

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема
„Многослойни структури от халкогенидни стъкла от системата As-S-Ge
и полиметилметакрилат”

представен за получаване на образователната и научна степен „доктор”.

Тематично направление: 4.1 Физически науки

Специалност „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя”

Автор: Анна Димитрова Лалова, ИОМТ – БАН

Научен ръководител: доц. д-р Росен Тодоров

Рецензент: д-р Петър Шарланджиев, ст.н.с II ст. (доцент), физик, ИОМТ – БАН

1. Кратки професионално-биографични данни за докторанта:

Анна Лалова завършва средното си образование през 2006 г. и става редовен студент във Физическия факултет на СУ. През 2010 г. получава степента бакалавър от СУ “Климент Охридски” по специалността „Астрофизика, метеорология и геофизика“, а по-късно става магистър по тази специалност с дипломна работа „Фотометрично изследване на младия кълбовиден куп Whiting 1”. Същата година успешно взема изпитите за редовен докторант към ИОМТ – БАН, където от 2008 г. работи като техник на половин ден. През 2014 г. Лалова е отчислена от докторантура с право на защита. Назначена е като физик към ИОМТ – БАН през 2015 г. и по-късно - като асистент. През тези години участва в 7 научни проекти и договори на Института. Анна Лалова има общо 14 научни публикации, от които 8 в списания с импакт-фактор или SJR. Има награда е за най-добър постер на 17-та конференция по твърдо тяло (2012 г. - Варна, България). Като магистър, докторант, физик и асистент А. Лалова има 11 участия в национални и международни конференции. Статии с нейно съавторство имат дотук забелязани 12 цитата от български и чуждестранни научни изследователи. За обучението си в докторантура а-т Анна Лалова е получила 830 „кредита“, значително повече от необходимите й 250 за успешно завършване.

2. Обща характеристика на дисертационния труд:

Дисертационният труд от 129 страници е организиран в увод, 7 глави, заключение, изводи, изброяване на приноси и списък на публикациите на автора, които са послужили за основа на дисертацията. Анна Лалова е цитирала литература от 167 източника, като значителна част са от периода 2003 – 2008 г. Резултатите са онагледени с над 70 фигури и 12 таблици.

Дисертацията отразява резултатите, получени от а-т Лалова при изследвания на синтеза на единични изпарени слоеве на халкогенидни стъкла, както и комбинации от такива слоеве и полимерни филми. Халкогенидните материали са във фокуса на многобройни изследвания на световната научна общност от средата на миналия век. Търсени са приложения на халкогенидите като полупроводникови елементи, среди за оптичен запис и т.н. Най-сериозна реализация тези материали намират за оптиката в инфрачервения диапазон, но интензивно се търсят нови иновационни технологични приложения. В началото на дисертационния си труд Анна Лалова правилно е посочила актуалността на разработвания от нея проблем. Формулирани са ясно и точно целта на дисертацията и 4 задачи, с решаването на които тази цел може да се постигне. Предмет на изследваните са оптични системи от центрофужно отложени тънки полимерни слоеве от поливинилметакрилат (ПММА) и дву- и трикомпонентни халкогениди с морфологични особености. Обект на изследване са вакуумно отложени слоеве със състави: As_2S_3 , As_2Se_3 , GeS_2 и $GeSe_2$, $As_5Ge_{35}S_{60}$, $As_{10}Ge_{30}S_{60}$, $As_{20}Ge_{20}S_{60}$, $As_{30}Ge_{10}S_{60}$. След анализ на оптичното им поведение в диапазона 400 – 2000 нм са избрани два състава като най-подходящи за развитие на изследването: As_2S_3 и $As_{30}Ge_{10}S_{60}$. Намерени са експериментално

експериментално параметрите на синтеза за различните оптични системи, необходими за решаване на поставените задачи.

Първите 3 глави (общо 48 стр.) имат обзорен характер. Тук дисертантът показва добри познания и анализира литературните източници, необходими за решаването на поставените задачи.

