

на дисертационен труд за придобиване на научната степен „доктор на науките”

Автор на дисертационния труд: Вера Маринова Господинова, д-р доцент в ИОМТ, БАН

Тема на дисертационния труд: „Светлинно-индуцирани процеси във фоторефрактивни кристали и приложенията им във функционални оптични структури“

Рецензент: Дианка Димитрова Нешева-Славова, дфн, професор в ИФТТ, БАН

Дисертацията е написана на 147 страници и включва: увод, 6 глави, съдържащи 93 фигури и 11 таблици, научни приноси и списък на публикациите на автора, използвани в дисертационния труд. Към увода и всяка от шестте глави са приложени отделни списъци с цитирана литература, които включват както работи на чужди автори, някои от които се повтарят в различните списъци, така и работи на доц. Маринова, включени в дисертационния труд. Това затруднява определянето на точна цифра на цитираните заглавия на чужди автори, но те са около 210. В началото на дисертационния труд няма ясно дефинирана цел на изследването, което за мен е пропуск. Едва в края, като уведен текст към Научните приноси, се появява такъв текст.

Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем

Поради високата си оптическа активност, фотопроводимост и добри пиезосвойства силенитните материали и в частност $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ ($M=\text{Si, Ge, Ti}$) кристалите намират приложения в електрооптиката, акустиката и пиезотехниката. $\text{Bi}_{12}\text{MO}_{20}$ кристалите показват много висока фоточувствителност и бързодействие и характерният за тях фоторефрактивен ефект може да се използва за холографско съхранение на данни, обработка на информация, усиляване на лазерно лъчение и т.н. Всичко това показва, че темата на дисертационния труд е много актуална и резултатите от изследванията, представени в него, са важни от научна и научно-приложна гледна точка.

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

В Увода на дисертационния труд компетентно са представени актуалните научни и приложни проблеми в областта на изследванията на дисертанта и са посочени насоките, в които се работи за тяхното решаване. В дисертацията няма отделна глава с преглед на предхождащите и съвремените изследвания на други автори в областта. За познаването на състоянието на проблема и оценката на литературния материал може да се съди от кратките уводни бележки към всяка глава и най-вече от дискусииите, следващи описанието на всяка специфична група от експериментални резултати. В тези дискусии се цитират и обсъждат предхождащи резултати, обяснения и модели на други автори, които се сравняват с резултатите на автора и/или се използват в неговите обяснения. Впечатлението е за много добро познаване и творческо и критично използване на литературния материал.

Избраната методика на изследване може ли да даде отговор на поставената цел

Съвременните изследвания на фоторефрактивните материали са насочени от една страна към оптимизиране на параметрите на кристалите чрез създаване на подходящи

дефекти, а от друга страна - към създаване на устройства за тяхното използване. От дисертационния труд се вижда, че е работено и в двете направления. Проведени са задълбочени изследвания при различни температури за оценяване на промените, предизвикани от легирането, в оптичните (поглъщане, оптическа активност, фотохромен ефект, фотолуминесценция) и електричните (фотопроводимост, постояннотокова и променливотокова тъмнова проводимост) свойства на кристалите, в релаксационните процеси и параметрите на холографския запис и изтриване. Всички оптични и електрични експерименти са провеждани с чувствителни, съвременни апаратури на високо ниво, които са позволили получаване на надеждни резултати.

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

В дисертационния труд са представени резултати от изследвания върху 4 типа кристали (BSO, BTO, $\text{B}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$, $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$), легирани с голям брой примеси, някои от които с различни концентрации (4d и 5d елементи - Ru, Rh, Pd, Re, Os, Ir и Ag, P, Cu, Cd, Co, Cr, V, Fe, Mn), а също и с комбинации от два примеса (Co+Al, Co+V, Fe+Mn, Ru+Mn).

