

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: Алаа Мохамед Мохамед Адам, ас. в Университет Сохаг, Египет и редовен докторант в катедра «Физика», ХТМУ

Тема на дисертационния труд: “Термоелектрични Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 тънки слоеве”

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

1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на кандидата. Г-н Алаа Мохамед Мохамед Адам е роден през 1985г. в Египет. През 2006г. защитава бакалавърска, а през 2011г. – магистърската си степен по физика в Университета Сохаг, Египет. Между 2013г. и 2015г. изработва докторската си дисертация в ХТМУ-София. След завършването на магистърската си степен, г-н Адам работи като демонстратор и технически сътрудник (2007-2011г.) и като асистент и изследовател (2013-2015г.) в Университета Сохаг, Египет. От 08.10.2013г. е зачислен като редовен докторант в катедра «Физика» на ХТМУ по научната специалност 4.1 „Физични науки” (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя) и е отчислен с право на защита на 01.10.2015г. Положил е успешно специалните и общо профилни изпити по специалността, а също изпит по английски език.

Научната област на г-н Адам е синтез и изследване на аморфни материали в обемна и тънкослойна форма, изучаване на техните физикохимични, електрични, термоелектрични и оптични свойства. Съавтор е на общо 6 публикации, от които 1 е в реферирано списание, 1 - в сборник с доклади на международна конференция с редактор и ISBN, а 3 са в списания с импакт фактор и 1 в сборник с доклади от конференции. Участвал е в 5 национални и международни научни конференции с устни доклади и в 3 конференции – с постерни презентации. За добрите си постижения като студент и по време на изработване на дисертацията си е получил 2 награди и стипендия (2013-2015г.) по програмата MEDASTAR. Участвал е в следните научно-изследователски проекти: TEMPUS проект “Създаване и въвеждане на нови и обновяване на съществуващите курсове в областта на материалознанието” в Университет Сохаг; ХТМУ проект “Изследване на халкогенидни материали за приложение в енергетиката”; проект на БАН “Хибридни материали за приложение в оптоелектрониката”.

2. Актуалност на проблема, преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите. Енергийният дефицит и отрицателният ефект от затоплянето на климата и замърсяването, породено от изгарянето на полезни изкопаеми, върху околната среда са проблеми от световна значимост. Възможен начин за подобряване на енергийната ефективност е използването на термоелектрични генератори за оползотворяване на отпадната топлина. Предимството на термоелектричните генератори е липсата на шумово замърсяване и възможността за изработването на конструкции с различни размери, които могат да намерят приложение за храненето на устройства с ниска консумация на електроенергия. Друго възможно приложение е като заместители на автомобилните алтернатори с

цел подобряване на горивната ефективност или употребата на Пелтие елементи вместо хладилни компресори. Актуалността на предложеното изследване се определя от потенциала за приложение на термоелектричните генератори за преобразуване на отпадъчна топлина в електрическа енергия на Земята и в космически условия. Перспективни за синтеза на стъклокристални материали под формата на тънки слоеве и обемни материали за направата на термоелектрични генератори са сплавите от системите Bi-Te и Sb-Te.

Представената ми за рецензия работа е добре планирано изследване на възможностите за синтез на стъкла и стъклокристални термоелектрични материали в системата $\text{Bi}_2\text{Te}_3\text{-Bi}_2\text{Se}_3$ с висока степен на превръщане на топлинна в електроенергия. Посочени са основните изисквания към термоелектричните материали – висока електропроводимост и голям коефициент на Зеебек, но ниска топлопроводност, които да доведат до голяма термоелектрична ефективност, ZT в изследвания температурен интервал. Дисертационният труд е написан на 178 страници, съдържа 73 фигури и илюстрации и 12 таблици, цитирани са 203 литературни източника като 89 от тях са от последните 10 години.

