

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен „доктор”

Автор на дисертационния труд: Катерина Лазарова

Тема на дисертационния труд: Порьозни едномерни фотонни кристали от метални оксиди и наноразмерни зеолити за сензорни приложения

Рецензент: доц. д-р Анна Диковска

1. Актуалност на разработения в дисертационния труд проблем.

Предимствата на оптични газови сензори се изразяват основно във възможността им да работят при стайна температура, краткото им време за отклик и възстановяване, както и висока им чувствителност към ниски концентрации на газ. Основното превъзходство на оптичните пред традиционните сензори са стабилна и безопасна работа при необичайни или екстремни условия (наличие на електрични или магнитни полета).

Един от прилаганите оптичните методи за детекция на газови компоненти се основава на промяната на показателя на пречупване в тънкослойни структури. Промените на оптичните свойства под въздействието на газ могат да бъдат регистрирани, както чрез промяна в отражението (пропускането) от дадената тънкослойна структура, така и в режим на вълноводно разпространение на светлината в тази структура.

Едномерният фотонен кристал или т. нар. стек на Браг, представлява многослойна система от редуващи се слоеве с нисък и висок показател на пречупване, притежаващи точно определена оптична дебелина, равна на една четвърт от работната дължина на вълната на стека. Поради четвъртвълновата дебелина се наблюдава конструктивна интерференция на многократно отразените от границите на всеки слой вълни и се образува ивица на високо отражение, разположена при работната дължина на вълната. Позицията на ивицата на високо отражение т.е. цветът на стека, са изключително чувствителни към промените на показателя на пречупване и дебелината на изграждащите го слоеве. Това позволява използването на фотонните кристали за детекция на промените в обкръжаващата ги среда, когато те са изработени от чувствителни материали към съответните промени. Детекцията се осъществява като се следи промяната на цвета на сензорния елемент. Това дава възможност за разработване на сензори с оптична детекция, притежаващи елементарен принцип на действие.

Създаването на едномерни фотонни кристали с приложение за оптични сензори не е елементарна задача. Изисква се създаване на порьозна структура за лесно проникване на изследваните газови компоненти, но с добри оптични свойства, за да бъде възможна оптичната детекция. За да бъде възможно използването на стека на Браг като сензорен елемент, той трябва да бъде с висок коефициент на отражение на всички ъгли на падане и типове поляризация т.е. да бъде стек с многопосочно отражение. Едно от условията за създаване на стекове с многопосочно отражение е използването на среди с висок показател на пречупване, по-висок от определена стойност ($n > 2.264$). Т.е. налага се компромис между високия показател на пречупване и порьозността на средата.

Не без значение е използваната технология за създаването на многослойните структури. Основно, усилията са насочени към разработване на лесно приложими, гъвкави, енерго- и времеспестяващи технологии. Предимство е използването на една съща технология за отлагането на различните слоевете.

Основната цел на дисертационния труд е разработване на порьозни едномерни фотонни кристали за приложение в оптичната детекция на пари на летливи вещества. Поставената цел е съвременна и актуална от научно-приложна гледна точка. Основната цел се постига чрез разработването и решаването на конкретни задачи, някои от които са:

- Синтезиране на тънки слоеве от метални оксиди (Nb_2O_5 и V_2O_5) чрез методите зол-гел и центрофужно нанасяне и оптимизиране на технологията за получаване им с

цел възпроизводимо отлагане на среди с висок показател на пречупване, определена дебелина и порьозност; Отлагане на тънки слоеве от наноразмерни зеолити (MEL, Si-MFI, BEA), оксо-зеолитни композити ($\text{SiO}_2\text{:Si-MFI}$) и полиметилметакрилат (PMMA), оптимизиране на условията за създаването им чрез центрофужно нанасяне с цел създаване на среди с нисък показател на пречупване и висок афинитет към органични разтворители (ацетон или хлороформ). Поставените задачи са технологични и са първата основна стъпка към създаването на едномерните фотонни кристали, защото засягат създаването и оптимизирането на градивните елементи на стековете на Браг.

- Компютърно моделиране на порьозни едномерни фотонни кристали от избрани материали и практическото им реализиране за оптична детекция на пари на органични разтворители.
- Разработване и прилагане на техники за подобряване на сензорните свойства на създадените фотонни кристали.

Поставените задачи има научно-приложен характер изсягат възможността за създаването на сензорни елементи с елементарен принцип на действие.

2. Степени на познание на състоянието на проблема.

В обзорната част последователно и изчерпателно е описано състоянието и основните проблеми по тематиката на дисертационния труд. Представена е същността на фотонните кристали и тяхното математическо описание. Вниманието е отделено на методите за създаване на порести многослойни структури. Разгледани са използваните материали за създаване на порести стекове на Браг. Представени са основните подходи за получаване на порьозни стекове: разгледани са стекове, изградени от наночастици, от мезопорести слоеве и стекове, изградени от зеолити. Направеният литературен обзор е изключително подробен и изчерпателен, започва с информация за първите създадени порьозни стекове с техните недостатъци и начините за преодоляването им, и достига до съвременните порьозни стекове, до проблемите и недостатъците, за чието отстраняване се работи днес.