В първа глава са представени резултати от изследвания с Електронен парамагнитен резонанс, които дават важна информация за основния собствен дефектен „ $\text{Bi}^{\text{M4+}}$ център” в нелегирани силенидни кристали и за ефекта на легиране и осветяване върху концентрацията на този дефект. Получено е доказателство, че в BSO кристали хромът се включва като Cr^{3+} на мястото на Si^{4+} йона в MO_4 тетраедър. Интересна за практическо приложение е наблюдаваната обратима фотоиндуцирана промяна в концентрацията на тези дефекти, която е обяснена с презареждането им при последователно облъчване с две различни дължини на вълната (413 и 647 nm). Двойното легиране с Cr+P променя силно поглъщането на BSO кристалите.

Втората глава съдържа много резултати за електричните, фотоелектричните и оптичните свойства на нелегирани и легирани с различни примеси BSO и BTO кристали.

- ❖ Определени са енергиите на активация на тъмновата проводимост в легирани кристали (0.6 eV - 0.9 eV). Тези енергии са свързани с позиции в забранената зона на енергетичните нива на различните легиращи примеси.
- ❖ При легирани BTO кристали е намерено, че при високи температури (400-600 K) зарядовият транспорт е доминиран от скокова проводимост по локализирани състояния, разположени по-близо да зоните, а при ниски температури (290-400K) се наблюдава скокова проводимост по локализирани състояния около нивото на Ферми. Увеличаването на съдържанието на Ru и предварителното светлинно третиране на BTO:Ru кристали увеличават подзонното поглъщане във видимата област, поради увеличаване на концентрацията на плитки уловки.
- ❖ При BSO кристали, легирани с 4d и 5d преходни елементи, подзонното поглъщане във видимата област в повечето случаи нараства, но легирането с Os и Pd води до обезцветяване на кристалите, тъй като тези атоми заемат вакантни тетраедрични позиции или изместват Bi^{3+} -йоните от тези позиции. Наблюдавано е силно оптическо въртене на равнината на поляризация, което е свързано с комбинацията от симетричния SiO_4 -тетраедър и несиметричния BiO_7 -октаедър, в която несиметричният октаедър има доминираща роля. Промени в свойствата на

кристалите са постигнати чрез термична обработка във вакуум, инертна среда, водород и кислород.

- ❖ Експериментите по холографски запис в легираните с Ru кристали показват, че увеличаването на концентрацията на Ru намалява времето на отклик, но намалява и дифракционната ефективност. При висока концентрация на Ru е наблюдаван силен фотохромен ефект и по време на запис едновременно се образуват фоторефрактивна и амплитудна решетки. Предполагано е, че Ru създава както плитки, така и дълбоки уловки, като замества атомите на Bi^{3+} или тези на M^{4+} в тетраедрична позиция.

В трета глава са изследвани фотоиндуцирано поглъщане и динамика на релаксационни процеси в BSO и BTO кристали, легирани с Ru, Rh и Cr. Установено е, че процесът на релаксация на фотоиндуцираните зарядови носители в нелегираните кристали е значително по-бърз, отколкото в легираните кристали. Забавянето на рекомбинацията е приписано на повишена концентрация на дълбоки уловки, свързани с легиращите примеси, които влияят на зарядовия транспорт.

Четвърта глава е посветена основно на $\text{Bi}_4\text{Ge}_3\text{O}_{12}$ (BGO) кристали, легирани с Ru, Rh, Fe, Mn, V, Co, Ru+Mn, Fe+Mn и V+Co. Получени са много експериментални данни за влиянието на различните примеси и комбинациите от примеси върху поглъщането на кристалите във видимата спектрална област, фотопроводимостта, фотолуминесценцията, дифракционната ефективност, промените в показателя на пречупване, динамиката на холографски запис и изтриване, продължителността на процеса на четене информацията.

