

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за придобиване на научната степен „доктор“

Професионално направление: 4.1 Физически науки

Докторска програма: „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“

Автор на дисертационния труд: Блага Христова Благоева, ИОМТ-БАН

Научни ръководители: проф. д-р Лиан Неделчев и проф. д-р Димана Назърова

Консултант: проф. дфн Елена Стойкова

Тема на дисертационния труд: „Фотоанизотропни среди за оптичен запис, чувствителни във видимата и ултравиолетовата спектрални области“

Изготвил рецензията: Вера Маринова Господинова, професор, дфн., ИОМТ- БАН
научно жури, определено със заповед на Директора на ИОМТ-БАН №РД-15-790/21.11.2024г

1. Кратки биографични данни за докторанта

Блага Христова Благоева завършва бакалавърска програма, специалност “Медицинска физика” към Физически факултет на СУ „Св. Климент Охридски“ през 2014г, а през 2017г. магистърска програма– “Квантова електроника и лазерна техника” към същия Университет. В ИОМТ-БАН започва работа през 2014г, като през 2018 г. е зачислена в редовна докторантура на тема „Фотоанизотропни среди за оптичен запис, чувствителни във видимата и ултравиолетовата спектрални области“.

От началото на научната си кариера, Блага Благова има лични участия в 16 международни и национални конференции и семинари, където е представила 6 устни и 12 постерни доклада, като общия брой доклади в съавторство е 60.

Блага Благоева е съавтор на полезен модел “Система за подобряване на поляризационни параметри на холографски дифракционен оптичен елемент, представляващ кръговополяризационен светоделител”, съвместно с колеги от ИОМТ-БАН.

Дисертантката е носител на престижните награди “Иван Евстратиев Гешов” за постижения в научно направление “Нанонауки, нови материали и технологии” към Българска академия на науките от 2023 г и на наградата “Изявен млад учен в областта на оптичските материали и технологии” на Института по оптически материали и технологии “Акад. Й. Малиновски”, БАН, също спечелена през 2023г.

Блага Благоева печели и първо място за участие с устен доклад в направление “Нанонауки, нови материали и технологии” на втори интердисциплинарен докторантски форум и първа награда за “Най-добър постер” – VII Национална студентска научна конференция по физика и инженерни технологии.

Член е на експертна група към Националната агенция за оценяване и акредитация (НАОА).

2. Данни за дисертационния труд

Дисертационният труд е посветен на разработването на фотоанизотропни среди (азополимери и азобагрила), чувствителни във видимата и ултравиолетовата спектрални области за поляризационен холографски запис.

Фотоанизотропните среди, обект на изследване в дисертацията, притежават уникалната способност да регистрират поляризационното състояние на светлината и имат огромен потенциал за приложения в поляризационната холография, за направата на дифракционни оптични елементи, за защитни холограми, в устройствата за виртуална и добавена реалност, системите за образна диагностика и много други.

Дисертационният труд се състои от 146 страници и включва: Увод, Цел и Задачи, три раздела, Заключение, Основни приноси, Списък на авторските публикации по дисертацията, Библиография. Изброени са участията в проекти, свързани с темата на дисертацията. Работата съдържа 66 фигури, 12 таблици и 223 цитирани източника.

2.1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем

Целта на дисертационния труд е да се установят оптималните параметри за индуциране на двулъчепречупване и осъществяване на поляризационен холографски запис във фотоанизотропни материали от типа на азополимери и азобагрила, чувствителни във видимата и ултравиолетовата спектрални области.

Предмет на изследвания са органични вещества от различни групи азополимери – четири азополимера с азохромофори в страничната верига (три аморфни и един течно-кристален); четири азобагрила; полиимид на базата на стилбен и две Шифови бази в полимерна матрица.

