

Review of the Dissertation Thesis of Mgr. Vasyl Karabyn

„Phase transformations of the $\text{Ge}_8\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ chalcogenide system and their potential application as a phase-change material”

Submitted thesis of Mgr. Vasyl Karabyn contains results obtained during his doctoral studies at the Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice. The dissertation consists of 91 pages including the references and the list of authors publications related to the subject of the thesis. It is divided into three chapters supplemented by the Abstract, Conclusions, list of figures and tables, and the list of abbreviations and symbols. The dissertation is written in English. The abstract gives description of the work and the main outcome due to Bi→Sb substitution is briefly mentioned. The goals of the dissertation are not stated explicitly. The core of the dissertation is chapter III (Results and discussion) where are presented and briefly discussed results obtained for prepared samples – bulk materials and thin films prepared by two deposition techniques.

The first chapter (Theoretical background, pp. 15-39) provides basic information on the crystalline and amorphous phase-change materials, their structure and electrical properties. The last section of the introductory chapter is devoted to possible applications of phase-change materials. The used experimental techniques for the preparation of investigated chalcogenide systems as well as their characterization are presented in Chapter II (Experimental conditions and methods, pp. 40-50). The preparation of bulk samples is briefly described, followed by the deposition of thin films by using the Flash Thermal Evaporation (FE) and the Pulsed Laser Deposition (PLD) techniques. The author exploited a number of sophisticated characterization techniques including XRD, EDX, DSC, spectroscopic ellipsometry and UV/Vis/NIR spectroscopy. In addition, Van der Pauw Method was used for the measurement of electrical resistance and AFM together with WLI (White Light Interferometry) were used for additional topographic characterization. The last chapter (Results and discussion, pp. 51-82) is divided into three parts. The first part 3.1 is devoted to the study of thermal behaviour of the $\text{Ge}_8\text{Sb}_{(2-x)}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ thin films, prepared by FE technique, by means of DSC and XRD. Kinetic analysis of the main crystallization peak showed that both the crystallization enthalpy and activation energy of the phase transformation moderately decrease with increasing Bi content. The speed of the crystallization phase-change process was quantified by means of a novel criterion - “*index of crystallization rapidity*”. The results provided by this criterion showed that the highest crystallization speed is provided by the $\text{Ge}_8\text{Sb}_{0.8}\text{Bi}_{1.2}\text{Te}_{11}$ composition, which appears (from this point of view) to be a suitable candidate for phase-change memory recording devices. The structural, thermal, electrical and optical properties of $\text{Ge}_8\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ ($x = 0; 1; 2$) thin films prepared by FE and by PLD techniques, together with X-ray crystallographic study of corresponding bulk materials, are presented in part 3.2. From DSC results it was found that the temperature of the crystallization and also the activation energies of crystallization decreased with increasing concentration of Bi. The difference in the electrical sheet resistance between the amorphous and crystalline state, was found to be 3-4 orders of magnitude. In addition, studied materials exhibit a large difference in thermal and optical properties between the amorphous and crystalline state. In particular, the high optical contrast makes the studied samples good candidates for preparation of PRAM memories. The part 3.3 reports on the structural, optical and topographical properties of thin films prepared by FE method, when the phase-change was induced by the irradiation by femtosecond laser pulses. It was demonstrated that a single fs laser

pulse irradiation could effectively induce crystallization of investigated $\text{Ge}_8\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ ($x = 0; 1; 2$) thin films.

I appreciate that some results have already been published – two papers in impacted journals and a number of conference contributions.

Comments to the Thesis in general

- Smaller fonts as compared to ordinary text should have been used for Figure and Table captions and also its line spacing should have been smaller, to facilitate the reading.
- The thesis contains quite a number of misprints, grammatical mistakes or wrong formulations. For example that on p. 43 „*After the deposition process, part of the samples was placed in quartz glass tube and annealed in furnace. In quartz was inert atmosphere. The heating furnace features a high-accuracy temperature control and is capable of rapid heating.*”
- The text is not unambiguous concerning the thickness of prepared thin films. For example on p. 41: „*The 200 nm thickness films of $\text{Ge}_8\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ were fabricated by FE technique on commercial glass slides Si (100) used as substrate.*” and on p. 69 we read: “*The resistivity measurements were carried out on approximately 100 nm thick as-deposited films on commercial glass slides...*”
- The common rule that results presented in any figure should be properly described in both the text and the figure caption is not fulfilled throughout the Thesis.
- The figure captions as a rule do not specify the samples for which the data are presented.
- Even though the work contains the „List of abbreviations and symbols“ the author is randomly using different symbols for the same physical quantity. A typical example being „*the heating rate*“, marked as β in the List and expression (2.2), while the same quantity in all presented figures is marked as „ q^+ “ (Fig. 16, 21, 22), or as „ b “ (see Fig. 25). The same applies to crystallization temperature T_c – in figures is sometimes marked as T_p . The figures were simply transferred from already published papers without taking into account abbreviations introduced in the Thesis.
- Caption in Fig. 18 should read: „*Values of kinetic parameters of the AC semi-empirical model...*“ (p. 60).
- It is not clear why results for bulk materials were not presented first in Chapter III, followed by those obtained for thin films deposited from bulk materials.
- Both author’s papers from the list of student’s published works (p. 91) should have been cited in part 3.1 and 3.2, respectively, and included into the list of references.