В литературния обзор особено внимание е отделено на използването на порестите стекове на Браг като оптични сензори. Разгледани са конкретни подходи за измерване на сензорните свойства на Браг стековете, регистрирани минимални концентрации; стекове, чувствителни към различни газове и органични разтворители; демонстриран е потенциала за приложение на стекове, изградени от различни материали.

Вниманието е отделено и на използваната технология, използването на зол-гел метода за получаване на структурните блокове на Браг стековете. Детайлно е разгледано получаването на металните оксиди чрез зол-гел метода, Nb_2O_5 и V_2O_5 .

От направеният обзор по естествен начин се достига до поставяне на основните задачи в дисертационния труд.

3. Съответствие на избраната методика на изследване с поставената цел и задачи на дисертационния труд.

В глава 2 от дисертационния труд е разгледано приложението на методите зол-гел и центрофужно нанасяне за отлагане на тънки слоеве. Оптимизирани са методите за нанасяне на Nb_2O_5 и V_2O_5 оксиди и са създадени образци с висок показател на пречупване ($n > 2$) и желана дебелина при сравнително ниски температури на каляване. Приложени са два различни подхода за увеличаване на порьозността на слоевете: чрез използване на органична матрица (Pluronic) и чрез дотиране с нанозеолитни кристали (Si-MFI). По този начин е постигнато подобрене на сензорните свойства на тънките слоеве.

Отложени са тънки слоеве от наноразмерно зеолити (MEL, Si-MFI, BEA) чрез центрофужно нанасяне и е оптимизиран метода за възпроизводимо получаване на слоеве с нисък показател на пречупване. Разработени са нов тип материали с нисък показател на пречупване и подобрени сензорни свойства, наречени оксо-зеолитни композити, състоящи се от матрица SiO_2 с внедрени нанозеолити. Оптимизирани са условията за получаване на тънки слоеве от PMMA с определена дебелина.

Разработен е метод за едновременно определяне на оптичните константи (n и k) и дебелината на тънките слоеве само с измерване на отражението от повърхността им.

Използваният подход за оптимизиране на нанасянето на тънките слоеве, както и анализа на самите образци, напълно съответстват на поставената задача на дисертационния труд.

Теоретично е показано и експериментално е доказано, че при стековете, изградени от Nb_2O_5 и V_2O_5 като слоеве с висок показател на пречупване, и PMMA и нанозеолити като материали с нисък показател на пречупване, се наблюдава квази-многопосочно отражение като ширината на ивицата е в диапазона $0-60^\circ$ и се определя от оптичния контраст.

Демонстрирано е потенциалното приложение на едномерно фотонни кристали за регистриране на пари на ацетон. Създадените стекове са изградени от редуващи се слоеве от $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MEL}$, както и от $\text{Nb}_2\text{O}_3/\text{Si-MFI}$. Установено е нарастване на промяната в пропускането на стековете под въздействието на ацетона с нарастване на броя на слоевете в стека.

Демонстрирано е използването на PMMA и $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{V}_2\text{O}_5$ слоеве за създаването на едномерни фотонни кристали за оптична детекция на пари на хлороформ. Наблюдавана е промяна в цвета на стека при излагане на хлороформ. Чрез компютърно моделиране е установено, че промяната на цвета на стека се дължи на увеличаване на дебелината и показателя на пречупване на PMMA слоя.

Изследването на изменението на оптичните свойства на създадените стекове под въздействие на пари на органични разтворители напълно съответстват на целта на дисертационния труд.

4. Кратка аналитична характеристика на естеството и оценка на достоверността на материала, върху който се градят приносите на дисертационния труд.

Достоверността на получените резултати е потвърдена чрез съпоставяне на теоретичните данни с получените експериментални резултати.

Например, чрез компютърно моделиране е показано, че при стековете, изградени от Nb_2O_5 и V_2O_5 като слоеве с висок показател на пречупване, и PMMA и нанозеолити като материали с нисък показател на пречупване, се наблюдава квази-многопосочно отражение като ширината на ивицата е в диапазона $0-60^\circ$ и зависи от оптичния контраст. Чрез измерване на спектрите на отражение при падане на светлината под ъгъл за двете (p-и s-) поляризации е доказано съществуването на ивицата на квази-многопосочно отражение.

5. Научни и/или научно приложни приноси на дисертационния труд.

Основните резултати, включени в дисертационния труд са систематизирани в четири приноса:

- Демонстрирано е успешното изработване на порьозни четвъртвълнови стекове с многопосочно отражение в широк диапазон от ъгли на падане чрез „мокри методи” и тяхното използване като оптични индикатори за пари на летливи вещества.
- Разработени и характеризирани са нов тип материали, наречени оксо-зеолитни композити, състоящи се от матрица от SiO_2 или Nb_2O_5 с внедрени нанозеолити,

притежаващи показател на пречупване, вариращ в широки граници и подобрени сензорни свойства, спрямо оксидната матрица.