В теоретичната част на дисертацията е направен аналитичен преглед на физичните принципи на действие на термоелектричните генератори и характеризиращите ги величини с цел приложение на споменатите устройства за производство на чиста електроенергия, а също е упомената ниската ефективност на използваните до момента материали. Направената справка показва, че потенциални кандидати за високоефективни термоелектрични материали са полупроводникови сплави, известни като “фононни стъкла-електронни кристали” (phonon glass-electronic crystal). Дисертантът изяснява подробно предимствата на тези материали за термоелектрични генератори, което се основава на висока електропроводимост в следствие на голямата концентрация на токоносители и затруднения фононен транспорт в сплавта. Необходимо е да се подчертае, че проведените изследвания засягат сложни от гледна точка на синтеза и получаването им под формата на тънки слоеве трикомпонентни системи и г-н Адам е направил една много задълбочена и подробна справка за състоянието на поставения му научен проблем. В процеса на изработване на дисертацията си той е усвоил и използвал за изпълнение на поставените задачи редица традиционни и съвременни методи за синтез, а също за оценка на структурата и термоелектричните и оптични свойства и параметри на обектите на изследване. Образователните цели на докторантурата са изпълнени успешно, а представеният дисертационен труд характеризира Алаа Адам като умел експериментатор и млад научен работник, владеещ съвременни физични и физикохимични изследователски методи. С оглед мотивацията на поставените задачи, дисертантът е направила подробен преглед на основните видове материали-кандидати за направата на високоефективни термоелектрични генератори и техните основни физични характеристики, като се подчертава, че намаляване на топлопроводимостта може да се постигне чрез добавянето в състава на тежки елементи като Bi, Te и Pb и оттам наличните до момента материали са Bi_2Te_3 , $\text{Bi}_x\text{Sb}_{2-x}\text{Te}_3$, PbTe , PbTe-PbSe . Обсъдени са основните проблеми при получаването на качествени термоелектрични материали, които се дължат основно на съществуващата взаимовръзка между свойствата електро- и топлопроводност. Този факт е послужил на г-н Адам като мотивация за избора на целта и задачите на неговата дисертация – изследване на възможностите за синтез на тънкослойни сложни халкогенидни стъклокристални материали в системата Bi-Te-Se за термоелектрични и оптоелектронни приложения. В направения литературен обзор

е дадена подробна информация за структурата, кристалохимията и зависещите от тях електронни свойства на различни халкогенидни термоелектрични материали и по-точно на бинарните сплави, базирани на Bi_2S_3 , където S е заместен от Se и на Bi_2Te_3 поради високата им стойност на термоелектричната ефективност, ZT (≈ 1). Изборът на системата за изследване, Bi_2Se_3 - Bi_2Te_3 , е убедително подкрепен от представените и анализирани в работата фазови диаграми на системите Bi-Te и Bi-Se. Направен е изчерпателен преглед на физичните основи на използваните експериментални методи за изследване на структурата (SEM, TEM, AFM); електричните свойства и термоелектричния коефициент на Зеебек (2- и 4-сондов метод); оптичните характеристики (абсорбционна спектроскопия за определяне коефициентите на пропускане).

Резултатите от извършената работа са описани в експерименталната част. Началото е посветено на подбора на изходните суровини и методите за синтез на обемните и тънкослойни материали (конвенционално стапяне и съответно, вакуумно термично изпарение, VTE и импулсно лазерно отлагане, PLD), което заедно с описание на условията на получаване, дава възможност за възпроизвеждане на експериментите. Направеният рентгенофазов анализ, РФА на обемните материали показва, че те са стъклокристални и идентифицира фазите Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 . Констатирано е образуването на фази от типа $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$, $x=0,0\div 1,0$. За $x\leq 0,5$ положенията на пиковете от рентгенограмите са близки до тези на фазата Bi_2Se_3 , докато за $x=0,6\div 1,0$ наподобяват тези на Bi_2Te_3 . Термогравиметричният анализ (DSC и TGA) е удачно избран и дава важна информация за потенциалното приложение на получените образци като термоелектрични материали - настъпването на алотропни превръщания или протичането на химични реакции в температурния интервал на приложение. Логична следваща стъпка за постигане целите на дисертацията е провеждането на микроструктурно характеризиране на синтезираните обемни материали със SEM, комбиниран с EDX анализ, което подкрепя предположението от рентгеновия анализ съществуване на стъклокристална структура. Определеното с EDX съотношение е $\text{Bi}:(\text{Se}+\text{Te})\approx 2:3$. С цел тълкуване на получената структура, а оттам и на електричните и оптични свойства, са измерени плътността и са определени компактността, моларния и свободен обем. Констатирани са екстремуми в техните стойности при $x=0,4$, което дисертантът обяснява с влиянието на съдържанието на Te върху вида на структурата.

