

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен „доктор”

автор: Максим Кирилов Сандулов

тема: "Приложения на йонната имплантация за целите на нано-размерен електрически запис на информация в диамантено-подобен въглерод "

Рецензент: проф. д-р Албена Паскалева, Институт по физика на твърдото тяло, БАН

Актуалност на проблема

Значителният ръст на пазара на цифрови преносими електронни устройства драстично увеличи използването на енергонезависими програмируеми флаш памети. Нарастващите изисквания за все по-големи обеми за съхранение на информация се удовлетворят чрез непрекъснато намаляване на геометричните размери на традиционно използваните транзистори с плаващ гейт, които са основният електронен елемент в тези памети. Това доведе до достигане на техните фундаментални физически граници и наложи търсене на нови физически принципи за функциониране на тези памети. Предложени са няколко нови подхода за постигане на енергонезависим запис на информация. Някои от новопоявяващите се концепции са: памети базирани на фероелектричния ефект; памети с резистивно превключване; наноелектромеханични памети; памет с пренос на спин; памет с фазова промяна; памет със захват на заряда и пр. Измежду най-интензивно изследваните са паметите с промяна на фазата. Един от най-актуалните материали за осъществяване на тези памети е аморфния диамантено подобен въглерод (ta-C). Електрическата проводимост на ta-C слоевете може да варира в широки граници (от диелектрик до полуметал) в зависимост от отношението на концентрациите на диамантено-подобната sp^3 и графито-подобната sp^2 фаза и тяхното взаимодействие. Паметите на основата на въглерод предлагат редица предимства, като напр.: висока скорост на запис/изтриване на информация; високо-температурна устойчивост; възможност за мащабиране. Освен това C е екологично чист и нетоксичен материал, което прави безопасно рециклирането му.

Познава ли дисертантът състоянието на проблема и оценява ли творчески литературния материал.

Направен е много обширен литературен обзор, включващ повече от 200 източника. В глава „2. Литературен преглед” е дадена класификация на видовете цифрови памети, техните функции и основни електронни клетки за реализацията им. Много подробно са описани паметите с фазова промяна – история, принцип на действие, материали, изисквания, които трябва да удовлетворяват, предимства и недостатъци. Разгледан е принципа на действие на няколко типа новопоявяващи се памети. В тази част са разгледани и химичните връзки, електронната и зонна структура и електрофизичните свойства на основните алотропни форми на въглерода – диамант, графит, карбин. Разгледани са различни механизми за образуване на аморфни

диамантеноподобни въглеродни слоеве (т.е. слоеве чието съдържание на атоми в sp^3 хибридизация е $>60\%$). Направен е преглед на изследванията на ефекта на резистивно превключване в ta-C слоеве и са представени моделите, обясняващи този ефект. Представени са и изследванията върху влиянието на азотното легиране върху електричните характеристики на ta-C слоеве.

Литературният обзор показва, че М. Сандулов е навлязъл в проблематиката на диамантено-подобните слоеве и базираните на тях структури, както и на възможностите, които те откриват за приложения в новопоявяващи се енергонезависими паметни.

Избраната методика на изследване може ли да даде отговор на поставените цел и задачи на дисертационния труд.

Използван е широк набор от съвременни методи за структурен и оптически анализ: Раманова и инфрачервена спектроскопия, рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), трансмисионна електронна микроскопия (ТЕМ), сканираща електронна микроскопия (SEM), атомно-силова микроскопия (AFM), и др. За характеризиране електричeskото поведение на структурите е използван метода на проводящата атомно-силова микроскопия (С-AFM), който дава възможност да се характеризира електричeskата проводимост на слоевете на нано ниво. Комплексният анализ на резултатите от различните видове изследвания – електрически, структурни, оптически, позволява да се направят изводи за връзката между структурните особености на експерименталните образци и тяхното електричeskо поведение и да се даде отговор на поставените задачи и да се реализират целите на дисертацията.

Кратка аналитична характеристика на естеството и на достоверността на материала, върху който се градят приносите на дисертационния труд.