Разгледани са методите за получаване на слоеве с колонна структура, чието оптично поведение като композитни тънки филми е изследвано в приближение на ефективна среда. Разглеждат се два класически модела за ефективни среди и се въвежда понятието поръзност като мярка за хетерогенността на слоевете. Посочени са също методи за определяне на оптичните константи на слоевете. Освен това в текста е направена оценка на влиянието на микроструктурата на тънки халкогенидни филми върху фотоиндуцираните промени на свойствата им, което не фигурира в целите и поставените задачи на дисертацията. Това е несъмнено обемиста и сложена дейност, изискваща висока квалификация. Затова разглеждам тези изследвания като неразделна част от дисертационния труд.

По нататък а-т Лалова дискутира основните резултати от проведените от нея изследвания. Тя предлага да се използват свойствата на многослойни покрития ПММА - $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ като оптичен сензор.

3. Конкретен анализ:

Преди всичко ще отбележа, че а-т Лалова е извършила голям обем експериментална работа на професионално ниво. Получени са значителен брой нови резултати, които са основа на дисертационния труд. В първата и втора глава е направен обзор на резултати от получаването и изследванията на слоеве от халкогенидни материали и ПММА. Специално внимание е отделено на основните стъклообразователи: As_2S_3 , As_2Se_3 и GeSe_2 , а така също трикомпонентни стъкла от системата As-S-Ge. Обзорът на места има характер на синопсис от редица статии.

Разгледани са моделите на ефективни среди на Максвел-Гарнет (1904 г.) и Бругеман (1935 г.), но без да се коментират границите на тяхната приложимост и без да се посочват по-съвременни модели на ефективни материали.

Специално внимание е обърнато на фотонните кристали, но в дисертацията не се използва математическият апарат за анализ на фотонни кристали. Дефиницията на тези структури (стр.1), която е повторена на стр. 17 и на стр. 104, е неточна.

Анна Лалова се спира на един от подходите за решаване на обратната оптична задача за тънки слоеве от спектофотометрични данни, този на обгръщащите, получил популярност като метод на Сванепул. В дисертацията са използвани и други подходи за определянето на оптичните параметри, които обаче не са разгледани в обзора. Решаването на обратната оптична задача за слоисти структури е ключово за успешното характеризиране на синтезираните оптични системи и постигана на целта на дисертационния труд. Подробно е разгледан методът на обгръщащите за слой с променлива дебелина (клиновидност), но по-нататък в дисертацията не са използвани приведените математически изрази. Цитира се като „частно съобщение” идея на д-р Иван Константинов (стр. 52), без да описва същността на неговия метод или други разработки с негово участие. Не са оценени възможностите и ограниченията на различните подходи за определяне на оптичните константи на тънки слоеве.

Съобщава се за наличие на колонна структура при тънки халкогенидни слоеве при други данни за състави, скорости на отлагане на филмите и т.н., докладвани в литературата. Коментират се без анализ някои публикации като „противоречиви”, но не проличава личното становище на автора.

В същностната част на дисертацията (Глава 4 и 5) са представени резултатите от изследванията на оптичните свойства на халкогенидните слоеве в зависимост от морфологията им.

На фиг. 4.1 са дадени SEM микрографии на различни отложени под ъгъл слоеве, но не са посочени навсякъде стойностите на ъглите за съответните слоеве. Говори се за поръозна структура (при As_2S_3), зърнеста структура (при $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$), наличие на кристали и зърна (в As_2Se_3) при много ниска скорост на отлагане. Недоброто качество на микрографиите снижава достоверността на направените изводи, а от тях се определят по-късно в дисертацията важни числови характеристики.

Оценките по метода на обгръщащите не са валидни в целия показан спектрален диапазон. Споменава се и за оценка от елипсометрични данни, но не е указано как е решена в този случай обратната оптична задача.

Съобщава се за поръзност от 59% при $\text{As}_{30}\text{Ge}_{10}\text{S}_{60}$ и поръзност от 48% за ПММА – би било интересно да се дискутират механичните свойства на такива слоеве.