Несъмнено темата е изключително актуална и интересна, поради съчетаването на два важни аспекта: от една страна е разработването на фотоанизотропни материали, чувствителни в широка спектрална област, следващи изискванията на съвременните технологии за постигане на високи стойности на двулъчепречупването и обратимост на записа (висока стабилност на циклите запис-изтриване). От друга страна е разработването на съвременни оптични елементи и устройства, например поляризационни дифракционни оптични елементи, оптични превключватели и други. В тази насока, способността за образуване на супрамолекулни хирални структури е от изключително значение, като посоката на хиралната структура може да се променя при смяна на знака на елиптичността на въздействащата светлина.

Друго важно свойство на материалите за оптичен запис и поляризационна холография е възможността за многократни цикли на запис и изтриване на информация.

Съчетанието на тези фактори е от изключителна важност за развитието на съвременните оптични технологии, още повече ИОМТ има дългогодишни традиции в тази област.

За постигане на целта, докторантката си е поставила следните задачи:

- Отлагане на тънки хомогенни слоеве с високо оптично качество;

- Определяне на фотоанизотропните параметри на образците и проследяване на параметрите на запис и изтриване на двулъчепречупването Δn ;
- Изследване на спектралната зависимост на Δn индуцирано в азополимер;
- Получаване на оптични елементи и устройства: поляризационни дифракционни оптични елементи и оптичен превключвател;
- Компютърно моделиране на дифракционната ефективност на повърхностни релефни решетки в азополимер.

2.2. Познаване състоянието на проблема и анализ на литературните данни

Литературният обзор обхваща преглед на фотоанизотропните материали и тяхната способност да преминават от изотропно в анизотропно състояние под действието на линейно поляризирана светлина, изразяващо се в промяна на оптичните константи (двулъчепречупване и дихроизъм). Явлението се дължи на обратима транс-цис изомеризация и се свързва с преориентацията на специфични хромофори под въздействието на поляризирана светлина, като има съществена роля в образуването на супрамолекулна хиралност и повърхностно-релефна решетка.

В литературният обзор много подробно са разгледани основите молекулни процеси, под въздействие на поляризирана светлина, в някои органични материали (например азосъединения, стилбени и Шифови бази), в които се индуцират линейно и кръгово двулъчепречупване. Дискутирани са начините за постигане на високи стойности на двулъчепречупването и значението на тези стойности за разработката на холографски оптични елементи.

Като един от предпочитаните материали за работа, подходящо избран от докторантката е азополимерът PAZO, добре изучен материал и наличен в търговската мрежа, позволяващ сравнение на получените свойства с докладвани данни в литературата, а от друга страна лесен за работа и все още откриващ нови възможности за приложения. Азополимерът PAZO осигурява високи стойности на индуцираното двулъчепречупване (дори и в късовълновата област от спектъра), като записът е оптично или термично обратим.

Литературният обзор е написан въз основа на 182 източника (от общо 232 за цялата дисертация), повечето от които са публикувани през последните години. Това показва отличната осведоменост на кандидатката и познаването на проблемите по темата на дисертацията в дълбочина.

2.3. Методи за изследване в отговор на поставените цели и задачи

За постигане на целите, Блага Благоева е използвала различни подходи: от подбор на подходящ метод за отлагане на слоеве с гладка повърхност и високо оптично качество, до анализ на повърхността и подбор на оптични схеми за осъществяване на поляризационен холографски запис и измерване на дифракционна ефективност, време на отклик, време на изтриване и запис на холографски оптични елементи-всички те много добре съчетани и обмислени.

Например, за отлагане на слоевете е използван метод на центрофужното отлагане, като за определяне на дебелините на получените слоеве са използвани различни методи: профилометричен, интерферометричен (на базата на интерференция от тънък слой) и спектрофотометричен.

За изследване на процесите на съхнене на подготвените разтвори е приложен метод на динамичен спекъл анализ, който включва статистическа обработка на корелирани във времето последователности от спекъл изображения (например капка азополимерен разтвор в разтворители вода или метанол, образувани върху повърхността на стъклена подложка). Методът се основава на високата чувствителност на спекъла към микро-промени на топографията и/или на показателя на пречупване на изследвания обект. По този начин е оценена скоростта на съхнене на полимерния разтвор в зависимост от температурата на подложката.