- ❖ Във всички легирани кристали е наблюдаван фотохромен ефект при стайна температура. Образците възстановяват прозрачността си чрез отгряване или осветяване с видима светлина.
- ❖ Установено е, че легирането с Rh индуцира по-голяма модулация на показателя на пречупване отколкото легирането с Fe, Mn и Ru и създава висока плътност на подходящи уловки за фотовъзбудените зарядоносители. Фотопроводимостта на кристалите расте с увеличаване на концентрацията на Rh.
- ❖ Чрез предварителното възбуждане на BGO:Ru кристали с ултравиолетова светлина е постигнато подобрение на времето за отклик и интензитета на дифрактиралата светлина при холографски запис. Дифракционната ефективност и промяната на показателя на пречупване са по-големи при по-висока концентрация на Ru.
- ❖ При легиране с един примес е наблюдавано моноекспоненциално поведение на холографски запис, свързано с доминиране на един тип зарядови носители. При кристалите, легиране с два примеса, е направено заключение за почти едновременно създаване на фоторефрактивна и фотохромна решетка. Холографските данни са интерпретирани в светлината на създаване на уловки с различни плътности и дълбочина и промяна на валентността на примесите при осветяване и отгряване.
- ❖ Получени са данни за показателите на пречупване на двулъчепречупващи кристали от бисмутов молибдат $\text{Bi}_2(\text{MoO}_4)_3$ във видимата област от спектъра, които са привлекли вниманието на много изследователи.

Пета глава е посветена на резултати за холографски запис в BSO и BTO кристали в реално време с инфрачервена светлина и на оптично фиксиране на записаната информация чрез използване на две дължини на вълната.

- ❖ Чрез промяна на валентното състояние на легиращия примес и използване на подходяща възбуждаща светлина е постигната промяна в холографските свойства на

BSO:Ru и BTO:Rh в тази област. Интересни от приложна гледна точка са резултатите за легирани с Rh BTO кристали, в които е измерено време на отклик от 0.1s, а при предварително облъчване със зелена светлина времето за отклик е 0.02s.

- ❖ С инфрачервена светлина с нисък интензитет е осъществен квази-постоянен запис на изображение в BSO:Ru кристали без прилагане на външно електрическо поле. Разработен е теоретичен модел, в който се предполага наличие на два вида центрове на залавяне (дълбоки и плитки уловки), показващ че такава холограма може да бъде записана и съхранена при ниска скорост на термична генерация на носители.

В последната, шеста глава са описани:

- ❖ Електро-оптично управляеми структури, състоящи се от фотопроводящ кристал-течен кристал и проводящ слой от ИТО или графен, с които се постига фазово отместване на светлинния лъч. Времето на отклик е няколко милисекунди и е близко до типичните стойности за конвенционалните течно-кристални дисплеи.
- ❖ Изцяло оптично управляемо устройство, включващо BSO:Ru кристал, в което всички процеси се контролират с инфрачервена светлина. Доказано е, че фотоиндуцираното поле на пространствените заряди, генерирано в BSO:Ru кристала, прониква в течно-кристалния слой и действа като движеща сила за преориентиране на течно-кристалните молекули.

Приносите в дисертационния труд могат да бъдат класифицирани като: доказване с нови средства на съществени страни на съществуващи научни проблеми (научен принос 1); създаване на нови методи, конструкции, технологии (приноси 6 и 8); формулиране и обосноваване на нова хипотеза (принос 7); получаване и доказване на нови факти (приноси 2, 3, 4 и 5) и получаване на потвърдителни факти.

Преценка на публикациите по дисертационния труд и отражението им в науката.

Резултатите, включени в дисертационния труд, са публикувани в 57 научни труда, излезли в периода 2001-2015 г. От тях 29 са в международни научни списания с импакт фактор (Phys. Rev. B – 1 бр. ИФ 3,736, Optics Express - 1 бр. ИФ 3,488, Optics Letters-2 бр, ИФ 3,292, J. Appl. Phys. – 4 бр. ИФ 2, 183, Optical Materials - 2 бр, ИФ 1,981 и т.н.), 1 е в списание с импакт ранк, 4 са в списания без ИФ/ИР, 2 са публикувани в пълен текст в сборници на международни конференции и 21 са резюмета на доклади на конференции (1 до 3 стр.). Общият импакт фактор е висок (44,363). Изпратени за публикуване са 1 поканена глава в енциклопедия и една статия в списание с ИФ. Изнесени са 2 поканени доклада. Публикации са намерили голям отзвук в международната научна колегия - 22 публикации са получили 175 независими цитирания, 1 (A21) е цитирана 36 пъти, 1 (A7) – 28 и 1 (A4) -26 пъти, поне 6 цитата са в книги. Хирш-индексът на публикациите е 7.