Редица следващи изследвания в дисертацията са посветени на взаимодействието на поръзността с парите на различни вещества и при контакт с течности, вкл. разтворители. Методологията на тези изследвания се основава на промяна в коефициента на отражение преди и след третиране, вкл. загряване, експониране и др. Определено е времето на насищане на измененията в отраженията на изследваните структури. Следвайки Тиembло и съавтори, които описват с експоненциален ход дифузията при проникването на газове в метакрилати, дисертантът е използвал допълнителната (Гаусова) функция на грешките при анализа на опитните резултати. Фактически става дума за промяна на отражението, дължащо се на промяна в слой ПММА, нанесен върху Si подложка. Връзката на промяната в слоя ПММА и промяната в измереното отражението е несъмнено нелинейна и надали може да се опише с решение на едномерно диференциално уравнение. В конкретния случай началните и гранични условия не са изпълнени в смисъла на класическото 1D дифузионно уравнение, чието решение е допълнителната Гаусова функция. По-скоро става дума за регресионен анализ и оценка на моделен параметър, интерпретиран от Анна Лалова като дифузионен коефициент на проникване на парите.

На базата на получените резултати, дисертантът започва изследване на по-сложни оптически структури – трислойни покрития (Халкогенид / ПММА / Халкогенид) при различни дебелини, скорости на отлагане и ъгли на изпарение. Трислойни системи са третирани с пари на хлороформ с 1000 и 9000 ppm. При докладваните резултатите за промяната в коефициента на пропускане T на фиг. 5.13 (и в текста) стойностите навеждат на мисълта, че най-вероятно е изпуснат знакът за процент.

Накрая на дисертацията а-т Лалова докладва резултати по моделиране, синтез и измерване на оптичния отклик на многослойни (5, 7, 9 и 11 слоя) структури от халкогениди и ПММА филми за да изследва потенциалното им приложение за оптически сензори на пари.

4. Приноси:

Дисертантът е усвоил различните методи за получаване на тънкослойни покрития, както и техниките за тяхното оптическо охарактеризиране. Изследвани са голям брой образци от дву- и трикомпонентни халкогенидни слоеве, което е довело до оригинални научно-приложни резултати, базирани се на редица нови факти.

Всички слоеве с колонна структура са дискутирани в хипотезата, че чрез контрол на скоростта на отлагане за даден ъгъл на подложката спрямо източника на пари, може да се контролира морфологията на отлаганите халкогенидни слоеве и да се създават отворени пори.

Синтезирана и изследвана е многослойна оптична система за приложение като газов сензор на пари от ацетон, хлороформ, метанол, амоняк, сярна киселина и азотна киселина чрез оценка на промяната на оптичния отклик на системата. Намерен е начин за намаляване на времето на реакция на структурата чрез оптимизация на дебелината на избран слой ПММА. Изследванията на а-т Анна Лалова водят до разкриване на съществени страни от оптичното поведение на сложни системи слоеве от халкогенидни стъкла и полиметилметакрилат.

Смятам, че докторантът има основен принос при провеждане на експериментите и представяне на резултати от изследванията, които са включени в дисертационния труд – тя е първи автор в 5 от публикациите, в които участват също научният ѝ ръководител и други учени.

5. За публикациите на докторанта:

Изследванията на а-т А. Лалова са станали достояние на научната общност чрез отлична публикационна дейност. Нейният дисертационен труд се базира на 8 публикации: 4 статии в специализирани списания с импакт фактор и 4 – със SJR. Освен това работата на Анна Лалова е апробирана на национални и международни научни форуми чрез 9 презентации. Резултатите от проведените изследвания са намерили отзвук в международната литература и общо 7 пъти са оценени положително. Две от статиите, на които се базира дисертационният труд, са цитирани 3 пъти едната (статия A2) и 4 пъти другата (статия A4).

6. Автореферат на дисертацията:

Авторефератът съответства на представения дисертационен текст и на резултатите от проведените изследванията.

