

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд на тема
**„Порьозни едномерни фотонни кристали от метални оксиди и наноразмерни
 зеолити за сензорни приложения“**

представен за получаване на образователната и научната степен „Доктор“
 Тематично направление: 4.2 „Химически науки“
 Специалност: „Физикохимия“

Автор на дисертационния труд: Катерина Емилова Лазарова, ИОМТ, БАН

Рецензент: проф. д-р Снежана Миланова Китова, ИОМТ, БАН

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научно-приложно отношение.

Съвременната индустриализация на обществото поражда все по-нарастваща необходимост от контрол на замърсяването на околната среда, както и в редица сфери на индустрията, селското стопанство и медицината. Това от своя страна обуславя огромния интерес през последните години към разработването на чувствителни, точни и евтини сензори с микро-размери и с възможности за многофункционален контрол. През последните няколко десетилетия значителен научен интерес предизвикват 1D, 2D и 3D фотонните кристали за създаване на сензори с оптична детекция, явяващи се като отлична алтернатива на електронните такива, защото работят при стайна температура, не изискват допълнително захранване и притежават елементарен принцип на детекция. От тях едномерните фотонни кристали са най-добре проучени и описани в литературата поради сравнително по-лесните и достъпни методи за тяхното получаване. Производството на такива структури, използвайки порьозни слоеве, които биха довели до увеличаването на чувствителността на сензорния елемент обаче е все още предизвикателство, и сравнително малко изучено.

Дисертационният труд на Катерина Лазарова обхваща резултатите от обширно и задълбочено изследване на порьозни едномерни фотонни кристали, изградени от тънки слоеве от Nb_2O_5 и V_2O_5 , наноразмерни зеолити и полиметилметакрилат, с цел намирането на ефективни и евтини „мокри“ методи за тяхното възпроизводимост получаване и оптимизирането на техните свойства с оглед на приложението им за оптична детекция на пари на летливи вещества. Считаю, че разработваният в дисертационния труд проблем е несъмнено актуален, както в научен така и в научно-приложен аспект, имайки предвид все по-нарастващата необходимост от създаване на евтини сензори с бърз отговор и възпроизводими характеристики, с потенциални възможности за приложение в екологията, медицината и различни сфери на индустрията.

2. Познава ли дисертанта състоянието на проблема и оценява ли творчески литературния материал?

В дисертационния труд са цитирани общо 137 източника. В литературния обзор (глава 1 от дисертацията) е направен преглед на същността и видовете фотонни кристали, като по-подробно са разгледани едномерни фотонни кристали,

концепциите, подходящите методи и материали за получаване на поръозни многослойни структури.

Литературният обзор е добре структуриран, написан е ясно и показва, че докторантът познава отлично състоянието на проблема. На основата на проведения задълбочен анализ на значителния по обем литературен материал напълно обосновано е мотивирана и поставена целта на дисертационния труд.

3. Избраната методика на изследване може ли да даде отговор на поставената цел и задачи на дисертационния труд?

Избраните подходи, които включват широка гама от съвременни методи и техники, като СЕМ, ТЕМ, спектофотометрично определяне на оптичните константи, оптично моделиране и др. са подбрани целенасочено за постигане на поставените цели и задачи и са в съответствие с съвременните тенденции в развитието на изследванията в областта на фотониката. Като цяло смятам, че използваните в дисертационния труд методики са добре подбрани и прецизирани и успешно спомогнат за решаване на поставените задачи.

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

Дисертационния труд е написан на 157 страници, включващи титулна страница, съдържание, увод, 4 глави, заключение, приноси, списък на публикациите, на които се основава настоящият дисертационен труд и списък на забелязаните цитати. Глави 2-4, които включват описание на експерименталните резултати, завършват с изводи. Резултатите от проведените изследвания са представени с 98 фигури и 3 таблици.

В глава 2 са представени резултатите от значителни по обем експериментални изследвания по получаването и характеризирането на единичните слоеве, изграждащи едномерните фортонни кристали.

Оптимизирани са методите (зол-гел и центрофужно нанасяне) за отлагане на тънки слоеве от Nb_2O_5 и V_2O_5 с контролирани дебелини и висок показател на пречупване ($n > 2$). На базата на едноосцилаторния модел на Wemple-DiDomenico е разработен е метод за едновременно определяне на n , k и d на изследваните тънки слоеве само от измерване на тяхното отражение.

Успешно са приложени два подхода за увеличаване на поръозността на тънките слоеве от Nb_2O_5 и V_2O_5 - използване на органична матрица от триблоков съполимер Pluronic и дотиране с подходящо подбрани наноzeолитни кристали от вида Si-MFI. Свободния обем в поръозните филми е изчислен чрез теорията на ефективната среда на Bruggeman. Установено е, че получените поръозни слоеве имат по-добри сензорни свойства по отношение детекцията на ацетон, в сравнение с слоевете от плътен метален оксид.

Намерени са подходящи условия за възпроизводимо отлагане на тънки слоеве от наноразмерни zeолити чрез метода на центрофужно нанасяне от колоидни разтвори. Изследвани са три типа zeолити (MEL, Si-MFI и BEA), с различна степен на хидрофобност и афинитет към органични разтворители. Чрез теоретични пресмятания и термогравиметричен анализ е показано е, че по-високия показател на пречупване на

тънките слоеве от BEA зеолити се дължи на различния химичен състав, т.е. на наличието на алуминий и на по-високото съдържание на вода в порите. Предложен е метод за определяне на дебелината на филмите от зеолит отложени върху Si-подложки, за визуално определяне на дебелината според цвета на филма.

Разработени и характеризирани са нов тип материали с нисък показател на пречупване (1.44-1.34), т.нар. оксо-зеолитни композити, които представляват матрица от SiO_2 , дотирана със зеолити Si-MFI. Установено е влиянието на количеството на добавеният зеолит върху морфологията и оптичните характеристики на композитния слой.