- Демонстрирана е възможността за контролирано отлагане на тънки слоеве от метални оксиди (Nb_2O_5 и V_2O_5) и наноzeолити с висок оптичен контраст, посредством лесни и евтини методи на получаване и при сравнително ниска температура за оксидния слой.
- Показано е успешното използване на фотонен кристал като подложка за чувствителния слой от РММА, при което е получено почти три пъти увеличение на измервания сигнал след излагане на пари на хлороформ в сравнение с този при използване на масивна (в случая силициева подложка), което поставя основа за бъдещи разработки на такъв тип сензори.

Научните приноси на дисертационния труд поставят основата за разработване на оптични сензори на летливи вещества, изградени на базата на едномерни фотонни кристали, с елементарен принцип на действие.

6. Оценка на степента на лично участие на докторанта в приносите.

Като се вземе под внимание анализ на състоянието на изследваните в дисертационния труд проблеми, изложен в обзорната част, обосновката на прилаганите теоретични и експериментални процедури, както и интерпретация на получените данни, представени в главите съдържащи оригинални резултати (глави 2, 3 и 4), докторанта познава добре същността на изследваните проблеми и е получил сериозни познания в областта на технологиите за получаване на тънкослойни покрития, оптичните свойства на веществата и теоретично моделиране на фотонните кристали. Разговорите с докторанта по същността и представените резултати в дисертационния труд оставят добро впечатление за личния му принос.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд.

Резултатите, представени в дисертационния труд са публикувани в 6 списания с IFили SJR: *Bulgarian Chemical Communications* (IF=0.349), *Optics & Laser Technology* (IF=1.647), *Dalton Transactions* (IF=4.197), *Sensors* (IF=2.245), *J. Phys.: Conf. Series* (SJР=0.363), *Optical and Quantum Electronics* (IF=0.987). Резултатите са представени на 17 международни и национални научни форуми и 3 от тях са публикувани в пълен текст в специализирани издания, а именно *Bulg. J. Phys.* и *Nanoscience & Nanotechnology*. Три от публикациите са цитирани общо 10 пъти.

8. **Автореферата** е изготвен съгласно изискванията за изготвянето му. Съдържанието на автореферата съответства на съдържанието на дисертационния труд като отразява адекватно основните резултати и приносите на дисертационния труд.

9. Въпроси:

- Разгледан е ефекта от стареенето на зола върху оптичните свойства и дебелината на слоевете. От гледна точка на практическото приложение, интересно е дали „стареят“ самите слоеве т.е. променят ли се оптичните и сензорните свойства на слоевете във времето?
- Един от използваните методи за увеличаване на дебелината на слоевете е чрез многократно прилагане на процедурата по отлагането им. Зол-гел метода осигурява добра възпроизводимост на отлаганите слоеве. Защо, все пак, се получава зависимост на показателя на пречупване на слоевете от дебелината им?
- Нарастването на броя на слоевете в стека на Браг води до увеличаване на промяната на коефициента на пропускане на стека под въздействие на газа. Има

ли и от какво се определя оптималния брой на слоевете за изграждането на стека?

- Разработените оксо-зеолитните композити ($\text{SiO}_2\text{:Si-MFI}$) проявяват подобрени сензорни свойства в сравнение с чистия оксид. Защо стековете, изградени от Nb_2O_5 и оксо-зеолитни композити не реагират при излагане на пари на ацетон?
- Къде биха могли да намерят потенциално приложение хибридните сензорно елементи?

10. Мнения, препоръки и забележки.

Дисертационният труд е разработен на високо научно ниво и е написан изключително грамотно. Материалът е добре структуриран и надлежно оформен, което позволява лесно да бъде разбран. В края на всяка от авторските глави са систематизирани получените основни резултати, което прави много добро впечатление.

В дисертационният труд, както и в автореферата, се наблюдават пунктуационни грешки, които като цяло не пречат на разбирането на представения материал. Цитирани са статии, които не са описани в списъка на използваната литература (Ref. 138-143).

11. Заключение с ясна положителна или отрицателна оценка на дисертационния труд.

Представеният дисертационен труд има логичен, последователен и завършен вид. Поставените задачи са изпълнени, основната цел на изследванията е постигната. Представените материали по защитата за в съответствие с правилника за условията и реда за придобиване на научните степени и за заемане на академични длъжности в ИОМТ, Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в БАН, както и в съответните с изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за неговото прилагане.

На базата на качеството на представените материали и значимостта на получените резултати, препоръчвам на уважаемото Научно жури да присъди образователната и научна степен „доктор” на Катерина Лазарова.

дата: 21.06.2016г.

Рецензент