7. Бележки и препоръки:

Прочитът на авторския текст на Анна Лалова остави в мен чувство на известно раздвоение. От една страна в дисертацията има голям обем експериментални изследвания, съдържащи нови факти, включени в редица нейни публикации и представяния. От друга страна, текстът би спечелил, ако бе по-добре конструиран и по-старателно написан. В приложение, което е неделима част от рецензията, съм посочил някои забелязани грешки, терминологични неточности и пропуски.

В наукометрично отношение като брой и ниво на списанията, статиите, послужили за основа на дисертационния труд стоят отлично. Ще подчертая също, че дисертантът е работил ежегодно по планове, изготвени с помощта на научния си ръководител, които са приети от Колоквиума и от Научния съвет на ИОМТ. Анна Лалова се е справила много добре, както се вижда от справката за получените „кредити“.

Намирам, че цялата Втора Глава, посветена на фотонните кристали и особено „Въвеждане на цвят в безцветни материали“ е излишна. Всички наблюдавани явления се вписват в рамките на оптиката на многослойни покрития, а направените интерпретации могат да се обяснят по-ясно и по-точно чрез интерференция и разсейване на светлината.

В Глава 7 „Дискусия...“ има елементи на обзор и резюме на обсъждани по-рано резултати в други части на дисертацията. Недостига интерпретация на многократно посочените в текста „противоречиви резултати“. Практически няма статистическа обработка на направените фитове и оценки на регресионните параметри.

При анализа на дисертационния труд се очертава един важен проблем. В дисертацията не е използван натрупаният значителен опит и наличният потенциал на ЦЛАФОП, ЦЛОЗОИ и сега ИОМТ. Това особено личи при решаването на обратните оптични задачи. Използваният метод на обгръщащите е многократно по-слаб от развитите мощни и ефективни методи, които са на разположение на всички колеги. Затова бих формулирал една препоръка извън рамките на тази защита – не към дисертанта, а към Колоквиума и Научния Съвет на ИОМТ. Смятам, че стилът на работа със студентите и докторантите може да се подобри чрез по-активно участие на специалисти по отделните специфични задачи от обучението на младите колеги. И това да става през цялото време на изготвянето на дисертациите и тезите.

8. Заключение:

След като се запознах с представените от асистент А. Лалова резултати и техните интерпретации в дисертацията и в автореферата, а също така от включените други документи

намирам, че докторанта отговаря на всички законови положения и на приетите в правилниците на ИОМТ- БАН условия за присъждане на образователна и научна степен „доктор“.

Получените от докторанта Анна Димитрова Лалова резултати по синтез на слоеве от халкогенидни материали и термопластичен полимер, както и изследванията на оптичните им свойства, са основание да дам положителна оценка за качествата на дисертационния ѝ труд на тема „Многослойни структури от халкогенидни стъкла от системата As-S-Ge и полиметилметакрилат“. Ще гласувам „ЗА“ присъждане на Анна Лалова на образователна и научна степен „доктор“ по научната специалност 4.1 Физически науки, специалност „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“.

София, 23.08.2016 г.

Рецензент:

(Петър Шарланджиев)

ПРИЛОЖЕНИЕ

1. Технически и граматически грешки: на страница втора титулна; страници 2; 3, 5; 17; 22; 29; 30;41; 50; 88; 99; 108, 119, 122. Липсва подглава (част) 4.1.4 или номерацията е сбъркана. В таблица. 5.1 ΔR трябва да е в % . На стр.109 е цитирана фиг. 6.2.а, вместо фиг. 6.6.а. На фиг. 4.5 има техническа грешка в надписа на една от осите – дължина на вълна вместо ъгъл на отлагане.

2. Терминологични пропуски: Говори се за разпространяващи Браг отражатели (стр.81).

