



## РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Димитър Кирилов Теодосиев от Институт за космически изследвания и технологии при БАН

За дисертационен труд за придобиване на научната степен "доктор на науките" на тема "Израстване и изследване на тънки слоеве за приложение в микроелектрониката и космическото приборостроене", в област на висше образование 4. Природни науки, професионално направление 4.1. "Физически науки (Структура, механични и термични свойства на кондензираната материя")

Доц. д-р Корнели Григориев Григоров

### I. Данни за кандидата

Доц. д-р Корнели Григориев Григоров е роден на 24.11.1960 г. През 1984 г. завършва МГУ – София, специалност "физика и геофизика". През 1990 завършва редовна аспирантура в Института по Микро и Оптоелектроника на Варшавската Политехника със специалност „физика на полупроводниците“. Темата на докторската му дисертация е „Радиационни ефекти върху параметрите на MOS структури“. Последователно работи като главен асистент, а от 2003 г. като доцент в Институт по електроника на БАН. От края на 2012 г. с решение на научните съвети на ИЕ-БАН и ИКИТ-БАН се прехвърля на работа като "доцент" в секция "Космическо материалознание" на ИКИТ-БАН. За развитието и изграждането на доц. д-р Корнели Григоров, като водещ учен със собствен профил и принос в науката, определяща роля според мен са изиграли реализираните специализации и възможности за научна работа във водещи световни научни центрове, като Орсе - Париж-юг, Университета в Намюр, Белгия, Университета Лавал в Канада, Научно-изследователския център Розендорф в Германия, Лабораторията по Ниски Температури и Силни Магнитни полета във Вроцлав, Европейския Синхротронен център в Гренобъл и Института по Аeronавтика в Бразилия. В тези центрове, както и в БАН, доц. д-р К. Григоров е имал възможност да усвои и усъвършенства работата си с най-съвременните аналитични и експериментални техники и апаратура, в областите на електронната спектроскопия, спектрометрията, методите за отлагане и характеризиране на тънки слоеве със специфични свойства, йонната имплантация, трибологията, нанотехнологиите и други.

### II. Дисертационен труд

Дисертационният труд за придобиване на научната степен "доктор на науките" на тема "Израстване и изследване на тънки слоеве за приложение в микроелектрониката и космическото приборостроене", е оформлен съгласно изискванията на ЗРАС и Правилника за неговото приложение. Дисертационният труд е с обем от 165 страници, като съдържа 72 фигури, 11 таблици, 30 формули и са цитирани 54 литературни източници. Представеният за рецензиране дисертационен труд е структуриран в три основни глави, като в него са включени 29 научни публикации на автора, различни от тези в докторската му дисертация и конкурса за "доцент".

**Първата глава** „Концентрационни профили и отложена енергия при израстване на тънки слоеве чрез йонно-асистирано физическо парно отлагане“ е посветена на специфичните проблеми и технологии, 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  $\mu\text{m}$ . В тази глава на дисертацията е предложен и развит оригинален физически модел, даващ възможност с голяма прецизност да се пресметне нужното количество енергия, симултантно отложена заедно с динамично израствания тънък многокомпонентен слой. Целта е оптималното му уплътняване и създаване на фази с избрана стехиометрия.

**Втората глава** озаглавена „Физически методи за оценка и изследване на тънки слоеве“ е посветена на изследване на структури от високо температурна свръхпроводяща керамика. Тази глава съдържа две под части, съдържащи резултати и оценки от прилагането на спектрометрични и спектроскопски методи, за разрешаването на задачи свързани с кристалната им ориентация, зависимостта на фазовия състав, от температурата, от кислородното съдържание, от 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** - „Тънки слоеве за специфични приложения“ е структурирана в три части, разглеждащи: отлагане и изследване на висококачествени тънки слоеве от алуминиев нитрид ( $\text{AlN}$ ), ниско температурно сухо езване на кристални и аморфни тънки слоеве при ниски налягания и оптически и морфологии свойства на тънки слоеве от титанов двуокис. Последователно са разгледани и дискутирани въпроси, свързани с методите на отлагане и изследване на монокристални слоеве от свръхтвърди нитриди, като също е разгледана система за сухо плазмено езване при ниски налягания на аморфни и кристални слоеве, с цел приложение в аeronautиката и са разгледани и оценени методите и възможностите за получаване на оптически покрития за приложението им във фотокатализата, соларните фотоклетки и други специфични приложения.

### III. Приноси

Най-общо приносите на дисертацията са както научни, така и приложни в областта на израстването и моделирането на тънки слоеве за специфични приложения. По тази логика не могат точно да се разделят фундаменталните приноси от приложните. Без да анализирам подробно всички научни и научно-приложни приноси, ще се спра по-подробно само на някои от тях, като за мен най-точната оценка за всички приноси на представения дисетационен труд, си остават многообразните цитирания в най-renomирани международни списания в тази научна област:

- Разработен е аналитичен модел, описващ разпределението в дълбочина на отложената енергия на атом от израствания слой чрез йонно-

асистирано физическо парно отлагане. Определена е ширината на активната зона, в която имат място процесите на преразпределение и групиране на атомите, формиращи компаунд с максимална плътност. На базата на сравнение на резултатите получени чрез прилагане на аналитичния модел с компютърна симулация, за случай на израстване на хексагонален бор-нитрид, е доказано много доброто съгласие между двата подхода. Моделът дава възможност за получаване на филми с максимална плътност при стайни температури именно чрез количествена оценка на оптималната плътност на йонния поток. Освен неговата относителна простота за приложение, той е и много точен като успешно може да се сравни с динамичния колизионен алгоритъм TRIDYN. Резултатите са публикувани в две работи - Appl. Phys. A 58, 619-622 (1994) и Appl. Phys. A 63, 399-401 (1996).

- Слоеве от нанесена високотемпературна керамика са изследвани с оригинални и нестандартни методи, неизползвани в световната литература. Такъв е метода на Ръдърфордовото обратно разсеяване с чиято помощ е определена дебелината на интерфейсната зона между подложката и свръхпроводящото вещество възлизаша на около 20 nm. Става ясно също колко са важни тези резултати, когато става дума за дефиниране на минималните дебелини които могат да поддържат свръхпроводящия слой в свръхпроводящо състояние.

- С помощта на синхротронна радиация в реално време са проследени фазовите трансформации на структурата, което по същество определя температурните граници, в които разглежданата свръхпроводяща керамика се формира. Регистрирани са и съпътстващите фази в хода на формирането на тънките слоеве. Като допълнители приноси ще отбележа и отчитането на кристалографската ориентация и степента на кристалинност, в зависимост от концентрацията на кислородното съдържание, за тънки свръхпроводящи слоеве от  $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ , нанесени върху подложки от  $SrTiO_3$ . Резултатите от тези изследвания са публикувани в самостоятелна работа в Brazilian Journal on Vacuum Application 25, 1, 31-35, 2006 и Vacuum 69 (2003).

- Като съществен принос приемам израстването на свръхтвърди тънки слоеве от алуминиев нитрид, като това израстване е съпровождано с добре дефинирани априори експериментални условия. Според мен резултатите свързани с тази глава са както фундаментални, т.е. установявани са конкретни газови смеси, геометрия на нанасяне, температура и метод за получаване на ориентирани, квази монокристални тънки слоеве, така и приложни, свързани с получените нови оригинални резултати от изследванията на алуминивият нитрид с методика, разкриваща морфологията, химическият състав, ориентацията и твърдостта на слоевете. Например, ще отбележа като съществен принос намирането на линейна зависимост на фазовия състав от температурата на субстрата, при азотна атмосфера и параболична зависимост, при атмосфера на смес от аргон и азот. Параболичната зависимост е значително отместена към по-високите стойности на процентно съдържание на фазата AlN и достига до 100% при сравнително ниски температури от около 300°C.

- Конструирана е оригинална специализирана вакуумна камера, в която с използването на кух катод и външно магнитно поле са симулирани условията на корозия, такава каквито съществуват в йоносферата. Ниската стойност на скоростта на корозия от 1.9 nm/min, при структури (DLC/AlN/Si), дава нови

възможности и перспективи за разработване на защитни покрития с приложения в космическите технологии.

- Филмите от чист  $TiO_2$  и TiON са изучени чрез Ръдърфордово обратно Разсейване (RBS), Рентгенова дифракция под малък ъгъл (GIXRD), Атомно-силова Микроскопия (AFM), ъгъл на контакта и Оптическа спектроскопия (OS). Установено е, че дотирането с азот на филмите от титанов диоксид драматично намалява работата на адхезия и съответната повърхностна енергия на слоевете. За същите експериментално е определена ширината на забранената зона посредством оптически абсорпционни техники и тези резултати са съпоставени със състава на филмите, тяхната кристална структура, размер и разпределение на зърната, повърхностна грапавост и повърхностна енергия.

- Като съществен резултат също считам контролираното намаляване на ширината на оптическата забранена зона при дотиране с азот от 2.76 eV на 2.30 eV, което съответно увеличава 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 ефективност. Тези резултати намират място в статия в Surface Science 605, 2011, 775-782, която макар и нова е с 16 цитирания някои от които се отнасят към нея като референтен материал в областта.

- Проведен е самостоятелен комплекс от експериментални изследвания върху корозионната устойчивост на съединения от алуминиев нитрид и диамантно подобен въглерод с цел приложението им в откритото пространство и по-специално при взаимодействие с ионосферата. В тази връзка е конструирана вакуумна постановка в която се симулират съответните условия с контролиран плазмен разряд. Намерени са оригинални резултати по отношение на корозионната устойчивост на двата материала които са с известни физико-химични и структурни свойства. Комбинирането им в специфичен ред резултира в ефективно и дълготрайно защитно покритие. Резултатите 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 Vacuo, V. 26, No 3. 131-133, (2007).

Резултатите от дисертационния труд са публикувани в двадесет и девет статии и доклади, от които осемнадесет в списания с импакт фактор и единадесет в други реферирани международни научни списания . От тях доц. д-р Корнели Григоров е първи автор в десет работи, а в останалите дванадесет има водеща роля за получени резултати от проведените изследвания, именно в областта на дисертацията. Работите върху които е базирана дисертацията на доц. д-р Корнели Григоров са цитирани в 81 публикации в “peer review” списания, чийто общ импакт фактор 55 и над 380 цитати.

#### IV. Лични впечатления от кандидата

Познавам работата на доц. д-р К. Григоров по-отблизо от преди четири години. В момента работим в една секция “Космическо материалознание” на ИКИТ-БАН. Освен изключително задълбочените си познания в областта на физиката и нанотехнологиите, доц. д-р К. Григоров се утвърди като водещ изследовател, с качества на лидер при реализиране на научни проекти и задачи от плана на института. Генератор е на нови идеи и проекти, в

създаването на работещи колективи с привличането на водещи учени от БАН, наши университети и чуждестранни водещи научни центрове в Полша, Германия, Канада, Белгия, Франция, Бразилия. В потвърждение на казаното мога да посоча една малка част от всички негови научни дейности, които обаче говорят достатъчно сами по себе си, а именно: участието му в 17 успешно изпълнени международни проекти като ръководител и член на колективите, гост преподавател с над 140 часа лекции в чуждестранни университети, ръководство на 4-ма успешно защитили студенти магистърска степен и 4-ма докторанти.

## V. Недостатъци в дисертационния труд

Нямам забележки по същество към представения за рецензиране дисертационен труд. Наличиета на незначителе брой технически грешки в оформлението на дисертационни труд, ни най-малко не влияят на неговите качества.

## VI. Общи изводи

Представеният труд е резултат от продължителна, целенасочена и успешна работа на кандидата в областта на физиката, микроелектрониката, плазмените процеси с приложен характер, както и съвременните технологии за фотокатализата и фотоволтаиката. Особено характерна за доц. д-р К. Григоров са качествата му на зъдълбочен и многостранен учен. Работи в едно направление, но засяга различни мултидисциплинарни области на физиката. Разработил е физически модели за израстване на тънки слоеве с високи качества, като са използвани комбинации от съвременни аналитични методи, които съдействат за решаване на поставените задачи, нямащи тривиален характер. Изследваните свръхпроводящи слоеве с най-съвременни методи и направените заключения и резултати имат не само очертан фундаментален характер, но и притежават реални приложни възможности. Покритията от свръхтвърди компаунди, имат огромен и неоценим потенциал за приложение в напредналите технологии и авиационната техника и космическите изследвания. При създадената система за сухо ецване при ниски налягания са направени важни заключения за приложенията на тези материали в условия на работа в открития космос. Резултатите са представени на високо международно ниво и са получили сериозен положителен отзив във световната научна литература.

Представеният дисертационен труд "Израстване и изследване на тънки слоеве за приложение в микроелектрониката и космическото приборостроене", за придобиване на научна степен "доктор на науките" съдържа теоретични обобщения и решения на големи научни или научно-приложни проблеми, които съответстват на съвременните постижения и представляват значителен и оригинален принос в науката.

## VII. Заключение

На основание на изложеното до тук, давам положителна оценка на дисертационния труд на тема "Израстване и изследване на тънки слоеве за приложение в микроелектрониката и космическото приборостроене", и препоръчвам на доц. д-р Корнели Григориев Григоров да бъде присъдена научната степен "доктор на физическите науки" в област на висше

образование 4. Природни науки, професионално направление 4.1. "Физически науки.

15 юни 2015 год.

Изготвил рецензията:

/проф. д-р. Д. Теодосиев/