For the discussion during the defence there are several points to be clarified

- In relation to data presented in Table 4 – what is the relationship between composition $\text{Ge}_8\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ ($x = 0; 1; 2$) and Bi concentration expressed in %.
- p. 57; The evaluation of the *apparent activation energy* (plotted in Fig. 15) by using three methods should have been properly referenced, since only the approach by Kissinger [106] is given explicitly, while the methods of KAS and Friedman are even not referenced.

- p. 59; It should have been properly explained how the data in Fig. 17 were obtained. Particularly, how the curves $z(\alpha)$ and $y(\alpha)$ were constructed from measured DSC curves.
- Fig. 22; Only heating rates up to 40°C are used, while the rate 80°C is excluded because of “*high degree of scatter and uncertainty*” (p. 63). However, the data given in Fig. 21 do not seem to support this statement.
- The influence of Bi addition to GeSbTe system does not follow straightforwardly from data presented in Fig. 22 (p. 63). The error analysis is missing in Fig. 22 and also in some other figures.
- It is not clear how the second sentence of the text from p. 64, “*As can be seen, data for the present materials provide more than an order of magnitude higher ratio between the crystallization peak height and width, if compared to all the previously studied materials. This confirms the suitability of the ICR criterion for the evaluation of the crystallization rapidity.*”, follows from the first one. The introduced index ICR seems to describe rather the rate of crystallization speed and not the crystallization rapidity itself.
- It follows from Fig. 24 (p. 67) that thin films prepared by two deposition techniques behave differently. What is the author’s explanation for this different behaviour? What are the differences and similarities of two types of films?
- No explanation was given for the quantitative difference in the drop of the sheet resistance (amorphous to crystalline state) for thin films prepared by FE and/or PLD (p. 70; Fig. 26).

The submitted Dissertation Thesis documents that the author is capable of research work leading to new results that could be published in international journals. He showed orientation in the use and interpretation of various complementary experimental techniques to characterize prepared chalcogenide samples.

I recommend the Dissertation Thesis of Mgr. Vasyl Karabyn for the defence.

Prague, April 17., 2020

RNDr. Jiří Zavadil, CSc.

Oponentský posudek disertační práce Mgr. Vasyla Karabyna.

Název práce: Phase transformations of the $\text{Ge}_8\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ chalcogenide system and their potential application as a phase-change material.

Školitel: Prof. Ing. Tomáš Wagner, DrSc.

V předložené práci jsou zkoumány materiály s uvažovaným využitím jako tzv. „phase-change materials“ s využitím pro záznamová media. V této souvislosti je studována struktura, fyzikální a spektroskopické vlastnosti a fázové změny v chalcogenidovém systému o složení $\text{Ge}_8\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ a to právě v souvislostech spojených se systémy pro záznam informací. Téma patří do tradiční oblasti výzkumu na pracovišti disertanta, což samo znamená dobrou vědeckou i formální úroveň posuzované disertace. Vcelku téma disertace považují za vědecky zajímavé a to zejména s ohledem na praktický význam těchto materiálů v současných i v budoucích aplikacích. Podle mého názoru téma práce dobře zapadá do aktuálních světových trendů v oblasti materiálového výzkumu.

Samotná disertační práce je zpracována přehledně, texty jsou výstižné a srozumitelné. Je rozdělena do tří hlavních kapitol. V první kapitole jsou uvedeny základní informace o předmětu práce a také motivace pro výzkum materiálů zahrnutých v disertaci. Rovněž je vysvětlen princip funkce materiálů typu „phase-change materials“. Podrobně jsou diskutovány i vlastnosti krystalické a amorfni fáze v „phase-change materials“ a také jsou diskutovány možnosti aplikace „phase-change materials“. Tato část je zpracována dostatečně výstižně a je podložena vcelku rozsáhlou literární rešerší (104 citací je jistě odpovídající počet).