Друг метод е Атомно-силовата микроскопия (AFM), използван за определяне на топографията на повърхността на отложените слоеве, като са определени и параметрите на грапавост. За определяне на механичните свойства (универсална твърдост, твърдост на индентация, модул на еластичност и еластична компонента) е използван метода на сензорното индентирание. Анализирани са и поведението при приплъзване на тестовите материали и е установено еластично-пластичното поведение за всички азополимери.

За оптимизиране на процесите и устойчивостта на холографския запис са изследвани ключови параметри като достигане на максимално висока стойност на Δn , висока стабилност във времето и постигане на възможно най-бърз отклик на средата към напompващото лъчение чрез построяването на различни оптични схеми. Използвани са различни дължини на лазерното лъчение-355 nm, 442 nm, 491 nm, 514 nm и 532 nm, и промяна състоянието на поляризацията.

Представено е и компютърно моделиране при индуциране на повърхностни релефни решетки, записани в азополимер PAZO, при различни пространствени честоти, профил и височина на релефа чрез компютърен софтуер GSolver. Полученият анализ на повърхностните решетки е сравнен с експериментални резултати.

Следва да се отбележи и дългогодишният опит и експертиза на научните ръководители и консултант на докторантката в групата по Холография към ИОМТ-БАН, под чието ръководство Блага Благоева много успешно е реализирала поставените цели, както и много ползотворното сътрудничество с колеги от Химикотехнологичен и металургичен университет ХТМУ, съдействали за синтезирането на азобагрила CAD-Q и CAD-N, предмет на изследване в дисертацията.

2.4. Анализ на получените резултати

Резултатите от изследванията в дисертацията са представени в три глави, като последната е посветена на приложения на изследваните азополимери като оптични превключватели и поляризационни дифракционни елементи. Всяка глава завършва с кратки изводи.

В **Първа глава** са представени основните групи органични материали (азосъединения, стилбени и Шифови бази) и са описани механизмите, по които в тях се индуцира линейно и кръгово двулъчепречупване под въздействие на поляризирана светлина. Дискутиран е начина, по който могат да бъдат образувани супрамолекулни хирални структури и да бъде осъществен поляризационен холографски запис. Направен е анализ на поляризационните холографски решетки, записани в тях.

Специално внимание е отделено на влиянието на образуваните хирални структури върху стойностите на дифракционната ефективност, като са представени и дискутирани основните фактори, свързани с височината на релефа на формираната повърхностната решетка за приложения като оптични превключватели и поляризационни дифракционни елементи.

Втора глава е посветена на получаването и характеризирането на тънки слоеве от избраните за работа в дисертацията органични материали, от които четири азополимера с азокхромофори в страничната верига, четири азобагрила и две Шифови бази в полимерна матрица, както и полиимид на базата на стилбен. Сравнени са различните методи на отлагане на тънки слоеве, като специално внимание е отделено на избора на подходящ разтворител с цел запазване на отлични оптични качества и повърхност на слоя. За някои от материалите е проследен процеса на съхнене на азополимерни разтвори чрез прилагане на метода на динамичен спекъл анализ. Представени са изследвания на повърхностната топография, микроструктура и микромеханични характеристики.

Разгледани са и сравнени фотоанизотропните параметри при облъчване на материалите с линейно поляризирана светлина с дължина на вълната от видимата и ултравиолетовата област от спектъра. Направен е и анализ на фотоанизотропните параметри с цел приложение като оптични елементи. Специално внимание е отделно на изследване възможността за многократен запис и изтриване на фотоиндуцираното двулъчепречупване, съгласно изискването максималната модулация на двулъчепречупването ($\Delta n_{\max}$), времето на отклик (τ) и на изтриване (r) да запазват стойностите си при всеки следващ цикъл

