

## РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за получаване на научната степен “доктор на науките”.  
Професионално направление 4.1. „Физически науки”.

Автор на дисертационния труд: доцент д-р Стоян Христов Русев, Физически факултет на Софийски Университет „Св. Кл. Охридски”, катедра Физика на твърдото тяло и микроелектроника.

Тема на дисертационния труд: Елипсометрия-апаратура, обратна задача и някои приложения.

Рецензент: проф. дфн Минко Първанов Петров, Институт по Физика на Твърдото Тяло, БАН.

- Доц. д-р Стоян Русев е завършил висшето си образование, специалност Физика на твърдото тяло, във Физическия факултет на СУ “Св. Кл. Охридски” през 1983г. Защитил е дисертация за образователната и научна степен “доктор” на тема “Многоъглова спектроскопична фотометрична елипсометрия-апаратура и приложение” през 1991г. Научните му интереси, наред с тези по придобитата специализация по физика на твърдото тяло, се простират в по-широка научна област, обхващаща още по-тесни специализации в съвременни и перспективни научни области, като фотоника, нано и биофизика, микроскопия и не на последно място електроника и автоматизация на експеримента. Очевидно е, че доц. д-р Русев притежава много добра теоретична подготовка, както и прецизни технологични и експериментални умения, които определят високата прецизност на изградената от него елипсометрична апаратура и уникалността на дисертационния труд. Доц. Русев непрестанно усъвършенства експерименталната установка и свързаните с нея технологии в лабораториите, които ръководи-“Елипсометрия” и “Технология на материалите” към катедрата по “Физика на твърдото тяло и микроелектроника” на Физическия факултет.

- *Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем.*

Елипсометрията е една от най-ефективните и уникални оптични техники в съвременната фотоника. Поради високата ѝ чувствителност към промените в оптичния отзвук на електромагнитното лъчение, при взаимодействието му с изследвания материал, тя дава широки възможности за охарактеризиране на редица материални свойства и е мощен метод за контрол на физичните процеси в реално време. Едно съществено предимство на елипсометрията е, че се измерва отношението на интензитетите на пробния и измервания оптични сигнали, което осигурява по-голяма информативност и определя елипсометричния метод като саморефериращ се. Чрез прецизни елипсометрични експерименти се решава и един съществен проблем, измервания при нестабилна течна повърхност. Наред с убедителните си предимства елипсометрията е деликатна техника, тъй като тя не е директен измервателен метод и се нуждае от физично моделиране. Това е една специфична физико-математична задача, която за по-сложните моделни системи, в които аналитичните решения са ограничени и трябва да се прилага оптимизиране на съществуващи числени методи или адекватно полиномиално решение, изисква и адекватна физико-математична подготовка, каквато доц. Русев притежава и показва при представяне на изследванията във всичките 7 глави на дисертационния труд. Доц. Русев има значителен принос за актуалността на съвременната елипсометрия. Неговите трудове са известни на специализираната в това направление световна научна общност.

- *Д-р Русев познава задълбочено състоянието на проблема.*

Тази задълбоченост е резултат от добрата му подготовка, както по проблемите на физиката на кондензираната материя, така и по проблемите на съвременната микро и нанофотоника. Освен от изложението на дисертационния труд, високата информираност на доц. Русев, по съвременното състояние на поставения за решаване проблем, се вижда и от цитираната литература, състояща се от 297 цитата, в които преобладават цитирания от последните няколко години. От начина, по който се въвежда читателя на дисертационния труд в поставените проблеми и тяхното решаване, ясно се разграничават новите моменти, постигнати от доц. Русев. в областта на елипсометрията.

