

РЕЦЕНЗИЯ
на дисертационния труд
на гл. ас. инж. Владислава Христова Иванова на тема
„Те-съдържащи халкогенидни тънки слоеве за оптични приложения”
за получаване на образователна и научна степен „доктор”
по научна специалност 4.1. Физически науки
(Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя)
Рецензент: доц. д-р Елена Петрова Кашчиева, катедра „Физика”, ХТМУ, София

1. Биографични данни за дисертантката.

Владислава Христова Иванова е родена на 24.12.1971 г. Средното си образование получава в IX-та Френска езикова гимназия „А. дьо Ламартин”, София. През 1998 г. завършва Магистърска степен по Специалност Индустриална химия в Химикотехнологичен и металургичен университет, София със Сертификат за завършено висше образование във франкофонски филиал на AUPELF-UREF.

В началото на 2002 г. започва работа като асистент в катедра “Физика” на ХТМУ, където от 2004 г. е старши асистент, а от 2006 г. – главен асистент. От 13.06.2012 г. е зачислена в същата катедра на свободна докторантура по научна специалност 4.1. Физически науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя) с научен ръководител проф. д-р инж. Пламен Петков (Заповед № Р-ФХ-139/15.06.2012 г. на Зам. Ректор „Научни дейности” на ХТМУ). Явила се е и е издържала отлично изпити по научната специалност на докторантурата „ Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя” и по френски език. Дисертантката е отчислена с право на защита от 30.09.2014 г. със Заповед № Р-ОХ-448/03.10.2014 г. на Зам. Ректор „Научни дейности” на ХТМУ.

2. Преглед на дисертационния труд.

Дисертационният труд на гл. ас. инж. Владислава Иванова на тема „Те-съдържащи халкогенидни тънки слоеве за оптични приложения” е обсъден и приет за защита на заседание на катедра „Физика”, състояло се на 08.10.2014 г. На получаването, изследването и приложението на тънкослойни халкогенидни материали се отделя особено внимание в съвременното материалознание. В това направление „Лабораторията по тънки слоеве” в катедра „Физика” на ХТМУ има установена дългогодишна традиция.

Под ръководството на проф. д-р инж. Пламен Петков са осъществени голям брой разработки, довели до успешна защита на редица дисертации. Обект на изследване в работата на инж. В. Иванова са образци от системата Ge-Te-In със състави от две конкретни сечения $(\text{GeTe}_3)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ ($x = 0, 5, 10, 15, 20$ мол. %). Дисертацията е написана на 153 страници и съдържа богат илюстративен материал - 91 фигури и 20 таблици. Текстът обхваща кратък увод, който завършва с целта и задачите на дисертацията. Следват литературен обзор и две глави, посветени на експерименталните резултати и тяхната дискусия за обемни и тънкослойни образци от системата Ge-Te-In. В края на работата са представени Научните приноси и обобщения, а също и Списък на докладите в пълен текст от конференции и участията в научни форуми. Цитирана е използваната литература (133 източника) и са приложени списъци на включените в дисертацията фигури и таблици.

Уводът е свързан с интереса към аморфните материали в хронологичен аспект, както и от гледна точка на материалознанието и фундаменталните представи на физиката на твърдото тяло. Целта и произтичащите от нея конкретни задачи са формулирани точно и отговарят на темата на дисертацията.

Литературният обзор съдържа информация за аморфното и стъклообразно състояние, данни за структурата (идеална и реална структура, близък и среден порядък, дефекти, атомна и електронна конфигурация), за фотоиндуцираните явления и за приложението на халкогенидните стъкла. Посочени са и конкретни сведения за телуридни стъкла. Въз основа на представените данни са направени изводи, които се отнасят за състави от бинарната система Ge-Te и от тройната система Ge-Te-In. По такъв начин се обосновава целта да се проследи влиянието на In за разширяване на областта на оптичните приложения на Te-съдържащи халкогенидни стъкла.

Главата „Експерименталните резултати и дискусия за обемни образци от системата Ge-Te-In” включва на първо място подробно описание на синтеза със съставите и температурните режими на получаване на обемни образци от двете сечения $(\text{GeTe}_3)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ на системата Ge-Te-In. Представени са и резултатите от тяхното изследване с помощта на подходящо подбрана комбинация от методи – рентгено-фазов анализ (РФА), сканираща електронна микроскопия (СЕМ) и електронно сондов микроанализ (ЕСМА), както и данни за редица физико-химични параметри на образците.