Глава 3 е посветена на холографски запис на поляризационно-селективни оптични елементи и структури. Показано е образуването на супрамолекулни хирални структури, действащи като оптичен превключвател в азополимерите PAZO, P1, P1-2 и P2, и азобагрилата DR1 и DR13. За PAZO и P1-2 е определено и влиянието на интензитета на лазерното лъчение върху процеса на образуване на хирални структури. Изследвана е обратимостта на посоката на хиралните структури чрез промяна на знака на елиптичността на поляризацията на входното лъчение. В детайли е представен процеса на холографски запис на поляризационни решетки в азополимера PAZO, като е предложен метод за подобряване на поляризационните свойства на оптичен елемент, представляващ кръгово поляризационен светоделител. Представено е компютърно моделиране на дифракционната ефективност на повърхностен релеф, записан в PAZO, при различни пространствени честоти, профил и височина на релефа. Показано е образуването на супрамолекулни хирални структури, действащи като оптичен превключвател. Описан е записа на поляризационни холографски решетки в азополимер. Разгледано е влиянието на вида на разтворителя и на дебелината на слоя върху свойствата на оптичен елемент,

представляващ кръгово поляризационен светоделител и е предложен метод за подобряване на поляризационните му свойства.

Представените експериментални резултати и изводи в дисертацията показват, че поставените цели и задачи на дисертационния труд са напълно постигнати.

2.5. Научни и научно-приложни приноси в дисертационния труд

Съгласна съм с така формулираните приноси на дисертационния труд, които имат **научно-приложен характер** и накратко могат да бъдат обобщени както следва:

- **За първи път** е докладвана спектралната зависимост на двулъчепречупването индуцирано в азополимер PAZO, като е установена оптималната дължина на вълната от 442 nm. Установена е и оптималната концентрация на азобагрилото DR1 спрямо PMMA матрицата, при която е постигната по-висока максимална стойност на двулъчепречупването спрямо докладваната досега в литературата. Успешно е индуцирано и двулъчепречупване при 355 nm в полимерите PAZO и PI-St, азобагрилата CAD-Q и CAD-N, както и Шифовите бази SB-S и SB-N. Демонстриран е потенциала на изследваните материали като среди за разработка на поляризационни дифракционни елементи, работещи в широк спектрален диапазон.
- Предложен е **нов, оригинален метод** за подобряване на поляризационните свойства на оптичен елемент, представляващ кръгово поляризационен светоделител, състоящ се в нанасяне върху повърхността на слой PAZO на прозрачен адхезив и поставяне на микроскопско стъкло, като по този начин успешно се потиска процеса на образуване на повърхностен релеф. Кръгово поляризационният светоделител може да се използва при конструирането на спектрален поляризатор. Това постижение определям като **иновативно и оригинално**.
- Установено е влиянието на вида разтворител (вода и метанол) върху оптичното качество на получените PAZO слоеве и върху параметрите на записаните повърхностни релефни решетки. При използване на разтворител метанол е получена повърхностна релефна решетка с височина 528 nm спрямо 625 nm дебелина на слоя. Приложеният динамичен спекъл анализ на процеса на съхнене потвърждава, че слоевете от метанолов разтвор са с много по-добро оптично качество от тези, получени от воден разтвор.
- Успешно са образувани супрамолекулни хирални структури в азополимерите PAZO и P1-2, които могат да се използват като изцяло оптичен превключвател. Експериментално е показано, че посоката на хиралната структура се променя при смяна на знака на елиптичността на въздействащата светлина.

Представените в дисертационния труд резултати са оригинални и достоверни.

3. Преценка на личния принос на докторанта

Познавам Блага Благоева от постъпването и на работа в ИОМТ и съм много впечатлена от нейното професионално израстване.

От личните ми впечатления, смятам, че извършените дейности по дисертацията основно са нейно дело. Познавайки амбициозната работа на колектива, в който Блага Благоева работи и на нейните научни ръководители и консултант, несъмнено резултатите в тази дисертация ще открият нови възможности за приложения на азополимерните материали за разработването на нови, съвременни холографски оптични елементи за следващо поколение поляризационна оптика.

Тук следва да отбележа, че през годините Блага Благоева много активно участва и в различни научни проекти на национално и международно ниво – понастоящем 15 на брой.