Popis experimentálního uspořádání a metody charakterizace jsou uvedeny ve druhé kapitole. Tato část poskytuje přehled obecného postupu při přípravě objemových vzorků a tenkých filmů dvěma depozičními technikami: filmy se složením, které odpovídá vzorci $\text{Ge}_8\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ byly krystalizovány tepelným žháním a ozařováním laserem. Diskutovány jsou také různé charakterizační techniky (EDX, XRD, DSC, VPM, VASE, UV/Vis/NIR spektrofotometrie, optická mikroskopie, AFM, WLI) spolu s jejich specifikacemi a experimentální metody s jejich teorií použitou pro analýzu vzorků. V této části autor prokazuje dobré znalosti jak materiálové stránky řešené problematiky, tak i související problematiky chemické. Rovněž popis metod využitých ke studiu struktury těchto skel je výstižný. Tuto část disertace tedy považují za zcela adekvátní a dobře zpracovanou. Autor prokazuje, že problematice rozumí dostatečně hluboce, má přehled znalostí presentovaných v související literatuře a dovede je aplikovat. Počet charakterizačních metod je rozsáhlý.

Výsledky a diskuse o fyzikálně-chemických vlastnostech, struktuře a optických vlastnostech objemových vzorků a tenkých filmů $\text{Ge}_8\text{Sb}_{(2-x)}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ jsou shrnuty v poslední kapitole. Strukturální a termokinetické analýzy byly použity ke studiu krystalizačního chování tenkých filmů $\text{Ge}_8\text{Sb}_{(2-x)}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$, materiálů použitelných pro aplikace v oblasti záznamu paměti pomocí fázové změny. Zkoumáním celého rozsahu složení bylo zjištěno, že substituce Sb-Bi vede ke snížení entalpie krystalizace a aktivační energie hlavního procesu změny krystalizační fáze. Diskutovány jsou také výsledky fotokrystalizace a amorfizace pomocí femtosekundového pulsního laserového záření vybraných tenkých filmů.

Práce má zřejmý cíl, i když není explicitně v práci definován. Zásadní výsledky a jejich interpretace jsou ale velmi výstižně a přehledně sumarizovány v kapitole „Conclusion“. Mohu konstatovat, že jak množství výsledků a kvalita jejich interpretace svědčí o tom, že disertant si plně osvědčil jak metody vědecké práce, tak i způsoby jejich interpretace a

presentace. Proto rád konstatuji, že disertační práce dobře dokumentuje autorovu schopnost samostatně vědecky pracovat a výsledky prezentovat vědeckému společenství. Téma související s disertací bylo publikováno zatím ve dvou článcích v impaktovaných časopisech. Při současných poměrech v oblasti doktorandského studia to sice není příliš mnoho, nicméně to považuji z hlediska přijatelnosti disertace za akceptovatelné, mj. in proto, že samotná disertace se mi zdá velmi dobře, a to jak jak věcně, tak i formálně dobře zpracovaná. Výsledky publikované v práci považuji za významné.

Dotazy a připomínky:

1. K syntéze objemových vzorků. Jak probíhalo chlazení vyžíhaných vzorků? (str. 41).
2. Jako výchozí materiál pro přípravu vrstev $\text{Ge}_8\text{Sb}_{2-x}\text{Bi}_x\text{Te}_{11}$ byl použit čistý rozdrčený krystal. Jak byl připraven a jakým postupem byl rozdrčen? (str. 41) Jak se shodovaly výsledky EDS analýzy získané na přístroji GRESHAM a JEOL SEM? Byly metody nějak kalibrovány?
3. Uvažujete o publikaci výsledků této disertace v dalších publikacích?

Jako celek hodnotím práci jako kvalitní a dobře přijatelnou z hlediska přiznání titulu PhD. Negativní připomínky k ní nemám. Jako přijatelnou hodnotím i dosavadní publikační aktivitu disertanta, dvě publikace v kvalitních mezinárodních časopisech na WOS považuji za publikační aktivitu odpovídající požadavkům na udělení titulu PhD.

Závěrem proto konstatuji, že Mgr. Vasyl Karabyn splnil požadavky vyžadované pro udělení titulu PhD příslušnými zákony. Doporučuji proto, aby práce byla k obhajobě přijata a disertantovi titul PhD udělen.

V Řeži 16. 4. 2020

Ing. Jan Šubrt, CSc.