

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема „Израстване и изследване на тънки слоеве за приложение в микроелектрониката и космическото приборостроене“ за присъждане на научната степен "доктор на физическите науки". Научна специалност „4.1 физически науки“ на доц. д-р Корнели Григориев Григоров

Рецензент: Проф. д.ф.н. и д.т.н. Марин Ненчев Ненчев

1. Автобиография и Творческа дейност:

Корнели Григоров е роден през 1960 г. През 1978 е приет специалност Геофизика в МГУ, където се дипломира като инженер геофизик с отличен успех. През 1990 завършва редовна аспирантура в Института по Микро и Оптиелектроника на Варшавската Политехника със специалност „физика на полупроводниците“. Темата на дисертацията му е „Радиационни ефекти върху параметрите на MOS структури“. В последствие е назначен за главен асистент в Института по Електроника на БАН. В следващите години, Корнели Григоров осъществява редица специализации във водещи научни центрове и Университети, като Орсе - Париж-юг, Университета в Намюр, Белгия, Университета Лавал в Канада. Бил е канен за провеждане на изследователска дейност в Научно-изследователския център Розендорф в Германия, Лабораторията по Ниски Температури и Високи Магнитни полета във Вроцлав, Европейския Синхротронен център в Гренобъл и Института по Аеронавтика в Бразилия. В тези изследователски центрове, Корнели Григоров, извършва значими изследвания, отразени в 81 публикации с импакт фактор 55 и над 380 цитати.

Самият факт на приемане и персонални покани за научна работа в такъв брой различни водещи научни центрове със съответните резултати е силно показателен като висока оценка на кандидата в международен план,. Считаю, че последното е към основните компоненти за едно истинско и на много високо ниво представяне в претенция за „ доктор на физическите науки“ с отчитане, че физиката е интернационална и най-обща област от човешкото познание.. Повече от очевидно, а и от собствения опит на рецензента е, че един учен от балканска страна, без да е показал съществена полезност за канещите водещи организации и висока професионална подготовка и активност, едва ли би бил получил тези покани.

Обща характеристика на представянето на кандидата и оценка.

Като обща характеристика, научната продукция- част от отбелязаната, с която кандидата се представя, съдържа определено значими научни приноси, разгледани по-долу,. Представянето е отразено в 29 статии с общ ИФ 22,5 и повече от 100 цитирания в

списания клас А (с ИФ). Последното, само по себе си е белег за доказана полезност, използваемост и необходимата международна оценка. Докторантът определено издига нивото и авторитета на българската природна наука, в частност на представящата го организация, (в компенсация , по мнение на рецензента, на случаите на присъждане на същата степен само с 1 цитиране и 10 участия в отбелязания клас списания). Д-р Григоров е завършил успешно 17 научно-изследователски проекта, от които 4 с Полската Академия на науките, 3 със CNRS – Франция, 2 с Германия , 4 с изследователските научни центрове в Бразилия и . 4 с НФ. Бил е преподавател във Варшавската Политехника – Институт по Микро и Оптиелектроника, консултант в Факултета по Механика на МГУ и е водил специализиран курс на докторанти по спектрометрични и спектроскопски методи за анализ на тънки слоеве в Института по Аеронавтика в Бразилия .Ръководил е пост-докторант, четирима дипломанти и трима докторанти по инженерна аеронавтиката и биотехнологии с приложна цел. Има 6 пленарни доклада в чужбина и международно рецензиране. Има високи награди на чуждестранни и наши научни институти.

Ще отбележа за пълнота в общата оценка, че съм впечатлен от поредицата от работи, невключени в дисертационния труд, публикувани във водещи научни списания - върху процесите на твърдотелни интерфейсни реакции – дифузия и интердифузия, които работи не са отразени в дисертационния труд, предполагам поради големия обем на изследванията. Тук отнасям и оригиналните и авансирани изследвания върху фазовите трансформации и състав на високо-температурни керамики в центъра в Гренобъл и работите му върху органичните полупроводници .

В цялост , мога да обобщя, че по приетите международно и добрите традиционни практики за оценка на ниво на учения, както и за формалните законови и ведомствени (БАН) критерии, имаме налице едно впечатляващо по ниво и мащабност представяне.

2. Характеристика, значимост и обща оценка на резултатите по дисертацията :

Дисертацията е разделена тематично на три глави, а именно: „Концентрационни профили и отложена енергия при израстване на тънки слоеве чрез йонно-асистирано физическо парно отлагане; „Физически методи за оценка и изследване на тънки слоеве; и „Тънки слоеве за специфични приложения“.

В първата глава са разгледани въпроси свързани с отлагането на тънки покрития с високи качества – изразен кристален строеж, специфична морфология и химически състав, както и максимална плътност близка до тази на обемните материали. Тези характеристики са постигнати при ниски температури на израстване, което е крайно необходимо когато става дума за оптични покрития или такива от мултислойни системи изградени от слоеве с дебелини от няколко десетки nm. Концепцията на предложението и развит на практика физически модел позволява с изключителна прецизност да се пресметне нужното количество енергия симултантно отложена заедно с динамично израствания тънък

многокомпонентен слой, с цел оптималното му уплътняване и създаване на фази с желана стехиометрия. Това очертава група значими приноси към научното направление на дисертацията.

Втора глава е разделена на две части, като са изследвани структури от високо температурна свръхпроводяща керамика чрез спектрометрични и спектроскопски методи с цел разрешаването на задачи свързани с кристалната им ориентация, зависимостта на фазовия състав от температурата, от кислородното съдържание, наличието на други фази съпътстващи преходите, интерфейсни нееднородности и други. По-голямата част от тези изследвания са осъществени с помощта на синхротронна радиация в реално време.

Третата глава е структурирана в три части – отлагане и изследване на висококачествени тънки слоеве от алуминиев нитрид (AlN), ниско температурно сухо ецване на кристални и аморфни тънки слоеве при ниски налягания и оптически и морфологии свойства на тънки слоеве от титанов двуокис. В общност, тук се разглеждат методите на отлагане и изследване на монокристални слоеве от свръхтвърди нитриди, като също е разгледана система за сухо плазмено ецване при ниски налягания на аморфни и кристални слоеве. Интересна е специфичната цел, като приносен момент, за приложение на резултатите в авиационната и космическата индустрия са разгледани методите и възможностите за получаване на оптически покрития за приложението им във фотокатализата, соларните фотоклетки и други специфични приложения.

3. Научни и научно-приложни приноси в дисертацията – критично обсъждане и оценки.

Накратко научните приноси могат да се дефинират по следния начин:

Разработен е аналитичен модел описващ концентрационните и дълбочинни профили на отложената енергия на атом от израствания слой чрез йонно-асистирано физическо парно отлагане. Тези резултати са изложени обстойно в две работи – Appl. Phys. A 58, 619-622 (1994) и Appl. Phys. A 63, 399-401 (1996). Моделът предоставя аналитичните изрази за оценка на профилите на отложената енергия и тези на разпределението на съставките на слоя при два типа йонно астиране. Този модел дава възможност за получаване на филми с максимална плътност, близка до тази на обемното вещество чрез количествена оценка на оптималната плътност на йонния поток. Известно е, че получаването на тънки слоеве с добри параметри за микроелектрониката е нетривиална задача и често се постига чрез използване на високи температури при процесите на израстване. Това води до ред нежелани отрицателни ефекти, които предложеният модел решава успешно. Именно, чрез отлагане на слоевете при близки до стайните температури, но при специфично и пресметнато внасяне на енергия при израстване на слоя могат да се получат плътни и свръхплътни филми с желани физични свойства. Що се касае до разпределението на елементите в обема на слоя пресметнати

чрез представения аналитичен модел за случай на израстване на хексагонален бор-нитрид, на Фигури (1.1) и (1.2) са сравнени тези резултати с компютърна симулация базирана на динамичен бинарен колизионен модел TRIDYN. Предложен е точен и бърз аналитичен метод който позволява успешно да се получават тънки слоеве със зададени специфични структурни и физични свойства важни за приложения в ред области на микроелектроника и приборостроенето. Това оценявам като съществен принос в проблематиката.

Нанесени са тънки свръхпроводящи слоеве от $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ върху подложки от $SrTiO_3$ като е изучена кристалографската ориентация на веществото и степента на кристалинност в зависимост от концентрацията на кислородното съдържание. Цитирани са две работи във *Vacuum* 69 (2003) 315-319 и *Brazilian Journal on Vacuum Application* 25, 1, 31-35, 2006. За първи път в световната литература чрез Ръдърфордово обратно разсейване в случайна и канализираща геометрия е направена оценка на дебелината на интерфейлната зона между субстрата и слоя възлизаща на 20 nm и тази на повърхността на слоя състояща се от дезорганизирана зона с ширина от 15 nm. Тези резултати по същество са много важни при хетероепитаксиалното израстване когато се прави оценка на минималната дебелина на слой който трябва да има определени параметри и качества.

На базата на експеримента със синхротронно лъчение е установена температурната област на съществуване на свръхпроводящите кристални фази чрез анализ на параметъра на кристалната решетка. В процеса на формиране на свръхпроводящите кристални фази са наблюдавани нови и неочаквани оксидни фази и потвърдени от високо прецизен RBS симулационен анализ. Тези резултати също са уникални и за първи път са цитирани в литературата. В тази част прави впечатление добрата корелация на резултатите получени от Ръдърфордовите спектри на обратно разсейване и рентгеновите анализи от синхротронното лъчение.

Изследвани са кристалната структура, химическия състав, морфологията и твърдостта на получените AlN филми в зависимост от съдържанието на работната смес от аргон и азот при фиксирани параметри като мощност на мишената, работен газ и геометрия на нанасяне. Тези резултати са отразени в статия във *Vacuum* 75 (2004) 331-338, която е цитирана над 40 пъти, което само по себе си гомори за високата значимост на резултата. Наблюдавана е линейна зависимост на фазовия състав от температурата на субстрата при азотна атмосфера и параболична такава при смес от аргон и азот. Последната зависимост е значително отместена към по-високите стойности на процентно съдържание на фазата AlN като достига до 100% при температури около и над 300°C. Установено е, че влиянието на аргона в работната смес оказва значителен ефект върху израстването на високо текстурирани филми от AlN. На Фиг. 3.9 става ясно че при работна смес само от азот стехиометрични филми от чист AlN ще се получат при температури над 400°C, докато при смес от азот и аргон тази температура е 300°C. Установени са два типа кристална ориентация, отговаряща на AlN (100) и AlN (002), която

се отнася към един и същ клас химични съединения – хексагонален AlN, тип wurtzite, където равнината (002) резултира от ротацията на равнина (100). Този феномен има практическа стойност при рентгеновия анализ на кристални и поликристални филми с определен наклон на оста „с“ спрямо подложката. Намерено е че твърдостта на този клас съединения се влияе силно от температурата на подложката и участието на аргон в работния газ и слабо от типа на ориентация на слоя. Тези резултати допринасят за получаването на свръхтвърди защитни покрития с множество приложения. Чистотата и плътността на алуминиевия нитрид са много важни параметри когато се използва като диелектрик в микроелектрониката, свободен от дефекти.

За изучаване корозионната устойчивост на два вида съединения – алуминиев нитрид и диамантно подобен въглерод е конструирана вакуумна камера в която с кух катод и външно магнитно поле са симулирани условия на корозия, такива каквито съществуват в йоносферата. Използвани са набор от методи за анализ както на физико-химическия състав на слоевете, така и на структурните промени вследствие на корозията. Тази глава е с експериментален характер и носи силно изразена приложна стойност. Експерименталната вакуумна камера е така конструирана че да могат да се променят около пет експериментални параметъра независимо един от друг контролиращи газовия разряд с цел максимално наподобяване условията на взаимодействие в йоносферата. Като съществен принос може да се отбележи изучаването на скоростите на ецване на двата материала при различни мощности и концентрации на газовия разряд, структурните и физико-химични промени в състава на слоевете. Тези резултати са отразени в три научни публикации – *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 9, No 2, 2007, 382-285, *Diamond and Related Materials*, V.16, Issue 4-7 (2007) pp. 1433-1436, и *Revista Brasileira de Vaco*, V. 26, No 3. 131-133, (2007). Особено важен принос е намерената ниска стойност на скоростта на корозия (1.9 nm/min) при структури от DLC/AlN/Si, което отваря нови възможности и перспективи за разработване и внедряване на нови защитни покрития при космическите технологии.

Разработени са и изучени нов клас компаунди от титанови оксинитриди с цел приложението им в съвременната фотоволтаика, биоразграждащите технологии, самопочистващите се повърхности и други. С включване на неметални примеси в титановия диоксид, а именно азот, е постигнато намаляване на повърхностната енергия на слоя от 7.68 mJ/m² на 1.56 mJ/m² за чист TiO₂ и TiON (N=70%) съответно. Този резултат несъмнено отваря големи възможности за приложение на тези покрития в промишлеността, автомобилостроенето и др. Прави впечатление, че статията в която са отразени тези резултати (*Surface Science* 605, 2011, 775-782 е цитирана 16 пъти, като някои от цитатите са на половин страница; като пример ще посоча цитат в *J.Mater. Sci. Technol.*, 2012, 28(6), 512-523 – страница 519. Друг съществен принос се отнася до увеличаването на два порядъка на коефициента на абсорбция при дотираните слоеве което от своя страна е следствие на стесняването на забранената зона на този полупроводник от 2.8 eV за TiO₂

на 2.3 eV за TiON (N=70%). Последното съответства на увеличаване пропуснатата дължина на вълната от 449 nm на 539 nm. Тези резултати имат съществен принос за подобряване на фотокаталитичните свойства на конверторите/панели на слънчева енергия, увеличавайки светлинната абсорпционна ефикасност.

В съвкупността си, резултатите се съгласуват със заявената област и тематичната част от нея. Те са достатъчен принос за развитието ѝ и за стимулиране на работата по проблематиката, цялата работа е на определено високо и доказано международно научно ниво.

Обобщено, приносите могат да се класифицират като :

Предлагане и разработване на модели и методи за получаване на физични и технологични търсени обекти - тънки наноразмерни слоеве с желани структурни и физични свойства и получаване на нови композиции тънки слоеве

Предлагане и разработване на методи за изследване на физични характеристики на наноразмерни – тънки слоеве –дебелина на интерфейсна зона и тази на повърхността на слоя температурни области на свръхпроводимости и др.,

Разработване на апаратура с комбинирана уникалност на възможностите за изследване на физични процеси и обекти – за симулиране на условията в йоносферата и изследване на устойчивостта на материали за космическата индустрия.

Предложенията, разработките и постигнатото определено съществено обогатяват научното направление на проблематиката на дисертацията, с предадена информация на международно ниво и силен положителен международен отклик.

4. Представяне на резултатите за достъп на международната научна общност и нейна оценка за тях.

Посочих, че дисертационният труд е базиран на 29 научни публикации от които две глави от монография и три доклада на международни конференции. Общият импакт фактор на тези публикации е **22.702**. Прави впечатление, че резултатите са публикувани във водещи научни списания в областта като например: Applied Physics A, Vacuum, Microelectronics Journal, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, Diamond and related Materials, Journal of Applied Physics, Surface Science, Nuclear Instruments and Methods B, Journal of Electronic Materials, European Physical Journal D и др. Отбелязаните повече от 100 цитирания, също са в определено безспорна подкрепа на висока оценка на работите в международен план, в частност почти рекордното 40 пъти цитиране на една от работите. Следователно, същността на резултатите,приложимостта им е била обект , освен на моята оценка, така и на оценката на десетки други - на тесни специалисти - в конкретиката на работата. Вижда се, че тя е силно положителна, в подкрепа на моето становище за

напълно зостатъчен (и повече) приносен характер към тематиката на работата, за присъждане на най-високата публична научна степен у нас - „доктор на физическите науки”.

Представената от мен рецензия е силно положителна, свързано с обективната и също международно оценена положително значимост на постигнатото.

5. Оценка на личния принос – това практически бе направено от мен в предсавяне на кандидата и на работата. Работата е определено комплексна, многостранна, изискваща значителна и скъпоструваща техническа база, което предполага работа на групи от специалисти с взаимно допълване. Очевидно е, както подчертах, че ако кандидатът не е имал най-съществен личен принос в получаване на резултатите, той не би бил канен в големия брой водещи чуждестранни научни центрове за работа. Името му фигурира като водещ автор в стойностни цитирания и положителни коментари на резултатите. Участието му във всички публикации е определено насочено, систематизирано и свързано с работата му като специалист в насока на заявената тематика по дисертацията. Посоченото са определени атестати за да приема достатъчен личен принос за представяне на материала от кандидата.

5. Препоръки и критични бележки по дисертационния труд – В една такава мащабна в научен и високо оценен международно приносен план работа, е несъществено за дребни бележки и препоръки. Ще отбележа, че кандидатът има много високо ниво, опит и познания, като той е селектирал успешно най-важните необходими изследвания със съответните им обобщения. Груби грешки и несъстоятелности аз не съм забелязал.

Във всеки случай, за пълнота на рецензията ще добавя и съобразно мойто скромно мнение, две по-скоро препоръки-с възможност за коментар от кандидата, които виждам като възможност за доразвитие на широкообемната негова работа : 1- Дисертантът е използвал съвкупност от методи, както за нанасяне на тънки слоеве, така и за тяхното изследване. Лазерната аблация е метод също за нанасяне на тънки покрития при контролирани условия, която се използва повече от хората занимаващи се с лазерна техника и високо-вакуумни техники. Затова бих препоръчал на дисертанта да направи сравнение на най-добрите слоеве произведени от него, както и на бинарни и тринарни компаунди, така и керамики (в това число и YBCO) с това, при възможно получаване по двата метода. 2- Друга препоръка е свързана с моделирането на внесената енергия чрез моноенергетични ускорени йони на даден газ. Тук последните могат, така предполагам, да се заменят и с използването на лазерно лъчение, от ексимерен - ниско-енергиен лазерен източник, или от по-мощен (Nd : YAG и др.) лазерен сноп. Независимо от лазерния източник, би могло точно да се определи количеството внесена енергия на атом, а може би и дълбочината на която се внася тази енергия. Т.е. моделът може така да се нагоди и за

такъв род лъчение, което може да бъде икономически по-изгодно, отколкото използването на скъпоструващ йонен източник.

Разбира се, както определено подчертах, представените материали от кандидата са напълно достатъчни за достойно присъждане на исканата степен и дадените скромни препоръки по-горе с нищо не променят високата ми оценка на дисертацията.

6. Лични впечатления от кандидата - познавам кандидата като високо интелигентен и компетентен специалист в областта си, с висока обща култура и възпитание, представящ в най-добра светлина българската наука и култура.

7. Заключение

Представеният труд е резултат от целенасочена и успешна работа на кандидата в областта на физиката, плазмените процеси, микроелектрониката, с научен и научно-приложен характер, както и съвременните технологии за фотокатализата и фотоволтаика. Прави впечатление, че кандидатът работи в едно направление, но засяга различни мултидисциплинарни области на физиката. Работата му съдържа цикъл от значими приноси. Разработени са физически модели за израстване на тънки слоеве с високи качества. Използвани са комбинации от съвременни аналитични методи които съдействат за решаване на поставените задачи нямащи тривиален характер. Изследваните свръхпроводящи слоеве със съвременни методи и направените заключения и резултати имат не само дълбок фундаментален характер, но и реални приложни възможности. Покритията от свръхтвърди компаунди, дават неоценим потенциал за приложение в напредналите технологии и авиационната техника. При създадената система за сухо ецване при ниски налягания са направени важни заключения за приложение на тези материали при условия на открития космос. В съвкупност резултатите са съществени, издигат и обогатяват нивото на даденото физично направление и са доказано стимулиращи за работа на други изследователи. Те са представени на високо международно ниво със сериозен положителен отзвук в световната научна литература. От тях е очертан един безспорен кандидат, освен като постигнал определено и доказано необходимите научни резултати за исканата степен, така и като висококвалифициран водещ специалист, отговарящ на всички законови, институционални и добрите традиционни норми за най-високата публично постигана степен, в частност в претендираното направление, „доктор на физическите науки“. Определено предлагам на Уважаемото Научно Жури тя да му бъде присъдена , за което и аз ще гласувам..

София, 08. 06. 2015 г.

Подпис: /п/

/ проф. д-р д-тн Марин Ненчев/

ВЯРНО С ОРИГИНАЛА