Блага Благоева е автор на общо 40 публикации и има забелязани над 52 броя независими цитирания, h-индекс 7. Участвала е в над 40 международни конференции и научни форуми с общо 69 представени поканени доклади, орални презентации и постерни съобщения.

4. Публикации по дисертационния труд

Дисертационният труд е написан на основата на 9 публикации в списания, като *Photochemical and Photobiological Sciences*; *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*; *Thin Solid Films* и др., от които 3 с импакт фактор. Тук трябва да се отбележи, че Блага Благоева е първи автор в пет от приложените към конкурса публикации.

По темата на дисертацията са забелязани 14 цитата, като 5 от тях са на публикацията "Tautomeric influence on the photoinduced birefringence of 4-substituted phthalimide 2-hydroxy Schiff bases in PMMA matrix", в *Photoch. Photobio. Sci* г от 2021, в която Благоева е първи автор и 9 цитата на статията "Optical anisotropy induced at five different wavelengths in azopolymer thin films: Kinetics and spectral dependence" в *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry* от 2019г.

Резултатите по дисертацията са представени и под формата на доклади или постерни съобщения на 14 научни форуми.

Високата публикационна активност на докторантката, както и броят на забелязаните цитати са отличен показател за актуалността на научния проблем и значимостта на резултатите.

5. Оценка на автореферата

Авторефератът е много добре оформен и отговаря на изискванията за обем и съдържание. Отразени са основните дейности, получените резултати и приносите в дисертацията.

6. Критични бележки и въпроси

Нямам критични бележки към дисертационния труд.

Имам следните въпроси и коментари:

- На Стр 41, Фиг. II.6 са представени зависимостите на коефициента на поглъщане на тънки слоеве при различни концентрации на азобагрило DR1 спрямо полимерната матрица РММА. Каква е дебелината на изследваните слоеве и на какво се дължи разходимостта в коефициента на поглъщане от процентното съдържание (например при 500nm)?
- На какво се дължи увеличаването на Δn по време на процеса на релаксация на Р2 (фигура II.26 б, стр 61) след облъчване на 444 nm?
- На Стр 60, Фиг. II.25 са представени зависимостите на Δn за азокполимер PAZO при облъчване с различни дължини на вълната: 355 nm, 442 nm, 491 nm, 514 nm и 532 nm, впоследствие обобщени в Табл. II.6. Какви са съображенията за избора на точно тези стойности за дебелините?
- Поздравявам докторантката и колектива за предложеният метод за нанасяне прозрачен адхезив върху слой PAZO с цел потискане образуването на решетка на повърхностен релеф, която както се вижда от Фиг. III.17 има много значителен принос в дифр ефективност. Има ли други начини да се повиши дифракционната ефективност в $+1^{ви}$ порядък на записаната поляризационна холографска решетка?

7. Мотивирано и ясно формулирано заключение.

Представеният дисертационен труд е оригинален. Приносите в дисертацията са съществени и имат научно-приложен характер. Извършената работа по дисертацията е огромна, направени са много голямо количество експериментии са обобщени и анализирани много резултати.

Постигнати са важни резултати, публикувани в престижни списания като *Photochemical and Photobiological Sciences*; *Journal of Photochemistry & Photobiology A: Chemistry*; *Thin Solid Films* и др (квартили Q1 и Q2) и други. В 5 от посочените статии по дисертацията Блага Благоева е първи автор. Част от резултатите са представени и на научни форуми.

До момента по статиите, включени в дисертацията има забелязани 14 цитата, което доказва актуалността на разработваната тема. Несъмнено приносът на Блага Благоева е значителен.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд и наукометричните данни на Блага Благоева отговарят и дори надвишават националните изисквания за присъждане на ОНС „доктор“ в Закона за развитие на научния състав в Република България, както и изискванията за защита на дисертационен труд в Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОМТ-БАН.

В заключение, заявявам своето съгласие и препоръчвам на уважаваното Научно Жури да присъди образователната и научна степен „доктор“ в професионално направление 4.1 Физически науки, специалност „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“ на Блага Христова Благоева.

08.01.2025 г.

изготвил рецензията:

/проф. дфн Вера Маринова /