За получените по метода на VTE тънки слоеве от съставите $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$, $x=0,0\div 1,0$, със споменатите по-горе методи са изследвани фазовия състав и микроструктурата. От TEM изследванията на слоевете, отговарящи на състави Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 , е потвърдена поликристалната структура и е направено важно с оглед електричните свойства и практическото приложение наблюдение, че с нарастване концентрацията на Te расте и степента на кристалност. В съответствие с поставената цел на дисертацията, следва определяне на термоелектричните коефициенти на получените слоеве $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ и тяхната температурна зависимост с използване на двусондов метод в широк температурен интервал. Като следваща стъпка е оценена енергията на активация на термоелектродвижещото напрежение. Промяната в наклона на линеаризираната температурна зависимост на коефициента на Зеебек е отдадена на настъпването на преход полупроводник-метал, а различните стойности на енергията на активация за един и същ състав са обяснени с промяна в типа на електропроводимостта. Съгласно посочените изисквания към ефективността на термоелектричните материали, които цели да получи настоящата работа, е

определена правотоковата електропроводимост на синтезираните тънки слоеве (използване на 4-точков контактен метод и сребърни електроди в температурния интервал 300-500K). Натрупаните данни са послужили за оценка на термоелектричната ефективност, ZT , която е доста висока ($ZT \leq 3$) и това е значим резултат при синтеза на термоелектрични материали.

Тъй като една от целите на дисертацията, е синтез на полупроводникови материали с оптоелектронни приложения, г-н Адам е оценил оптичните характеристики на получените чрез VTE тънки слоеве. Снети са спектрите на пропускане в интервала 400-2700 nm и е наблюдавана добра пропускливост в дълговълновата област на спектъра. С оглед приложение на получените материали като прозрачни електроди в близката ИЧ-област, е установена оптимална пропускливост за съставите с $x=0,2$ и $0,3$ в поредицата $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$. Следва определянето на коефициентите на поглъщане, α и екстинкция, k и е установена липса на систематична промяна в стойностите им с нарастващата концентрация на Te, което е обяснено с наличието на дефекти в тънките слоеве. Във връзка с оптоелектронните приложения на получените тънки слоеве, е определена оптичната ширина на забранената им зона и е наблюдавано, че E_g намалява от 1,56 до 0,77 eV с нарастване концентрацията на Te от $x=0,2$ до $x=1,0$, съответно. Сравнително високите стойности на E_g са сравнени с резултатите на други автори и са обяснени с възможните ефекти на локализация в наноструктурираните материали. Изчислените показатели на пречупване са с нормална дисперсия, както се очаква от направената литературна справка. С цел установяване влиянието на методите на синтез върху електричните и оптични характеристики, тънки слоеве са получени по PLD метода за съставите $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$ при $x=0,0$; $0,5$ и $1,0$. Получените филми са характеризирани с методите на РФА и атомносилова микроскопия. Констатирано е присъствие на фазите Bi_2Te_3 и Bi_2Se_3 , но дисертантът предполага и наличие на фазите BiTe и Bi_3Se_4 . Удачно е избрано PLD като втори метод за синтез на тънките филми от изследваната система, тъй като анализите на повърхността за трите състава показват висока гладкост. Установено е, че гладкостта на филмите нараства с увеличаване концентрацията на Te, което логично е отдадено на по-доброто мокрене на подложката от Te. Наблюдаваната микроструктура е зърнеста кристална и е определена като мрежовидна. Като следваща стъпка на PLD филмите са снети спектрите на пропускане, които показват пропускливост, по-малки от тези на същите като състав VTE слоеве и е отдадено от дисертанта на по-голямата дебелина на PLD филми (от 170 до 2230 nm). Изучени са коефициентите на поглъщане и екстинкция (по метод на Таус) и от линеаризирани зависимости на $(\alpha h\nu)^2$ от $(h\nu)$ е определена E_g , която варира от 1,75 eV ($x=0$, чист Bi_2Se_3) до 1,04 eV (за $x=1,0$, Bi_2Te_3). Установено е, че за Bi_2Se_3 и Bi_2Te_3 PLD слоеве E_g е по-голяма от тази за същите състави при VTE, докато за съставите $\text{Bi}_2\text{Se}_{1,5}\text{Te}_{1,5}$ резултатите за E_g са близки и по двата метода. Намаляващата E_g с нарастване концентрацията на Te е резонно отдадена на повишената степен на кристалност на по-богатите на телур състави. Отново е изследвана дисперсионната зависимост на показателя на пречупване на PLD слоевете и наблюдаваният ход на зависимостите е обяснен с различните методи на получаване.