В следващата глава от дисертацията е разгледано получаването на тънки слоеве със състави $(\text{GeTe}_3)_{100-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{100-x}\text{In}_x$ чрез вакуумно-термично изпарение (ВТИ) и импулсно-лазерно отлагане (PLD). Представени са данни от анализите със СЕМ и атомно-силова микроскопия (АСМ), отнасящи се до микро- и наноструктурата на слоевете. Проследено е механичното напрежение в тях и са изследвани оптичните им свойства. Получени са спектрите им на пропускане и отражение и са определени основните им оптични константи и оптичната ширина на забранената зона. Отделено е специално внимание на фотоиндуцирани явления и при облъчените слоеве отново са получени спектрите на пропускане и отражение, определени са основните оптични константи и оптичната ширина на забранената зона.

3. Анализ на резултатите, представени в дисертацията.

Направената подробна дискусия на основните резултати и техният анализ показват, че изследванията в дисертацията имат научен и научно-приложен характер:

- Чрез директен еднотемпературен синтез в евакуирани кварцови ампули при бързо охлаждане са синтезирани обемни образци от системата Ge-Te-In със състави $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ при температурен режим, оптимизиран според особеностите на изходните компоненти.

- С помощта на РФА, СЕМ и ЕСМА е установено наличие на кристални фази (ромбодричен германиев телурид и хексагонален телур) в аморфна матрица, направена е оценка на степента на хомогенност на микроструктурата и са определени размерите на кристалите в съставите $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$.

- Изчислени са стойностите на плътността ($\rho_{\text{теор.}}$), която е получена и експериментално ($\rho_{\text{експ.}}$), средното координационно число (Z), компактността (δ), моларния обем (V_m), броя на връзките на атом и пълната средна енергия на връзките (E). Представени са графично зависимостите от състава (мол.% In) на $\rho_{\text{теор.}}$, $\rho_{\text{експ.}}$, δ , V_m и E , а също и $\rho_{\text{експ.}}=f(Z)$ и $\rho_{\text{експ.}}=f(E)$. Въз основа на установените корелации са направени точни и конкретни изводи.

- От обемните образци са получени тънки слоеве чрез ВТИ и импулсно-лазерно отлагане (PLD). СЕМ показва микрокристализация в $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ съставите: при ниско съдържание на In се отделя Te, а при високо - микроструктурата е хомогенна и размерите на кристалите намаляват, поради по-големия брой структурни единици в аморфната мрежа, възпрепятстващи кристализацията.

Микроструктурата на $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ съставите е аморфна с хомогенно разпределени микрокристали. По данни от АСМ при ВТИ слоеве неравномерността на повърхността е под 3 %, а при PLD слоеве - под 1 % от дебелината на слоя, като ВТИ $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ слоеве са с по-голяма грапавост от тези с $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ състави.

- Чрез кантилеври е определено вътрешното свиващо механично напрежение (σ) при ВТИ слоеве, като при $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ състави σ е по-голямо, а и релаксацията му е по-силно изразена спрямо тази при $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ слоевете. Предполага се, че тя е свързана с пренареждане на структурните единици в аморфната мрежа.

- Спектрите на пропускане показват, че слоевете са прозрачни в близката ИЧ област (82% при $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$ слоеве и 93% при $(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{20}$ слоеве), а присъствието на In води до отместване на абсорбционния ръб към по-малки дължини на вълните (λ) - указание, че слоевете могат да се използват като среда за оптичен запис на информация и в ИЧ оптика. От спектрите е определен показателят на пречупване (n), който намалява с увеличаване на λ в диапазона 1000 – 2600 nm, като $n_{\max}$ е при състав $(\text{GeTe}_4)_{85}\text{In}_{15}$, а $n_{\min}$ – при $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$. Построени са графично зависимостите $n=f(\text{In мол.}\%)$ при $\lambda=1800$ nm, като $n_{\max}=3,962$ при състав $(\text{GeTe}_4)_{80}\text{In}_{10}$, а $n_{\min}=2,178$ – при състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$ - указание, че съставите могат да се използват при производството на вълноводи.

- От спектрите на пропускане е определен коефициентът на екстинкция (k), като $k_{\max}$ е при състави с 10 мол.% In, вероятно поради преход от по-подвижна към стационарна структура. От стойностите на n и k са определени реална и имажинерна диелектрична константа.

- Определен е коефициентът на поглъщане (α): $\alpha_{\max}=2,58 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ за състав $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$, $\alpha_{\min}=0,56 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ за състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$. Ходът на $\alpha=f(Z)$ се обяснява със структурен преход в слоевете при $Z=2,506$ за сечение $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ и при $Z=2,413$ за сечение $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$. В първия случай In води до намаляване на α за състави с 0 и 5мол.% In, а $\alpha_{\max}=1,79 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ при състав $(\text{GeTe}_3)_{90}\text{In}_{10}$; във втория - α расте до $\alpha_{\max}=2,58 \cdot 10^3 \text{cm}^{-1}$ при състав $(\text{GeTe}_4)_{90}\text{In}_{10}$, след което намалява.

- Определена е оптичната ширина на забранената зона (E_g^{opt}) на слоевете и зависимостта ѝ от състава (In мол. %), като за $(\text{GeTe}_3)_{1-x}\text{In}_x$ сечението E_g^{opt} нараства до 10 мол. % In и $(E_g^{\text{opt}})_{\max}=0,866\text{eV}$, докато E_g^{opt} за съставите $(\text{GeTe}_4)_{1-x}\text{In}_x$ расте с увеличение на In и $(E_g^{\text{opt}})_{\max}=0,800\text{eV}$ при 20мол.% In, което се предполага, че са дължи на структурни промени.

- Изследвани са фотоиндуцираните свойства на слоевете след облъчването им с ксенонова лампа, получени са спектрите им на пропускане и отражение и са сравнени с тези на свежо отложените слоеве. След облъчване те остават прозрачни в близката ИЧ област, абсорбционният ръб се отмества и се наблюдава фотоизсветляване или фотопотъмняване. Определени са показателят на пречупване (n) и коефициентът на екстинкция (k), както и $n=f(\lambda)$, като $n_{\max}$ е при състав $(\text{GeTe}_3)_{95}\text{In}_5$, а $n_{\min}$ – при състав $(\text{GeTe}_3)_{80}\text{In}_{20}$. Коефициентът на екстинкция намалява след облъчването. Резултатите са указание за потенциални приложения в оптоелектрониката.

4. Оценка на съответствието между автореферата и дисертацията.

При сравняване на автореферата и дисертационната работа установих добро съответствие между представената в тях информация. Основните данни от изчисленията и експериментите, както и направената въз основа на тях дискусия, са включени в автореферата. В този смисъл той дава възможност в компактен вид да се оценят представените в дисертацията изследвания.

5. Характеристика и оценка на приносите на дисертационния труд.

В дисертационния труд е отделено място на Научните приноси и обобщения, които са представени подробно, ясно и точно. По мое мнение, в обобщена форма главните приноси на дисертацията на инж. Владислава Иванова могат да бъдат квалифицирани като:

5. 1. Използване на нови методи за синтез: приложено е за първи път импулсно лазерно отлагане (PLD) на слоеве от системата Ge-Te-In (принос 4);

5.2. Потвърждаване на теоретични разработки на други автори: теорията на Phillips-Thorpe за преход в структурата на ковалентните халкогенидни стъкла от по-подвижно към по-стационарно състояние при средно координационно число $2,40 \div 2,43$ е потвърдена при стъкла от системата Ge-Te-In (принос 3).

5.3. Получаване на нови данни: за първи път са получени данни за слоеве от системата Ge-Te-In, отнасящи се до: а) механичното напрежение и релаксацията му (принос 6); б) прозрачността им в близката ИЧ област на спектъра и отместване на абсорбционния ръб към късовълновата част на спектъра с увеличаване на In (принос 7); в) установяване на фотоиндуцирани изменения, изразени в отместване на абсорбционния ръб, изменение на показателя на пречупване и на оптичната ширина на забранената зона (принос 9).

5.4. Създаване на хипотези относно: а) реструктуриране на аморфната мрежа като причина за механичното напрежение и релаксацията му в изследваните слоеве (принос 6); б) възможността за приложение на състави от системата Ge-Te-In като среди за оптичен запис на информация, в инфрачервената оптика, за производството на вълноводи (приноси 7 и 8) и в оптоелектрониката (принос 9).

6. Мнение за публикациите по темата на дисертацията.

По темата на дисертацията инж. Вл. Иванова е представила 1 публикация в специализирано научно списание, 2 доклада в пълен текст, които са включени в материалите от 1 национална конференция и 1 международен колоквиум и 5 постерни съобщения, от които 3 са представени у нас и 2 - в чужбина. Докторантката е водещ автор в публикацията и докладите в пълен текст, както и в две от постерните съобщения. Имам преки впечатления от нейния съществен личен принос при провеждане на експериментите, дискусиите върху резултатите от изследванията и написването на научните съобщения.

7. Критични бележки и коментари.

Дисертацията на инж. Вл. Иванова създаде у мен отлично впечатление като замисъл, подход при изследванията, представяне на резултатите, тяхната дискусия и убедителни изводи. Тази работа заема важно място в разработките на Лабораторията по тънки слоеве към катедра „Физика“ на ХТМУ върху синтеза, структурата, свойствата и приложението на обемни и тънкослойни халогенидни материали.

Имам известни забележки и коментари, които не влияят на цялостната ми положителна оценка на работата:

7.1. По мое мнение би било по-правилно заглавието на дисертацията да се представи без съкращение, а във вида „Телур съдържащи халкогенидни тънки слоеве за оптични приложения“.

7.2. Намирам, че уводът е твърде общ и с научно-популярен характер, което не го свързва с конкретната тема на дисертацията.

7.3. В някои случаи са употребени неточни термини, например: правилно е да се казва „Електронно-сондов микроанализ (ЕСМА)“, а не „Електронно микросондов анализ (ЕМСА)“; „застъкляване“, а не „встъкляване“; „интервал на омекване“, а не „интервал на размекване“; „енергийно-дисперсионен анализ“, а не „енергетично-дисперсионен анализ“ и др.

7.4. Близкият порядък в структурата на стъклата се определя не само чрез рентгенова дифракция (стр. 28), а също и чрез неутронна и електронна дифракция. Неточно е и твърдението (стр. 29), че средният порядък в структурата на стъклата „остава спорен, защото няма експериментални инструменти” за определянето му. В аморфните материали той се определя с помощта на малоъглово разсейване - рентгеново (SAXS), неутронно (SANS) или електронно (SAES), за които съществува информация в научната литература.

7.5. В нанонауката структурните елементи се определят като наноразмерни, ако са под 100 nm. По тази причина би трябвало наблюдаваните със СЕМ кристали с размери „около 230 nm” (стр. 94), „от 600 nm до 1.5 μm ” (стр. 96) и др. да не се разглеждат като нанокристали, а като микрочристали.

Към дисертантката имам следните въпроси:

1. Съществуват ли експериментални данни, които даказват, „че структурата на образците от системата Ge-Te-In е изградена от мрежа, съставена от структурни единици - тетраедричен GeTe_2 и пирамидален In_2Te_3 , които съгласно модела за химично подредената ковалентна връзка, са свързани с допълнителни атоми Te, а останалите Te атоми са свързани във вериги ” (стр. 84)?

2. В дисертацията се предполага, че релаксацията на механичното напрежение в слоевете от системата Ge-Te-In може да се свърже с вероятна структурна реконструкция на аморфната мрежа (стр. 109). По какъв начин пренареждането на структурните единици с течение на времето би повлияло върху оптичните параметри на слоевете, т.е. наблюдават ли са процеси на стареене в тях?

7. Лични впечатления за дисертантката.

Имам дългогодишни контакти с гл. ас. инж. Владислава Иванова. Познавам я от началото на следването ѝ в ХТМУ като отлична студентка, а по-късно - като моя дипломантка и асистент по физика на студентите от специалност „Индустриална химия” с преподаване на френски език. Натрупаният от нея педагогически и научно-изследователски опит още преди началото на докторантурата, беше сериозна предпоставка за бързото и успешно завършване на дисертацията ѝ. Имам отлични впечатления от нейното сериозно и задълбочено отношение към професионалните ѝ задължения, а също и от умението ѝ да работи в разнородни научни и преподавателски екипи.

Нямам съмнение, че изработването и защитата на дисертацията ѝ, ще допринесат за бъдещата ѝ успешна професионална кариера.

8. Общо заключение.

Давам висока оценка на дисертацията на гл. ас. инж. Владислава Иванова на тема „Те-съдържащи халкогенидни тънки слоеве за оптични приложения” с научен ръководител проф. д-р инж. Пламен Петков. Работата е изпълнена прецизно и отговаря напълно на изискванията на Закона за развитие на Академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), на Правилника за прилагането му, както и на Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор”.

Въз основа на гореизложеното, с убеденост предлагам на Научното жури да присъди на гл. ас. инж. Владислава Христова Иванова образователната и научна степен „доктор” по научна специалност 4.1. Физически науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя).

10.12.2014 г.

София

Рецензент: *Е. Кашчиева*,

/доц. д-р Е. Кашчиева/