Дисертацията представя изследване на тетраедрични аморфни диамантено-подобни въглеродни (ta-C) слоеве и модифициране на техните свойства чрез йонна имплантация с азот. Фокусът на изследванията е върху електрофизичните свойства и възможността за осъществяване на електростимулирани промени във фазовия състав на слоевете, тъй като това явление обуславя потенциала и възможността тези слоеве да бъдат използвани в енергонезависими флаш паметни. Дисертацията се състои от Въведение, две части, озаглавени съответно: „Литературен преглед” и „Приложения на йонната имплантация за целите на нано-размерен електричeskи запис на информация в диамантено подобен въглерод”, заключение и приноси. Изследванията, които имат приносен характер, са отразени в частта: „3. Приложения на йонната имплантация за целите на нано-размерен електричeskи запис на информация в диамантено подобен въглерод”. В частта 3.1 са представени техниката на катоден дъгов разряд и експерименталните условия за нанасяне на тънки ta-C слоеве. Тази технология е избрана, тъй като чрез нея се получават слоеве с голяма концентрация на sp^3 фазата (до 87 %), висока възпроизводимост и прецизен контрол на дебелините на слоевете. Методът на йонна имплантация е използван за модифициране структурните свойства на диамантено подобните въглеродни слоеве. В частта 3.2 е описан принципът на действие, предимствата и недостатъците на тази технология. Чрез комерсиална

софтуерна програма са изчислени оптималните стойности на енергията и дозата на азотна имплантация, които биха създали желан концентриционен профил на имплантираните N йони в ta-C слой със зададена дебелина. Въз основа на тези изчисления са подбрани пет различни дози в интервала $3 \times 10^{13} - 3 \times 10^{15} \text{ cm}^{-2}$, при които концентрацията на азот в ta-C слоевете варира между 0.03 и 3 %.

Неимплантираните и имплантирани с различни дози ta-C слоеве са изследвани с Раманова спектроскопия при възбуждане с различна дължина на вълната. От тези спектри е получена информация за модула на Юнг, концентрацията на въглерод в sp^3 хибридикация, отношението на интензитетите на G и D пиковете, откъдето са направени изводи за промяна в степента на безпорядък в слоевете, породена от йонната имплантация. Показано е, че с увеличаване на дозата на имплантирания азот се увеличава концентрацията на въглеродни атоми с графито-подобна sp^2 конфигурация на връзките, а модулет на Юнг и концентрацията на sp^3 фазата намаляват. Нарастването на отношението I_D/I_G показва тенденция към формиране на нанокристална структура с увеличаване размерите на графитените клъстери. Нарастване концентрацията на sp^2 фазата (и съответно намаляване на sp^3 фазата) е демонстрирано и чрез изследване чрез рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS) и инфрачервена спектроскопия.

Чрез метода на проводящата атомно-силова микроскопия (C-AFM) е изследвана локалната проводимост на слоевете и нейната промяна с нарастване на приложеното напрежение. От особен интерес е праговото напрежение, при което става преход от високо-резистивно в ниско резистивно състояние (т.нар SET процес). Показано е, че за имплантираните образци това напрежение е по-ниско в сравнение с неимплантираните ta-C слоеве. С увеличаване дозата на имплантация праговото напрежение постепенно намалява, което е потвърдено за слоеве с различна дебелина и показва, че напрежението на превключване може да се контролира чрез дозата на йонно-имплантираните азотни атоми. Този резултат логично е свързан с увеличаването на sp^2 фазата с нарастване на дозата. Проведен е интересен експеримент (фиг. 61), който показва, че напрежението на SET прехода не зависи от първоначалната концентрация на sp^3 фазата в слоевете, а се определя от имплантацията. Резултатите от структурните и електрическите изследвания дават доказателства, че породените от йонната имплантация структурни промени най-вероятно улесняват SET прехода. Явлението резистивно превключване обаче представлява **обратимо** превключване между две добре разграничени резистивни състояния, т.е. предполага наличие и на обратния преход – от ниско-резистивно във високо-резистивно състояние (т.нар RESET процес). Този процес не е изследван в дисертацията – дали изобщо съществува, при какви условия настъпва и пр. В този смисъл твърдението на стр. 128: „Всички зависимости показват монополярни свойства на резистивно превключване”, не е базирано на никакви доказателства. За да се направи подобен извод, трябва да се установи дали SET и RESET процесите протичат при еднаква полярност на електричното напрежение (униполярно превключване) или при противоположна (биполярно превключване).

