – стр. 14 вместо „50 cm²/(Vs)“ е написано „50 cm²/s“ и „n~10¹⁹“ вместо „n~10¹⁹ cm⁻³“; коефициентът k в уравнението на Шерер, № 23 в работата, не е характеристика на апарата, а се определя от симетрията на кристалната решетка на получаваната фаза; стр. 44 – токоносителите не компенсират, а рекомбинират в областта на p-n преходите; в работата липсва Фиг. 34, но е цитирана в текста; липсват таблиците с номера 6 и 9, макар да не са цитирани в самия текст. Струва ми се, че местата на Глава 2 и Глава 3 в работата биха могли да са разменени с оглед спазване логиката на изследването на материалите.

Бих искала инж. Желев да отговори по време на дискусията на дисертацията на следните въпроси:

6.1 На стр. 15 се казва, че показателят на пречупване за слоевете от калаен оксид (в граници 1,87-1,89) е висок – спрямо какъв вид материал и какво се има пред вид с това твърдение?

6.2 В работата се цитира като възможен легиращ елемент желязото – как то би повлияло върху пропускливостта на слоевете във видимата област на спектъра?

6.3 Фиг. 28 на стр. 66 и текста от стр. 65 – да се коментира върху кинетичните криви, т.е. как дебелината на слоя нараства с времето за дадена температура и един и същ вид подложка.

6.4 Каква е причината използването на различни разтворители да води до получаването на различни като качество слоеве?

6.5 Как се обяснява от физична гледна точка предложената цветова скала за оценка дебелината на получените слоеве – Таблица 2 от работата?

6.6 В работата се коментира върху каситеритната фаза, но не е дадено сравнение на нейна дифрактограма с експерименталните данни – бих помолила по време на дискусията да се сравни файлът от базата данни с дифрактограмите, показани за синтезираните слоеве.

7. Лични впечатления от дисертанта.

Предоставените материали и впечатленията ми от докторанта ми дават право да смятам, че представеният дисертационен труд е лично дело на ас. инж. Желев като изследванията са проведени под ръководството на проф. д-р инж. Пламен Петков (катедра “Физика” при ХТМУ), който има натрупан значителен опит, международна известност и си сътрудничи в областта на физиката и технологията на тънкослойните оптични материали с редица водещи български и световни изследователски групи.

8. Заключение.

В заключение мога убедено да заявя, че представената ми за рецензиране дисертация на ас. инж. Веселин Желев напълно отговаря по обем, научно съдържание, приноси и брой на публикациите на изискванията на Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

На база на казаното до тук и като взема пред вид научните и научно-приложни приноси на дисертационния труд и значимостта на получените резултати, и важността на направените в работата изводи за приложимостта на получените материали в позиционночувствителни фотодетектори, препоръчвам с убеденост на членовете на Научното жури да гласуват положително за присъждане на ОНС “доктор” по научната специалност 4.1 “Физични науки” (“Електрични, оптични и магнитни свойства на кондензираната материя”) на ас. инж. Веселин Вълков Желев.

София, 14.06.2019 г.

Рецензент:
/доц. д-р Ружа Харизанова/