В заключение, мога да заявя, че дисертационният материал е систематизиран добре и е изложен ясно и разбираемо. Свършена е огромна по обем работа. Резултатите от изследванията са обобщени в изводите и научните приноси на дисертацията, които имат фундаментално-приложен характер.

3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд. Преставеният автореферат отразява пълно и коректно в кратка форма основните резултати и изводи от описаното в дисертацията научно изследване.

4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд. Основните приноси на дисертационния труд се отнасят до получаването и характеризирането на микроструктурата и термоелектричните и оптични свойства на нови тънкослойни стъклообразни материали в системата Bi-Te-Se и могат да се обобщят така:

4.1. Показано е, че е възможен синтез на обемни поликристални и монофазни образци за сплави от типа $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$, $x=0,0\div 1,0$, съдържащи Bi_2Se_3 или Bi_2Te_3 . Фазовият и структурен анализ показват материали с висока степен на кристалност и широко разпределение по размери. Добавянето на Te води до по-финокристална структура, която достига до наноразмери.

4.2. Определена е зависимостта на основните физико-химични характеристики от концентрацията на Te, като за $x\leq 0,6$ има нарастване, а след това намаляване плътността на образците.

4.3. От получените обемни образци успешно са синтезирани тънки поликристални слоеве по методите на VTE и PLD с цел изучаване на термоелектричните и оптичните им свойства.

4.4. За VTE слоеве е определен коефициентът на Зеебек, S в интервала 300-500K в зависимост от концентрацията на Te и са отчетени отрицателни стойности, което е обяснено с n-тип проводимост. Около 2 пъти по-големите стойности на S за тънките слоеве спрямо обемните образци са обяснени със съществуването на квантови ефекти на ограничаване (quantum confinement) на електроните, което води до високи стойности на термоелектричната ефективност, ZT .

4.5. Изследването на електронпроводимостта на VTE слоевете показва, че нарастващата Te-концентрация води до по-висока проводимост, но не променя вида ѝ. Проводимостта намалява с нарастване на температурата, което говори за подобни на металните свойства на получените $\text{Bi}_2(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_3$, $x=0,0\div 1,0$ образци, като сравнително ниските ѝ стойности са обяснени с разсейване на токоносителите по границите на нанокристалните зърна. От закона на Видеман-Франц е изчислена ниска стойност на топлопроводимостта на тънките слоеве, което благоприятства получаването на ефективни термоелектрични материали.