В продължение на две десетилетия доц. Русев непрестанно модернизира експерименталната установка. Той обединява нулевата и фотометричната елипсометрия и осъществява пълното автоматизиране и оптимизиране на тази система, съгласно спецификата на изследваните материали. Паралелно с техническото усъвършенстване на апаратурата доц. Русев развива и адекватна теория с цел прецизно и бързо интерпретиране на резултатите. Разработените от него методи на оценяване на материалните константи и най-вече полиномиалното решение на обратната елипсометрична задача за тънки еднослойни и многослойни структури е от фундаментално значение за елипсометрията.

- *За достоверността, съвременното ниво и адекватното усъвършенстване* на експерименталната техника, използвана при изработването на дисертационния труд, може да се съди от високата експериментална и теоретична квалификация на д-р Русев. Това се потвърждава от анализите и подходите при поставяне и решаване на проблемите. В такъв дух е написан дисертационният труд в обем от 7 глави на 264 страници. Представени са 117 фигури и 14 таблици.

- *Обобщеният принос* на дисертационния труд на д-р Русев се изразява в експериментален и теоретичен анализ и съответно оптимизиране на механизма на поляризационно преобразуване и детектиране на светлината, заложен в принципа на действие на оптичната техника елипсометрия. Усъвършенствани са оптичните компоненти контролиращи този механизъм и е постигната висока точност на пресмятане на оптични параметри и дебелинни характеристики на широк кръг материали. Особено внимание е отделено на повишаване на скоростта на натрупване и на точността на измерване на суровите елипсометрични данни. Получени са с голяма точност характеристиките на оптичните системи предложени за стандартизация.

- Дисертационният труд на д-р Русев може да се раздели, както е показано и от него, на 3 части и увод. *Научните приноси застъпени в отделните глави*, могат да се представят накратко както следва:

*В първа глава* е направено общо описание на елипсометричния метод, чиято основна цел е измерване на изменението на поляризационното състояние след взаимодействието с изследваната система. В тази глава е акцентирано върху специфичността и предимствата на елипсометрията и е показано, че съвременните елипсометри са оптимизирани за прецизни и бързи измервания чрез подходящо съвместяване на източници на лъчение, оптични елементи, детектори, цифрова електроника и съответен софтуер. В нея доц. Русев достъпно представя физическия и математическия аспекти на елипсометрията, с които се постига анализа на оптичния сигнал и се реализира връзката между измерените и теоретични елипсометрични параметри. Представени са формализмите за описание на поляризационното състояние и неговото изменение. Анализирани са възможните, съгласно особеността на изследваната система, аналитични, числени или полиномиални решения на обратната елипсометрична задача. Мотивирано е предимството на съвместяването на

конвенционалния нулев тип с фотометричния елипсометър. Тази еспериментална конфигурация компенсира недостатъците и съгласува предимствата на двете елипсометрични апаратури. Доц. Русев е в основата на реализацията и усъвършенстването на този комбиниран елипсометър.

*Втора глава* е тясно свързана с първа глава и продължава описанието на елипсометрична система състояща се от нулев елипсометър с прикачен към него модул с въртящ се анализатор и възможност за превключване между нулев и фотометричен режим. Такива елипсометри са налични във Физическия и Химически факултети на СУ "Св.Кл. Охридски". Разработена е теория на обработка на сигнала и е показано, че тя е с особено значение за измерване при тънки течни слоеве-течност-газ или течност-течност. Тази апаратура осигурява възможност за работа и в спектрален режим, като се запазва възможността за работа с лазерен източник с една дължина на вълната. Автоматизацията на експеримента е обезпечена от поредица иновативни процедури изискващи включване в установката на адекватни на поставените цели електронни компоненти и програмно осигуряване. Показано, е, че заедно с елипсометричните ъгли, може в реално време да се определя, без да се използва нулевия хармоник, фазово отместване на въртящия се анализатор и не е необходима калибровка при превключването между двата елипсометрични режима. От особено значение за ускоряване на първоначалната обработка на суровите елипсометрични данни и бързодействие на фотометричните елипсометри е предложено от доц. Русев алгоритъм за Фурие преобразуване на Делта компресирани данни без да се налага декомпресията им.