На база на личните ми впечатления за изследователската активност доц. д-р Вера Маринова и на подреждането на авторите в публикациите (от 36 работи в пълен текст тя е първи автор в 25 и втори в 9) нямам съмнение, че тя има много съществен принос в получаването и публикуването на резултатите. Много добрата цитируемост на публикациите показва, че резултатите са добре познати на световната научна общност.

Авторефератът е изготвен съгласно изискванията и правилно отразява основните положения и научните приноси на дисертационния труд.

Други въпроси, по които рецензентът счита, че следва да вземе отношение.

Имам доста забележки към оформянето на дисертационния труд и списъка с публикациите, макар това да не намалява високата ми оценката за научната стойност на дисертацията. Подреждането на публикациите на автора в списъка затруднява свързването им с текста и фигурите в дисертацията. При четене на дисертацията на места възникват неясноти, поради недобър превод от английски език (напр. "Следователно, експерименталното наблюдение на уравнение (3) показва, че механизъмът на транспорт на зарядоносители се дължи на „прескоци“ чрез локализирани електронни състояния."). Поради някои повторения дисертацията създава впечатление на сбор от текстове от различните статии на автора (напр. текст от стр.5 се появява и на стр.10; на стр. 43 има текст „Според Oberschmid [21]....“, информацията в който вече е казана по-горе; на стр. 82 се казва, че „се използва формулата на Kogelnik [27]“, която вече е дадена като формула (9) в глава 2). Няма да се спирам на чисто техническите грешки, ще посоча само някои по-съществени: фиг.1 в Глава 2 не е цитирана в текста; на стр. 6 на дисертацията е написано, че за фоторефрактивния ефект е благоприятно ниско съпротивление на кристала, а на стр. 27 се твърди обратното; на стр. 30 в изречението „Както се вижда от фиг.2, тъмновата проводимост σ_d“ са написани неверни стойности и неверна мерна единица за проводимостта; цифрите по у-остта на фигури 12 и 13 т.е. стойностите на коефициента на поглъщане са съществено различни от тези на същите фигури в публикацията и т.н.

Имам следните въпроси към дисертанта:

- (1) Табл.1 на Глава 2 показва, че при легиране на ВТО с Ru с концентрация $1 \times 10^{19} \text{ cm}^{-3}$, проводимостта намалява 3 пъти спрямо тази на нелегиран кристал, а количеството на легиращия примес е много голямо. Имате ли данни как се променя подвижността на носителите при такова легиране и полезно ли е легирането с толкова висока концентрация?
- (2) От фиг.4 на Глава 2 се вижда, че плътността на фототока намалява с увеличаване концентрацията на Ru, а на стр.31 се твърди „Плътността на генерираните зарядоносители става по-висока с увеличаване концентрацията на Ru.“ На какво е базирано това твърдение?

ОБЩО ЗАКЛЮЧЕНИЕ НА РЕЦЕНЗЕНТА:

Считам, че дисертационният труд „Светлинно-индуцирани процеси във фоторефрактивни кристали и приложенията им във функционални оптични структури“ с автор доц. д-р Вера Маринова Господинова, съдържа сериозни и важни за развитието на науката и практиката приноси. Авторът показва висока научна компетентност и богат експериментален опит. Броят на публикациите, включени в дисертационния труд и броят на независимите цитирания много надвишава минималните изисквания в Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОМТ, който е съгласуван с приетия от МС ЗРАСРБ, Правилника към него и Правилника към ЗРАСРБ на БАН.

Убедено предлагам на Научното жури за защита на дисертационния труд да присъди на научната степен „ДОКТОР НА НАУКИТЕ“ доц. д-р **Вера Господинова**.

08.01.2016 г.

Рецензент: