

## 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: инж. Ваня Георгиева Илчева, гл.ас. в ИЕЕС - БАН

Тема на дисертационния труд: “Халкогенидни стъкла на основата на As-Se-Ag”

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

**1. Кратки биографични данни и хакартеристика на научните интереси на кандидатката.** Инж. Ваня Георгиева Илчева е родена в гр. София през 1976г. Завършва средно образование през 1994 г. в гр. София, а висше (ОКС степен “магистър”, квалификация “инженер-химик”) – през 1999г със специалност “Технология на материалите и материалознание”, специализация “Химия и технология на материали за електрониката и микроелектрониката” в ХТМУ. Между 2000 и 2002г. работи като технолог в “Силуей Семикандактарс” АД, гр. София, а от 2002г до момента в секция “Твърди електролити”, Институт по Електрохимия и Енергийни Системи, Българска Академия на Науките последователно като: химик (2002-2003г), научен сътрудник III ст. (2003-2006г), научен сътрудник II ст. (2006-2010г) и главен асистент (2010г. до момента). Между 2010 и 2014г. е зачислена като редовен докторант в катедра “Физика” на ХТМУ-София, научна специалност 01.03.26 - “Електрични, оптични и магнитни свойства на кондензираната материя” по настоящем научна специалност 4.1 „Физични науки”.

Научната област на инж. Илчева е синтез и изследване на аморфни материали в обемна и тънкослойна форма, изследване на физикохимични, електрични и оптични свойства, реализиране на фотоиндуцирани изменения в оптичните свойства на тънки аморфни слоеве. Съавтор е на общо 24 научни публикации, от които 19 са в реферирани, а 7 са в списания с импакт фактор. Има над 34 участия в национални и международни конференции, а също и спечелен конкурс за едногодишна /07.2008-06.2009/ стипендия по програма “Energy” на World Federation of Scientists по изследователска тема: “Study of Silver Containing Amorphous Thin films, Deposited by Different Methods”.

**2. Актуалност на проблема, преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.** Изучаването на аморфните халкогенидни полупроводници представлява интерес за голям брой изследователски колективи, тъй като отличителна характеристика на този вид материали е неподредената им и оттам неравновесна структура, която може да се повлияе от външни въздействия като облъчване със светлина, нагряване, натиск. Липсата на далечен порядък в структурата определя авангардните и интересни свойства на тези аморфните полупроводници и оттам, разнообразните им приложения в промишлеността като част от конструкцията на слънчеви панели, тънкослойни транзистори, среди за оптичен запис, сензори и др. Халкогенидните стъкла, съдържащи в състава си един или повече халкогенни елементи и модификатори на структурата им се получават в обемна и/или тънкослойна форма, както и във

вид на влакна. От решаващо значение за практическото им приложение е възможността за плавно изменение на свойствата посредством постепенна промяна на химичния състав и получаване на материали с контролируеми свойства. Интересът към халкогенидните стъклообразни полупроводници е породен от оптичните им свойства: широк интервал на пропускане и висок показател на пречупване във видимия и близкия ИЧ-диапазон и фотоиндуцирани отместване на ръба на поглъщане и промяна на показателя на пречупване. Споменатите свойства предоставят широки възможности за приложението им в оптиката и оптоелектрониката - като среди за оптичен запис, елементи за ИЧ-оптиката, устройства за памет, вълноводи (планарни и влакнести), оптични сензори. Този вид материали позволяват конструирането на оптични сензори, работещи на принципа на затихващата вълна и позволяващи определянето на концентрацията на различни органични молекули с висока точност и оттам потенциалното им приложение за нуждите на биологията, медицината и екологията. За целта получените халкогенидни стъклообразни полупроводници трябва да притежават хомогенност по състав, да имат гладка повърхност, а също така и добра механична стабилност. С цел повишаване ефективността на пренасяне на сигнала от планарния вълновод, са разработени канални вълноводи с различни конфигурации. Един от начините за оформяне на канала е чрез локална фотоиндуцирана промяна на коефициента на пречупване, което определя изискванията към физичните свойства на материалите, използвани за получаване на вълноводите - висок коефициент на пречупване, прозрачност в близкия ИЧ-диапазон, а също така да могат да претърпяват фотоиндуцирана промяна на показателя на пречупване. Поради това считам, че изследванията в настоящия дисертационен труд са актуални и безспорно са от интерес за физиката и технологията на полупроводниковите материали.

Рецензираната работа е едно добре планирано и комплексно експериментално изследване на възможностите за синтез на обемни и тънкослойни стъклообразни полупроводници в системата As-Se-Ag, изучаването на физичните им свойства (плътност, микротвърдост, средно координационно число, оптична ширина на забранената зона, механична напрегнатост), имащи пряко отношение към практическото им приложение, оптичните свойства и фотоиндуцираните промени на ръба на поглъщане и показателя на пречупване. Трябва да се подчертае, че проведените изследвания засягат сложни от гледна точка на синтеза и получаването им под формата на стъклообразни тънки слоеве трикомпонентни системи, поради което инж. Илчева е трябвало да направи една много задълбочена и подробна справка на състоянието на поставения пред нея научен проблем и да усвои и използва за изпълнение на поставените задачи редица традиционни и съвременни методи за синтез, а също за оценка на структурата и вече споменатите физични свойства и параметри на обектите на изследване. Образователните цели на докторантурата безспорно са изпълнени много успешно, а представеният дисертационен труд характеризира В. Илчева като напълно изграден и висококвалифициран специалист-експериментатор и научен работник, владеещ съвременни физични и физикохимични изследователски методи, с много добра теоретична подготовка по физика и технология на полупроводниковите материали. Дисертационният труд е написан на 153 страници., съдържа 90 фигури и илюстрации и 11 таблици, цитирани са 195 литературни източници като една четвърт от тях са от последните 10 години.

В обзорната част на дисертацията е направен аналитичен преглед на данните в литературата за съществуващите теории за стъклообразуване в различните оксидни, метални и халкогенидни системи (теории на Захариасен и Роусън). Във връзка с темата на настоящата работа е подробно разгледана теорията на Phillips и Thorpe за свързването на атомите в халкогенидната стъклена мрежа – основни критерии за стъклообразуване, аморфизация и кристализация, а също въвеждане на понятията за гъвкава (floppy) и твърда (rigid) връзка в стъклената мрежа. Основателно е споменаването на теорията на Anderson-Mott за появата на локализирани електронни състояния в забранената зона и направената интерпретация на тяхното съществуване за случая на стъклообразни халкогенидни полупроводникови стъкла. Уместно са анализирани основните положения на теорията на Cohen-Fritzsche-Ovshinski за аморфните полупроводници, тъй като те обясняват оптичните и електрични свойства на получаваните в работата материали. Обърнато е внимание на влиянието на дефектите и разхлабените връзки върху процеса на стъклообразуването (теория на Kastner, Adler и Fritzsche за пренареждането на структурните единици в халкогенидите в процеса на възникване на аморфното състояние) и обясняването в нейната светлина на свойства на аморфните полупроводници като: силен диамагнетизъм, фотоструктурни ефекти, обратно превключване. С оглед мотивацията на поставените задачи, дисертантката е направила подробен преглед на основните видове структурни фрагменти в системата As-Se във връзка с оказването от тях влияние върху физико-химичните свойства на получаваните материали. Обсъдено е влиянието на средното координационно число върху свойства като плътност, моларен обем, микротвърдост, съгласно предположенията на теорията на Phillips и Thorpe, в системата As-Se и адекватно на целите на работата са анализирани съществуващите литературни данни за връзката химичен състав - структура- $T_{\text{застъкл}}$  в системите As-S, As-Se и As-Te. В края на теоретичната част са описани оптичните и електрични свойства и е посочена връзката между тях за халкогенидните стъкла с оглед практическото им приложение, и е направена съпоставка с тези на оксидните стъкла. Подробно са изяснени особеностите на фотоиндуцираните процеси в халкогенидните стъкла и промените в свойствата, предизвикани при осветяване и как тези ефекти намират практическо приложение. Комплексната оценка на параметрите, влияещи върху качеството на получаваните от дисертантката халкогенидни материали е завършена с дискусия за изискванията към механичните свойства на халкогенидните тънки полупроводникови слоеве и влиянието на остатъчните напрежения (stress) върху тях. С направения литературен преглед е доказано, че халкогенидните тънки стъклообразни слоеве в системата As-Se със и без добавки от Ag безспорно са перспективен материал за създаването на планарни вълноводи, а също и че инж. Илчева е навлязла дълбоко в изследваната от нея проблематика и е много добре запозната със специализираната литературата в областта. Така в края на уводната част по естествен начин се достига до мотивацията на дисертационния труд и формулирането на неговите цели и задачи.

Първата половина на експерименталната част е посветена на обемните стъклени полупроводници. Убедително е мотивиран изборът на съставите (съгласно критериите за стъклообразуване на Дембовски) в бинарната фазова диаграма между двете съединения - AsSe и As<sub>2</sub>Se<sub>3</sub>. В подкрепа на поставените цели са посочени областите на стъклообразуване в тройната система As-Se-Ag и е обосновано провеждането на синтезите в псевдобинарните системи AsSe-Ag и

$\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Ag}$  за концентрации на среброто от 0 до 25 мол% и две фиксирани съотношения между селена и арсена –  $\text{As/Se}=1/1$  и  $\text{As/Se}=1/1.5$ . За анализ на фазовия състав, структурата и микроструктурата на получените в системите  $\text{AsSe-Ag}$  и  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Ag}$  обемни образци са удачно подбрани и използвани стандартните методи : рентгенова дифракция, ДТА, ДСК, СЕМ и вибрационни спектроскопии (Раманова и ИЧ). Резултатите от РФА и СЕМ безспорно доказват получаването на аморфни обемни халкогенидни материали, като от СЕМ анализите става ясно, че в системата  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{-Ag}_x$  високата концентрация на среброто води до появата на фазово разслояване. ИЧ- и Рамановоспектроскопският анализ са проведени, в съгласие с наличните литературни данни, при стайна температура в интервала  $80\text{-}470\text{ cm}^{-1}$ , където са очаква поява на ивиците на поглъщане за изследваните стъкла. Направено е заключението, че за системата  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Ag}$  се проявяват по-отчетливо основните характеристики на спектрите, типични за симетричните валентни трептения на ковалентните As-Se връзки в пирамидалните структурни единици  $\text{AsSe}_3$ . Установено е, че добавянето на сребро води и в двете системи до отместване на ивиците на поглъщане към по-големите вълнови числа. За системата  $\text{AsSe-Ag}$  е констатирано уширяване на ивицата около  $220\text{ cm}^{-1}$  в следствие добавянето на сребро, което, след сравнение с проучванията на други изследователи, се отдава на нейното припокриване с ивицата, характерна за трептенията на структурните фрагменти с участието на среброто. Рамановите спектри са снети в областта от  $50$  до  $500\text{ cm}^{-1}$ , което се припокрива с областта на изследване на ИЧ-спектроскопия. Анализът на резултатите от Рамановата спектроскопия отново е направен при сравняване на получените данни с наличните в специализираната литература за сходни системи. В Рамановите спектри на всички изследвани образци от системата  $(\text{AsSe})_{100-x}\text{-Ag}_x$  е регистрирана широка ивица на  $223\text{ cm}^{-1}$ , характерна за колебанията на  $\text{AsSe}_{3/2}$  пирамидалните структурни единици, а на  $237\text{ cm}^{-1}$  се вижда ивица, отговаряща на трептенията на  $\text{As}_4\text{Se}_3$  структурни единици. В интервала  $110\text{-}170\text{ cm}^{-1}$  са регистрирани трептенията на структурните единици, отговарящи на As-As връзките, а ивицата на  $252\text{ cm}^{-1}$  се отдава на структурните единици за ковалентната връзка Se-Se в стъклото. Направено е заключение, че добавянето на сребро с концентрация до 15 мол% не води до забележима промяна във вида на Рамановите спектри. За концентрации на Ag над 15 мол% ивицата при  $223\text{ cm}^{-1}$  (пирамидални структурни единици от типа  $\text{AsSe}_{3/2}$ ) намалява по интензитет, което е отдадено на иницирането на структурни трансформации в стъклената мрежа. При съдържание на среброто от 25мол% - предполага се трансформация на пирамидалните структурни единици  $\text{AsSe}_{3/2}$  в структурната единица  $\text{As}_4\text{Se}_4$ , съгласно данните от снетите Раманови спектри. От направените Раманово-спектроскопски изследвания дисертантката стига до обоснованото заключение, че стъклата се характеризират с микрохетерогенна структура, в чиито състав влизат пирамидални  $\text{AsSe}_{3/2}$  структури,  $\text{As}_4\text{Se}_3$  и  $\text{As}_4\text{Se}_4$  структурни единици и фрагменти, отговарящи на ковалентните връзки As-As и Se-Se. Логична следваща стъпка за постигане целите на дисертацията е провеждането на термичен (ДТА и ДСК) анализ на пробите от системата  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Ag}$  за определяне температурите на стъклообразуване, топене и кристализация. Установено е, че за съдържание на сребро от 0 до 10 мол% Tg намалява, докато при концентрация на среброто  $\geq 15$  мол% Tg започва да нараства, което е в съгласие с наблюдаваното от автори, работещи със сходни стъклообразни системи и подкрепя резултатите от Рамановата спектроскопия за трансформацията на основните структурни

единици в стъклото с нарастване концентрацията на сребро. С оглед потенциалните практически приложения, важно място е отделено на изследването на електричните свойства с помощта на импедансна спектроскопия. Импедансните спектри за състави в системата  $\text{As}_2\text{Se}_3\text{-Ag}$ , при концентрации на среброто 15, 20 и 25 мол%, са снети в температурния интервал от стайна температура до  $120^\circ\text{C}$  и в честотния диапазон  $1\text{-}10^6\text{ Hz}$ . Забелязва се характерната за стъклените материали дисперсия на релаксационните времена, което, заедно с наличието на дифузионни процеси в следствие присъствието на силно подвижните Ag-йони, налага използването на сложна еквивалентна схема, включваща повече от една успоредно свързана RC-верига и допълнителни елементи, като например Варбург-импеданс. От симулацията на снетите спектри с удачно предложената еквивалентна схема е получена информация за проводимостта при различни температури и са определени термичните ширини на забранената зона. Констатирано е очакваното в такива случаи нарастване на проводимостта и намаляване ширината на забранената зона с увеличаване концентрацията на среброто за хомогенните стъкла, докато появата на отделна сребро-съдържаща фаза за пробата с 25 мол% Ag води до нарастване активиращата енергия на проводимостта.

Втората половина от експерименталната част и дискусията е посветена на получаването на тънки аморфни слоеве с изходен състав, идентичен с този на изследваните обемни образци, чрез методите на вакуумно-термично изпарение (ВТИ) и импулсно лазерно отлагане (ИЛО). Направеният избор на методите за получаване на тънките слоеве е добре мотивиран и е съобразен с известните и общоприети в областта на изследване техники за получаване на хомогенни по състав и дебелина стъклообразни тънки слоеве. Аморфността и хомогенността на получените тънки слоеве в двете системи, както и възникването на микрохетерогенности за концентрации на среброто от 25 мол% (състав  $(\text{AsSe})_{75}\text{Ag}_{25}$ ), са установени с класически прилаганите методи за фазов и структурен анализ – съответно, РФА и СЕМ. Интерферометрично определените дебелини на получените чрез ВТИ слоеве са относително близки и варират между 680 нм (състав  $(\text{AsSe})_{80}\text{Ag}_{20}$ ) и 826 нм за състав AsSe, като отговарят на изискванията за определяне на дебелината по интерферометричен път. Методът на атомно-силовата микроскопия (АСМ) е удачно избран и използван от дисертантката за изследване топографията на повърхността на тънките слоеве. Проведеното изследване с АСМ установява еднородност и висока степен на гладкост на ВТИ- и ИЛО-слоевите с 0 мол% сребро, докато за слоевете с високо съдържание на сребро хомогенността се нарушава. Изчерпателно е обяснена отрицателната роля на различните видове остатъчни механични напрежения, както и причините и механизмите на възникването им в процеса на получаване на тънките слоеве чрез ВТИ. Установено е, че при ВТИ-слоевите в системата  $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$  механичните напрежения са на разтягане (тенсилни) като напрежението нараства при концентрация на среброто от 15 мол %. Това наблюдение корелира с натрупаната структурна информация от Рамановата спектроскопия и е затвърден вече направеният извод, че наблюдаваната закономерност е резултат от променящата се структура на слоевете за съдържание на среброто от  $\geq 15$  мол% и формирането на нови структурни единици с участието на среброто, което води до уплътняване на структурата и намаляване на напрежението в тънките слоеве. Аналогично поведение е констатирано при ИЛО-слоевите, където, обаче, напрежението има свиващ (компресивен) характер. За ВТИ-слоевите в системата  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{-Ag}_x$ , за

разлика от системата  $(\text{AsSe})_{100-x}\text{-Ag}_x$ , се наблюдава наличието на напрежения на опън, които намаляват с нарастване концентрацията на сребро в стъклената матрица. По-сложното поведение и променящ се характер на остатъчните напрежения от свиващи (до 5 мол% сребро) до разтягащи за по-високите концентрации на сребро е наблюдавано в същата система за ИЛО-слоеве. Друг, основан на литературната справка извод е, че ИЛО-слоеве са по-малко напрегнати от ВТИ-слоеве, тъй като механизмът на отлагане на ИЛО-слоеве предполага процес на самоотгряване при получаването на слоя. Съгласно изискването за изследване релаксацията на напреженията в тънките слоеве с течение на времето, е направено измерване на напреженията на същите слоеве след 8 м. за ВТИ-получените и след 3 м. за ИЛО-получените. Наблюдавана е очакваната релаксация на напреженията с течение на времето за ВТИ-слоеве, докато за ИЛО-слоеве процес на релаксация не се наблюдава.

Като следваща стъпка в изследването са изучени оптичните свойства на тънките аморфни халкогенидни слоеве. Изтъкнато е, че за потенциалното им практическо приложение е важно те да притежават голяма прозрачност в ИЧ-диапазона, висок показател на пречупване и възможност за отместване на абсорбционния ръб и промяна в показателя на пречупване при осветяване с подходяща по енергия и интензитет светлина. Тъй като целта на работата е да се провери влиянието на среброто и неговата променяща се концентрация върху физичните свойства на тънките слоеве, получени в системите  $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$  и  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$  чрез ВТИ и ИЛО, са снети спектрите на пропускане на отложените слоеве в интервала  $400\text{-}25000\text{ cm}^{-1}$ . Дисертантката прави извод, че за съставите от двете системи ръбовете на поглъщане са между  $550\text{-}750\text{ cm}^{-1}$  и се изместват към по-големите дължини на вълните при нарастване концентрацията на среброто до 20 мол%. Това наблюдение се обяснява с промяна в електронната структура и формирането на допълнителни дефектни състояния, локализирани в забранената зона, като резултат от добавянето на сребро и е в съгласие с данните за сходни на изучаваната система. Отместването на ръба на поглъщане е по-ясно изразено за съставите  $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ , тъй като при тях по-високото съдържание на As предполага по-висока степен на дефектност спрямо съставите със същата концентрация на сребро за системата  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$  - отново в съответствие с наблюденията за подобни халкогенидни тънки слоеве, изучавани от други автори. От спектрите на пропускане са изчислени показателите на пречупване като функция на дължината на вълната и дебелините на слоевете по Метода на Swanepoel. Пояснено е, че само слоевете без Ag отговарят на изискванията за прилагане на процедурата на Swanepoel, докато за стъклата, съдържащи Ag, трябва да се използва модифицирана процедура на Swanepoel. Определените в зависимост от дължината на вълната показатели на пречупване добре се описват от уравнението на Коши за всички изследвани проби без състава  $(\text{AsSe})_{95}\text{Ag}_5$ . В дисертацията са определени и дискутирани, съобразно резултатите на други автори, ширините на забранените зони на получените чрез ИЛО и ВТИ слоеве от системата  $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ . Съгласно възприетата практика, са направени теоретични изчисления на оптичната ширина на забранената зона и оценка на координационното число, Nc на катионните най-близки съседи на даден анион и показателя на пречупване. Определени са коефициентите на поглъщане по процедура на Tauc и оптичната ширина на забранената зона за част от изследваните състави и данните са дадени в табл.10 от работата. Направеният сравнителен анализ на данните в двете системи показва, че стойностите на оптичната ширина на

забранената зона за стандартния стехеометричен стъклообразувател  $\text{As}_2\text{Se}_3$ , получени в тази работа, са в съответствие с резултатите на други изследователи. Наблюдавана е тенденция за намаляване ширината на забранената зона с нарастване концентрацията на среброто, което е в съгласие с данните от електричните измервания и отново е отдадено на промяната в структурата на получените тънки слоеве. Следва проверка на възможностите за осъществяване на фотоиндуцирани изменения в оптичните свойства на слоевете с оглед приложение в оптиката и по-точно, като част от конструкцията на планарни вълноводи с индуциран канал и в оптични сензори, работещи на принципа на затихващата вълна. За целта за ВТИ-слоеве са снети спектри на пропускане в UV-VIS-NIR преди и след облъчване със светлина от He-Ne лазер. Дисертантката стига до извода, че се наблюдава фотоиндуцирано отместване на ръба на поглъщане към по-големите дължини на вълните. Най-голямо е отместването на абсорбционния ръб за слоевете без сребро. Установява се още, че фотоиндуцираните ефекти на отместване на ръба на поглъщане намаляват с растящата концентрация на среброто за слоевете от системата  $(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-x}\text{Ag}_x$ , докато показателят на пречупване нараства поради по-високата поляризуемост на сребърните йони – в съгласие с данните на други автори. В дисертацията намаляването на фотопотъмняването е обяснено с промяната в координацията на Se от 2 на 4 и на структурата от гъвкава към по-твърда. Фотоиндуцираното изменение на показателя на пречупване като спектрална зависимост е изследвано за съставите  $(\text{AsSe})_{100-x}\text{Ag}_x$ , тъй като в нея се очакват по-високи стойности на изменението на показателя на пречупване. По-силно фотоиндуцирано изменение в показателя на пречупване е наблюдавано за слоевете без Ag, докато за съдържащите Ag слоеве тази промяна е по-слаба, което е обяснено с прехода от гъвкава към по-твърда структура на стъклото с нарастване концентрацията на Ag.

В заключение, мога да заявя, че разгледаният в дисертацията материал е систематизиран много добре и е изложен сбито и ясно. Свършена е огромна по обем експериментална работа, от която са извлечени и представени само имащите пряко отношение към поставените цели данни. Основните резултати и заключения от изследванията са обобщени в изводите на дисертацията и в научните приноси, които са с фундаментално-приложен характер.

**3. Оценка на съответствието между автореферата и дисертационния труд.** Считам, че представеният автореферат отразява напълно и коректно в кратка форма основните резултати и изводи от проведеното в рамките на дисертацията научно изследване.

**4. Характеристика и оценка на приносите в дисертационния труд.**

Приносите на дисертационния труд се отнасят до получаването и характеризирането на нови тънкослойни стъклообразни материали в системата As-Se-Ag, изследване на влиянието на среброто върху структурата и физикохимичните, в т.ч. електрични и оптични свойства на слоевете и формулирането и доказване на хипотези за структурата и фотоиндуцираните промени в оптичните свойства на получените материали. Смятам, че **основните научни приноси** на дисертацията могат да се обобщят както следва:

4.1. Установена е възможността за синтез на хомогенни обемни стъклообразни образци в псевдо-бинарните системи AsSe-Ag и  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Ag за концентрации на Ag до 20 мол% и са определени основните им физико-химични свойства, които плавно се променят при добавяне на Ag като трети компонент. Наблюдавано е

уплътняване на структурата и повишаване на компактността и микротвърдостта на синтезираните обемни образци с увеличаване концентрацията на Ag.

4.2. Предполагено и доказано е, че основните структурни единици, изграждащи мрежата на обемните стъклата са пирамиди  $\text{AsSe}_{3/2}$ , вериги Se-Se и Se- пръстени за концентрации на Ag до 20 мол%, докато за 25 мол% Ag се формират структурни единици с участието на Ag и Se. Поради това пирамидалните структурни единици  $\text{AsSe}_{3/2}$  се трансформират в  $\text{As}_4\text{Se}_4$  структурни единици.

4.3. Изследвана е електропроводимостта в зависимост от концентрацията на Ag. Показано е, че в системата  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Ag добавянето на 15 мол % Ag води до силно нарастване на проводимостта, дължащо се на промени в структурата и формиране на структурни фрагменти с участие на среброто.

4.4. Доказана е възможността за синтез на гладки и еднородни по дебелина тънки стъклообразни слоеве в псевдо-бинарните системи AsSe-Ag и  $\text{As}_2\text{Se}_3$ -Ag за концентрации на среброто до 20 мол%.

4.5. Изяснено е влиянието на концентрацията на Ag върху механичните напрежения в получените тънки слоеве и е установено, че разликата в стойностите на тези напрежения за тънките ВТИ- и ИЛО-слоеве е резултат от разликата в механизмите на отлагане при двата метода и от разликите в коефициентите на термично разширение на слой –подложка, които са по-малки при метода на ИЛО.

4.6. Установено е нарастване на показателя на пречупване след внасянето на сребро в двете системи, което е обяснено с промяната в локалната структура на материала, породена от предполагаемата промяна в координацията на металния катион в стъклата. Изяснено е влиянието на металната компонента върху изменението на оптичната ширината на забранената зона и е констатирано намаляване ѝ при увеличаване съдържанието на Ag в слоевете.

4.7. Реализирани са фотоиндуцирани изменения на оптичните константи на тънките слоеве при облъчването им с видима светлина. Регистриран е ефект на фотопотъмняване и фотоиндуцирано нарастване на показателя на пречупване. Доказано е, че добавянето на Ag в стъклата подтиска ефекта на фотопотъмняване в системата AsSe-Ag поради намаляване гъвкавостта на стъклената структура.

4.8. Предполагено е, че получените тънки халкогенидни слоеве от системата AsSe-Ag имат потенциално приложение като материал за канални вълноводи в оптични сензори, работещи на принципа на затихващата вълна.

**5. Мнение за публикациите на дисертантката 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 (NATO Science for Peace and Security Series B: Physics and Biophysics, Springer, (2009) и 2 в списания с ИФ (Applied Surface Science и Journal of Optoelectronic and Advanced Materials). Части от дисертационния труд са докладвани на 15 международни и национални научни конференции. За приложените към дисертацията публикации са забелязани общо 3 цитата – 2 на работата в J. Optoelect. Advan. Mat. и 1 на тази в Appl. Surf. Sci.

Това ми дава право да заявя, че по всички наукометрични показатели представената ми за рецензиране дисертация надхвърля многократно изискванията в Правилника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ, чл. 11, ал.4.

**6. Критични бележки, коментари и препоръки за бъдещи изследвания.** Към дисертантката имам следните общи препоръки и забележки, които не намаляват стойността на нейната работа: на места се използват остарели термини – “окис” вместо “оксид”, за някои фигури няма означения по една от осите на графиката или няма маркер за мащаб на СЕМ снимките (стр. 29, фиг. 8; стр. 72 и 73, фиг. 34в,г и 35в,г); допуснати са технически грешки или терминологични неточности (вместо “ръб на поглъщане” на места е употребено “край на поглъщане”, формула (25) за коефициента на пропускане трябва да е безразмерна; на стр. 36 вместо “проводимост” да бъде “специфична проводимост”). Струва ми се също, че описанието на използваните методи за анализ е можело да се съкрати и обособи в отделна глава от дисертацията.

Бих искала инж. Илчева да отговори по време на дискусията на дисертацията на следните въпроси:

6.1 Какви са геометричните размери на пробите за импедансни измервания? Каква е амплитудата на пертурбиращото напрежение?

6.2 Формулата на Лоренц-Лоренц, написана в този вид, е в сила за изотропни и хомогенни среди, т.е. високо симетрични кристални твърди тела, за газове и отчасти за течности - какво дава право на дисертантката да я прилага за случая на аморфни халкогенидни слоеве?

6.3 С каква грешка са изчислени ширините на забранените зони в табл. 9 и защо се съгласуват с определените в табл. 10 само за  $(As_2Se_3)_{85}Ag_{15}$  и  $(As_2Se_3)_{80}Ag_{20}$ ?

**7. Лични впечатления за дисертантката.** Предоставените материали и личните ми впечатления от докторантката ми дават право да смятам, че представеният дисертационен труд е лично дело на гл. ас. инж. Илчева като изследванията са проведени под съвместното ръководство на проф. д-р инж. Тамара Петкова (ИЕЕС-БАН) и проф. д-р инж. Пламен Петков (катедра “Физика” при ХТМУ), които имат натрупан значителен опит, международна известност и си сътрудничат в областта на физиката и технологията на тънкослойните халкогенидни материали с редица водещи български и световни изследователски групи.

**8. Заключение.** В заключение мога убедено да заявя, че представената ми за рецензиране дисертация на гл.ас. инж. Ваня Илчева напълно отговаря по обем, научно съдържание, приноси и брой на публикациите на изискванията на Правичника за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности в ХТМУ.

На база на казаното до тук и като взема пред вид научните и научно приложни приноси на дисертационния труд, значимостта на получените резултати за развитието на физиката и технологията на тънкослойните халкогенидни полупроводникови материали в системата As-Se-Ag и важността на направените в работата изводи за приложимостта на получените материали, 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 гл. ас. инж. Ваня Георгиева Илчева.

София, 14.01.2015г.

Рецензент:   
/доц. д-р Ружа Харизанова/