За оценка на прецизността на елипсометричната апаратура в *трета глава*, е разгледана възможността за създаване на елипсометричен еталон чрез комбинации от добре дефинирани материали и оптични слоисти системи, в това число и многослойна-едномерно-периодична структура, притежаваща идеално отражение. За характеризирание на елипсометричните стандарти е анализирано и условието за независимост на елипсометричния ъгъл и ъгъла на падане. Получени са оптимален ъгъл на падане и полезен работен интервал. Детайлно са анализирани работния интервал и елипсометричните ъгли, като функция на ъглите на падане за голям брой материали. Параметрите на предлагани еталони за серия материали, предимно метали с комплексен показател на пречупване, пресметнати за двуфазен модел, са събрани в таблица. Посочени са и подходящи за елипсометрични еталони и структури от трифазни системи в различни комбинации-метален слой върху диелектрична подложка, диелектричен слой върху диелектрична подложка, както и диелектричен слой върху непоглъщаща подложка. Акцентирано е върху  $\text{SiO}_2$ - $\text{TiO}_2$  периодична структура, притежаваща идеално отражение при оптимален елипсометричен ъгъл  $45^\circ$ , за работни ъгли на падане от  $0-90^\circ$ .

*Четвърта и пета глава* представят второто направление на дисертационния труд-намиране на нови подходи при решаване на обратната елипсометрична задача. Този проблем е фундаментален и при създаване на адекватни моделни структури изисква значителен опит в теоретичния анализ. В дисертацията са анализирани в детайли решения на обратната елипсометрична задача и съгласно оптичната структура са показани възможните такива между аналитични, числени и полиномиални, като се акцентира върху ограниченията на числения или минимизационен подходи, в случаите на силно нелинейни и нееднозначни обратни задачи. Значим принос на дисертационния труд е анализа на полиномиалните решения, чрез полиноми от по-висок порядък от четвърти и най-вече от пети. Особено внимание е отделено на математичната процедура за редуциране на повисокостепенни полиноми до такъв от пета степен. Направено е сравнение на

полиномиалния подход с други методи специално за популярната система  $\text{SiO}_2/\text{Si}$  и е показано неговото предимство, както по отношение на бързодействие, така и по отношение на точност. В *Пета глава* е направен анализ на параметрите на система прозрачен слой-подложка чрез Фурие коефициентите на елипсометричната функция. Мотивирана е необходимостта от този подход и предимството от използването на дебелината, като външен параметър при елипсометричните измервания. Чрез подходящ математичен анализ е показано, че нелинейната обратна елипсометрична задача може да се сведе до първите три коефициента на Фурие, представящи елипсометричното отношение като функция на дебелината при фиксиран ъгъл на падане. Показано е основното предимство на този подход, че ако необходимите три Френелови коефициента са определени експериментално, то всички параметри на слоя и подсистемата могат да се определят аналитично. Едно приложение на този резултат д-р Русев е намерил при измерване на интензитета, като функция на разстоянието между две оптични системи. На базата на измерване на интензитета като функция на дебелината са предложени саморефериращ се метод за определяне на коефициента на отражение при нормално падане, както и поотделно определяне на елипсометричния ъгъл  $\Delta$  и модулите на обобщените Френелови коефициенти.