- Твърди се, че „диелектричните немагнитни материали се характеризират с реална диелектрична проницаемост” (стр. 11). Използва се термин „подредени фотонни кристали”. Твърдението, че разликата в показателите на пречупване за 1D фотонни кристали трябва да е по-голяма от 0.8 също е неточно (стр.2). Казва се, че „фотонната забранена зона се разделя на две ивици”, т.е. забранената зона и ивицата на високо отражение се използват като синоними. След това: „Височината на фотонната забранена зона зависи от броя на слоевете, изграждащи стека” (стр. 104), но правилно на следващата страница се казва че „височината на фундаменталната ивица на високо отражение нараства с увеличаване на броя на слоевете”. Като коментар на резултатите, показани на фиг. 6.8 и 6.10 се казва че „ясно се вижда формирането на забранената зона”, което не е така.

- Систематично се употребява показател на пречупване без прилагателното ефективен, там където това е необходимо.

- Без всякаква връзка се намесват Брагови решетки (стр. 32) и холографски ивици (стр.29).

- Твърде се: „За проектирането на многослойна система е много важно познаването на зависимостта на дебелината от оптичните константи” (стр. 34).

- Използват се: показатели на пречупване и поглъщане; стр. 34; на стр. 41 се дава дефиниция на k като показател на поглъщане (стр. 49), но в Глава 3.2 и по нататък в дисертацията вече се говори за коефициент на поглъщане. В Глава 4 Анна Лалова се връща към „показател на поглъщане”, но употребява също и „коефициент на пречупване” (стр. 68).

- Използува се „ъгъл на падане на парите”, стр. 34; също „при падане на парите под ъгъл” (стр. 41)

- В текста: „Коефициентът на пропускане T , в случая, показан на фигура 3.6 е комплексна функция”, стр. 42 – има се предвид сигурно „сложна функция”.

- Говори за промени в показателя на пречупване на халкогенидни слоеве на 550 nm, обобщени в таблица 5.3, където е посочена друга дължина на вълната (1550 nm).

3. Други - В глава 4: Валидността на метода на обгръщащите не е посочена и спазена. Никъде в дисертацията не се дава оценка на дисперсията на коефициента на екстинция (k). При дебелини около и над микрометър обикновено слоевете от аморфни полупроводници имат хетерогенност по дълбочина, което не е дискутирано. При оценките на оптичните константи не се дават неопределеностите и техните корелации с оценката на дебелината на слоя. На фиг. 4.1 са дадени SEM микрографии на различни отложени под ъгъл слоеве, но не става ясно какви са стойностите на ъглите за съответните слоеве. Същото важи за таблица 4.2. По осите на фиг. 4.6 се дава диапазон 550 – 2000 nm, а текстът под фигурата е за 800 -1000 nm. Поръзността не е представена достатъчно ясно – на фиг. 4.6 не се указват ъглите на отлагане и дебелината на слоевете. На фиг. 4.7 – същото, но там и дължината на вълната не е посочена.

В глава 5: Разликата ΔR в отражението не е дефинирана, а знакът е съществен, напр. на фиг. 5.4 измененията са със знак минус, а на фиг. 5.6 са положителни. Текстът под фиг.5.3 е за пари на сярна киселина, а в изложението се говори за пари на хлороформ. На фиг. 5.6, ΔR е указано с размерност „относителни единици”, а това е безразмерна величина и като че ли има някаква нормализация. Същото важи и за поръзността на фиг. 7.2.

В глава 6: В 6.1 се говори за сравнение на теоретично пресметнат и измерен спектър на коефициента на отражение на 9-слойно покритие от As_2S_3 и PMMA при отклонение на дебелината на слоевете с висок показател на пречупване с 1 nm, но не се споменава за коефициента на екстинция $k(\lambda)$ и как при моделирането се задава дебелината - стохастично или на всички слоеве As_2S_3 едновременно в една посока. Това важи и за резултатите, показани на фиг. 6.3, фиг. 6.4, фиг. 6.5 – дисперсията на $k(\lambda)$ не е указана, а за As_2S_3 и As-S-Ge в синята част на спектъра тя е значително над нулата. Въвеждат се понятия като симетрична и асиметрична многослойна структура, както и т.нар. „дефектен” слой , без да са дефинирани ясно и без това да е особено необходимо. Наличието на подложка прави по начало структурата асиметрична.