Изследвани са и оптичните характеристики на ta-C слоевете и е регистрирано намаление на коефициента на пропускане след имплантация и увеличаване на коефициента на абсорбция, което се свързва с възникване на структурни промени и създаване на радиационни дефекти от йонната имплантация. Изследванията чрез SEM, TEM и SAED дават доказателства за наличие в азотно имплантираните слоеве на кълъстерни образувания, някои от които с правилна кристална форма.

Дисертационният труд завършва със заключение, в което са резюмирани основните резултати. Приемам в голяма степен направените обобщения от т.1 до т.5. Заключениета в т.6 и т.7, обаче, не се подкрепят по никакъв начин от представените в дисертационния труд изследвания и резултати.

В какво се заключават научните или научноприложни приноси на дисертационния труд.

Приносите в дисертационния труд са научно-приложни и могат да се класифицират като получаване и доказване на нови факти, както и като получаване на нови знания по вече известни факти:

Чрез нискоенергетична йонна имплантация на азот са модифицирани структурните и електрични свойства на аморфни диамантено подобни въглеродни слоеве. Чрез множество експериментални методи е показано, че най-вероятната причина за промяната на електрическите характеристики на слоевете, са структурни промени, изразяващи се в повишаване концентрацията на графито-подобната sp^2 фаза, кълъстеризиране на атомите с sp^2 конфигурация и формиране на нанокристали.

До каква степен приносите в дисертационния труд са личен принос на докторанта.

Приемам направеното от дисертанта на стр. 10 резюме, отразяващо личния му принос. Направеният обширен литературен обзор, изчисленията чрез софтуерна програма на оптималните условия на йонната имплантация, както и анализът и интерпретацията на резултатите, съвместно с членовете на научния колектив, са лично дело на М. Сандулов. Докторантът е участвал в изследванията с някои от експерименталните техники, съвместно с операторите на апаратурата.

Преценка на публикациите на дисертационния труд: брой, характер на заглавията (международни, национални).

Резултатите, върху които се базира дисертационния труд, са публикувани в седем статии, две от които в списание с импакт-фактор (Acta Physica Polonica A). Осмата статия е изпратена в списание Diamond and Related Materials (IF 2.56), като не е представен документ за нейното приемане. Трябва да се отбележи, че част от тези работи са използвани и в дисертационния труд на М. Берова. Представен е разделителен протокол за приносите на двамата докторанти. Всички работи са в съавторство в колектив, състоящ се от 3 до 7 автори. Резултатите са докладвани и на национални и международни конференции. Не е предоставена информация за забелязани цитирания.

Авторефератът изготвен ли е съгласно изискванията, отразява ли основните положения и научни приноси на дисертационния труд?

Авторефератът е изготвен съгласно изискванията и отразява основните резултати и научни приноси на дисертационния труд.

Въпроси и критични бележки.

Имам сериозни забележки към структурата на представения труд, която се отклонява съществено от общоприетите норми за дисертация за степен ”доктор”. Липсва ясно разграничение между общата (образователна) част и специалната част, отразяваща оригиналните научни приноси на докторанта. Съдържанието на дисертацията се появява на стр. 14, а статиите, върху които тя се базира - на стр.13. Не е спазено правилото обемите на двете части да са приблизително равни. В случая, обемът на общата част значително надхвърля обема на частта, съдържаща оригинални резултати и изследвания. Литературните източници не са номерирани в реда, в който те се появяват в дисертацията.

Има определен дефицит във владенето на български език, което се обяснява с факта, че докторантът е завършил средното и висшето си образование извън България. Това е попречило на по-убедителното представяне и дискусия на резултатите. Използвани са чуждици и неподходящи термини, които са преведени неправилно от английски или руски език. На места изреченията са много дълги и с неясен смисъл.

Заключение: Въпреки направените критики, считам че нормативните изисквания за получаване на образователната и научна степен „доктор“ са изпълнени. Предлагам на уважаемите членове на научното жури да присъдят на Максим Кирилов Сандулов образователната и научна степен „доктор“ в професионално направление: 4.1. Физически науки, специалност „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“

03.04.2018 г.

Рецензент:

проф. дфн Албена Паскалева

e-mail: paskaleva@issp.bas.bg