*Третото направление* на дисертационния труд засяга приложения на елипсометрията. Това направление, включващо *шеста и седма глава*, възниква по един много естествен начин, като следствие от задълбочените теоретични и експериментални изследвания на доц. Русев, водещи до повишаване на прецизността, бързодействието на елипсометрията и ефективността на кинетиката на растеж на слоевете. Те са със значителен потенциал за директно индустриално приложение, което рядко се постига при много от известните оптични и структурни изследвания. *Шеста глава* е посветена на приложения в твърдотелни структури. Изследван е процеса на сулфидизация на сребърна повърхности в присъствие на сероводород. Елипсометричното проследяване на процеса на сулфидизацията е от значение за екологичните високочувствителни сензори на химически съединения и в частност на сероводорода, чиято концентрация в атмосферата нараства. Изследвани са измененията на елипсометричните ъгли по време на растежа на слоя при различни концентрации на сероводорода и промяна на температурата на подложката. Предложен и адекватен модел на растежна на сулфидния слой. Показано е, че сензорната чувствителност може да се повиши ако се използват сребърни наноструктури със силно развита повърхност. Възможностите на елипсометрията да изследва кинетиката на формиране на слой са показани и за слоеве формирани по метода на цетрофугирането, широко разпространен технологичен метод (spin coating) за формиране на хомогенни нано и микрослоеви. Чрез елипсометрични измервания е изследван процеса на изтъняване и хомогенизиране на слоя-промяна на дебелината на слой в реално време. Изследвани са нанокompозити, съставени от диспергирани златни частици в диелектрични матрици (силициев двуокис или двуалуминиев триокис). Определени са, както дебелините на слоевете, така и процентното съдържание на диспергираните наноклъстери. Чрез спектроскопична елипсометрия са изследвани термично отгreti танталови слоеве, които в съчетание с популярния полупроводник галиев арсенид са подходящи за Шотки фотодиоди. Разнообразните приложения на елипсометрията в твърди структури обхваща и един съществен в полимерната технология материал-йонно имплантирания лолиметилметакрилат (PMMA), при който като резултат от йонната имплантация лесно се варира комплексния показател на пречупване в приповърхностната му област. Този процес позволява да се формира профила на комплексния показател на пречупване в дълбочина и е със значителен практически интерес. В *седма глава* доц.

Русев представя специфичните трудности при измервания на течна повърхност на свръх тънки слоеве-задача с подчертан физикохимичен, биологичен и дори медицински уклон, с която той се справя успешно. За приложимостта на елипсометрията при такава комплексна среда е предложено специално прецизиране на измерванията на елипсометричния ъгъл и ъгъла на падане. Отстранена е корелацията между показателя на пречупване и дебелината на слоя. За измерванията е използван прецизен нулев елипсометър, специализиран за работа върху течна повърхност, който е със значително стабилизирана, по отношение на вибрации, конструкция. Това е позволило на доц. Русев да проведе елипсометрично изследване на редица монослоевете с различна природа, като монослой на архидна киселина върху водна повърхност и монослоевете от хидрофобен пептид на интерфейса вода- въздух. Показано е интересно приложение на елипсометрията в структурен аспект, при анализа на формиране на стабилен Ленгмюров слой върху водна повърхност. Намерено е нарушение на обичайната, за стабилност на монослоя, хидрофилна-хидрофобна конфигурация. В съчетание с други оптични и структурни методи доц. Русев по убедителен елипсометричен път предлага и доказва модел на хидрофобна-хидрофобна структура, формираща стабилен слой в значителен интервал от време. Направено е и детайлно сравнение, включително на дебелината на слоя и показателя на пречупване, с традиционния Ленгмюров монослой. Това е един уникален резултат със значимост за съвременната нано-физика и нанотехнология. Значително място в тази глава е отделено за изследване чрез елипсометрични измервания на кинетиката на адсорбцията на фосфопротеина  $\beta$ -казеин при различни интерфейси, както и на монослоевете от глобуларни протеини на интерфейса вода/въздух. Тези изследвания са тясно свързани с нуждите на хранителната промишленост в аспекта запазване и качество на храните. Анализът на кинетиката на адсорбция на глобуларен протеин е показал, че във всеки момент до постигане на стабилен плътен монослой се удовлетворява еднопараметричното уравнение на състоянието, известно като уравнение на Волмер, което е двумерен аналог на уравнението на състоянието на ван дер Ваалс без взаимодействие. Елипсометричният метод е приложен и за изследване на важни компоненти в много промишлени продукти, като перилни препарати, различни фармацевтични продукти и др. атипенители и е анализиран процесът на изтощаване на антипенителя.