4.6. Определените стойности на ZT са най-високи при 300K за съставите Bi_2Te_3 и $\text{Bi}_2\text{Se}_{0,6}\text{Te}_{2,4}$, съответно 0,85 и 0,84 и ZT нараства с нарастване на температурата, което е обяснено със съществуването само на един тип токоносители. При 200K са отчетени много високи стойности за ZT , 3,07 и 2,75 за съставите Bi_2Se_3 и $\text{Bi}_2\text{Se}_{1,2}\text{Te}_{1,8}$, съответно.

4.7. За VTE слоевете са снети спектрите на пропускане и са определени (метод на Таус) абсорбционните и екстинкционни коефициенти в интервала 400-2700 nm, а също и оптичните ширини на забранената зона, E_g - получените резултати показват потенциална приложимост в ИЧ-оптика. Установено е, че с нарастване на Te-концентрацията E_g намалява поради нарастване степента на кристалност.

4.8. Наблюдавано е, че получените по PLD слоеве имат по-висока абсорбция от VTE филмите, а показателите им на пречупване са високи и ги правят подходящи като материали с приложение в телекомуникациите.

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

Резултатите от изследванията по дисертацията са обект на 3 публикации в реномирани международни списания, които са включени в представените документи: 1 в сборник с доклади на международна конференция с редактор и

ISBN (Nanoscience Advances in CBRN Agents Detection, Information and Energy Security), 1 в реферираното списание Adv. in Nat. Sci.: Theory and Applications и 1 в списание с ИФ (J. Optoelect. and Adv. Materials – приета за печат). Части от дисертационния труд са докладвани на 5 международни и национални научни конференции. Следователно, по всички наукометрични показатели рецензираната дисертация отговаря на изискванията в Правилника за придобиване на НС и заемане на АД в ХТМУ, чл. 11, ал.4.

6. Критични бележки, коментари и препоръки за бъдещи изследвания. Имам следната забележка към дисертанта – на стр. 112, фиг. 4.11 размерността по ординатата не е вярно изписана. Смятам също, че описанието на методите за анализ е можело да бъде обособено в отделна глава от дисертацията.

Бих искала г-н Адам да отговори на следните въпроси:

6.1 Какво обяснение може да се даде за липсата на тенденция в промяната на стойностите на T_c и T_g с нарастване концентрацията на Те (стр. 92, табл. 4.2)?

6.2 На стр. 105, фиг. 4.7 са показани рентгенограми на получените по VTE слоеве с индексирани най-интензивен пик (009), а в текста е коментирано наличието на най-интензивен пик, отговарящ на равнината (015) – моля за обяснение. Също на стр. 148-149, Фиг. 4.24 – как е направена идентификацията на фазите $BiTe$ и Bi_3Se_4 ?

6.3 Тъй като измерванията на електропроводимостта се правят на тънки филми при сравнително високи температури, как се отчита влиянието на сребърните електроди върху стойностите на определената електропроводимост и каква е по принцип грешката, с която е мерена електропроводимостта?

7. Лични впечатления за дисертанта. Предоставените материали и личните ми впечатления от докторанта ми дават право да смятам, че представеният дисертационен труд е негово лично дело, макар изследванията да са проведени под ръководството на проф. д-р инж. Пламен Петков, който има натрупан значителен опит, международна известност и си сътрудничи в областта на физиката и технологията на тънкослойните халкогенидни материали с редица водещи български и световни изследователски групи.

8. Заключение. В заключение мога да заявя, че представената ми за рецензиране дисертация на г-н Алаа Мохамед Мохамед Адам 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. Като взема пред вид приносите на дисертационния труд, значимостта на получените резултати за развитието на физиката и технологията на тънкослойните халкогенидни полупроводникови материали в системата Bi_2Te_3 - Bi_2Se_3 , 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 Алаа Адам.

София, 06.01.2015г.

Рецензент:

/доц. д-р Ружа Харизанова/