- Научните и научно-приложни приноси на дисертационния труд могат да се охарактеризират, *като обогатяване на съществуващите знания.*
- Дисертационният труд е преди всичко *лично дело* на доц. д-р Русев. В 11 от публикациите той е на първо място, а работа 15 е самостоятелна. Макар публикациите да са с двама или повече съавтори, то в тях се откроява основната идея заложена в дисертационния труд. Учебната дейност на д-р Русев е значителна. Това отразява и неговия широк физичен профил. Водил е и Лекции по Практическа физика, Физична електроника, Твърдотелна електроника, Физика на дискретните полупроводникови прибори, Елипсометрия, Информационни технологии, Програмиране и изчислителна физика, Съвременни ЕМ материали и електронни устройства. Ръководил е над 30 дипломни работи, един защитил докторант, един с право на защита и един в начален етап. Дейността на доц. Русев в комисията за националната олимпиада по физика, е въжна за подготовката на добри бъдещи физици. Бил е ръководител на 5 договора на ФНИ СУ и на 2 на ФНИ МОН. Участвал е в над 11 национални и над 5 международни договора. Всичко това характеризира д-р Русев, като водещ учен.

- *Публикациите по дисертационния труд* са 30 от които 21 в списания с импакт фактор. Те са публикувани в специализирани списания, като Journal of the Optical Society of America A: Optics and image Science, and Vision-5, Langmuir-3, Review of scientific Instruments, Journal of Physics. Condensed Matter, Physica status solidi (c) , Vacuum по 2, Journal of the American Chemical Society, Colloids and surfaces B: Biointerfaces, Applied Optics, Sensors and Actuators A. Physical, Sensors and Actuators B. Chemical по 1. Общият импакт фактор на тези публикации е 55.541, като между тях се отличават тези като Journal of the American Chemical Society, Langmuir, Colloids and surfaces B: Biointerfaces, Sensors and Actuators B. Chemical., със значителен импакт фактор съответно 11.444, 4.384, 4282, 3.840. Две от публикациите са в национални списания и 7 са доклади на конференции отпечатани в пълен текст. От тези публикации няма такава включена в дисертационния труд за образователната и научна степен “доктор”.

- Научните публикации включени в дисертацията са *цитирани от други автори* (независими цитата), като 15 от работите включени в дисертационния труд са цитирани 168 пъти. Работи 11 и 12 са цитирани по 45 и 39 пъти, а 10 и 21 по 17 пъти.

- *Критични бележки* към изпълнението на дисертационния труд нямам. Има фигури, в които надписите трудно се четат. Таблица 3-1 на стр.221 следва да е Таблица 7-4. Поради важността на ефекта, предлагам допълнително прецизиране на нетрадиционния Ленгмюров монослой. Формира ли се наклон, спрямо нормалата на водната повърхност, на PDA-UR молекулите в модела Фиг.7-9. И ако да, случайна ли е големината му и как тя се отразява върху стабилността и дебелината на слоя. стр.219. Каква е природата на междумолекулярните връзки при формирането на агрегатите при декомпресия. Може ли да се пренася PDA-UR монослой от една на друга повърхност. *Авторефератът* напълно отразява научните приноси на дисертационния труд.

- **Заключение:** Представеният за рецензиране дисертационен труд на д-р Русев дава оригинални експериментални и теоретични решения на проблеми насочени към усъвършенстване на елипсометрията. Доц Русев е водещ специалист в тази съвременна оптична техника. Дисертационният труд е изпълнен на високо научно ниво и е съобразен с най-съвременните достижения на физиката на кондензираната материя и фотониката. Всичко това ми дава основание убедено да препоръчам на почитаемото Научно жури да присъди на доц. д-р Стоян Христов Русев **научната степен “доктор на науките”**.

19.12.2014г.

Рецензент:/...../

Проф. дфн М. Петров