Глава 3 е посветена на резултатите от теоретичното моделиране на четвъртвълнови стекове на Брак, изградени от изследваните в глава 2 материали. Представени са и резултатите за оптичните и сензорните свойства на получените 3 вида стекове на Брак, съдържащи слоеве от Nb_2O_5 и зеолити MEL и Si-MFI, както и мезопорест Nb_2O_5 и композит $\text{SiO}_2\text{:MFI}$ с брой на слоевете в стека между 2 и 7. В тези стекове слоевете от зеолити служат за детекцията на пари, т.е. те са активния слой, а тънките филми от Nb_2O_5 оксид осигуряват необходимия оптичен контраст.

На базата на резултатите от теоретично моделиране е показано, че при всички стекове, изградени от Nb_2O_5 и V_2O_5 като материали с висок показател на пречупване (n_H) и нанозеолити и PMMA, като материали с нисък показател на пречупване (n_L) се наблюдава квази-многопосочно отражение с различна ширината на ивицата в диапазона от ъгли $0-60^\circ$ в зависимост от оптичния контраст. Показано е, че може да се постигне отместване на ивицата по дължината на вълната чрез изменение на дебелината на слоевете, изграждащи стека. На базата на измерените спектрите на отражение при падане на светлината под ъгъл е потвърдено наличието на тесна ивица на квази-многопосочно отражение в 7 слоен стек от Nb_2O_5 и MEL.

Демонстрирано е потенциално приложение на четвъртвълнови стекове от редуващи се слоеве от $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MEL}$ зеолити и $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si-MFI}$ зеолити за детектиране на пари на ацетон. Установено е, че промяната в пропускането на стековете преди и след излагането на парите нараства с броя на слоевете в стека и с температурата на отгряване на стека.

Установено е влиянието на три различни начина за хидрофобизация на стековете чрез термично третиране при 450°C , силанизирание и използване на по-силно хидрофобни зеолити (Si-MFI) върху селективността на стековете за вода, метанол, етанол и ацетон. Установено е, че след загряване на 450°C се наблюдава два пъти по-голяма реакция спрямо пари на ацетон, в сравнение с пари на вода, докато след силанизирането, стека не променя реакцията си на водни пари, но намалява тази на ацетон. Показано е, че използването на хидрофобен Si-MFI води до повече от 5 пъти по-голяма реакция на пари на ацетон, отколкото на водни пари.

В глава 4 са разгледани сензорните свойства на единичен PMMA сензорен слой отложен върху подложка от фотонен кристал, описани са получаването и характеризираният на фотонни кристали от PMMA/ Nb_2O_5 , PMMA/ V_2O_5 и PMMA/мезоV V_2O_5 .

Демонстрирано е успешното използването на единичен слой от PMMA, с оптимизирана чрез компютърно моделиране дебелина, отложен върху подложка от 7-слоен стек от $\text{mNb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2\text{:Si-MFI}$ за детекция на пари на хлороформ. Установено е 2.6 пъти нарастване на относителна промяна на коефициента на отражение $\Delta R/R$ в сравнение с този на слой от PMMA върху Si-подложка;

Показано е, че слоеве от PMMA и Nb_2O_5 и V_2O_5 могат успешно да се използват като градивни блокове на едномерни фотонни кристали с широка ивица на квази-многопосочно отражение за интервала от ъгли от 0 до 70° .

5. Научни и научно-приложни приноси.

Основните научни и научно-приложни приноси на дисертанта могат да се обобщят като обогатяване на съществуващи факти с нови познания и получаване на нови експериментални резултати с приложения в практиката. Те са добре формулирани и отговарят по същество на постигнатите резултати.

- Демонстрирана е възможността за контролирано отлагане на тънки слоеве от Nb_2O_5 и V_2O_5 и наноzeолити, посредством т.н. мокри методи при сравнително ниска температура. Разработени и характеризирани са нов тип материали, наречени оксо-zeолитни композити, състоящи се от матрица от SiO_2 или Nb_2O_5 с инкорпорирани наноzeолити, притежаващи показател на пречупване, вариращ в широки граници и подобрени сензорни свойства, спрямо оксидната матрица.
- Демонстрирано е успешното изработване на порьозни четвърт-вълнови 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.
- Показано е успешното използване на 7-слоен стек от $\text{mNb}_2\text{O}_5/\text{SiO}_2:\text{Si-MFI}$ като подложка за чувствителния слой от PMMA, при което е получено почти три пъти увеличение на измервания сигнал след излагане на пари на хлороформ в сравнение с този при използване на силициева подложка, което поставя основа за бъдещи разработки на такъв тип сензори.

6. До каква степен приносите в дисертационния труд са личен принос на докторанта?

Приносите в дисертационния труд са в голяма степен заслуга на докторанта, тъй като във всички научни трудове, включени в дисертацията, тя е първи или втори автор. Разбира се, основание за това твърдение е не само мястото на докторантката в авторския колектив на публикуваните трудове, но и моите лични впечатления. Познавам Катерина Лазарова е от постъпването ѝ на работа в Института, свидетел съм на нейното научно израстване и мога да оценя личния ѝ принос.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд.

Списъкът от публикации, върху които е изграден дисертационният труд, включва общо 9 научни труда, 6 от които са статии в научни списания с импакт фактор (ИФ) като Sensors, Dalton Transactions и други, 1 е в списание с импакт ранк (ИР), 3 за в списания без ИФ/ИР. Изнесени са 1 устен и 16 постерни доклада. Отбелязани са общо 10 цитирания в международната литература на публикациите, включени в дисертацията, въпреки краткото изминало време от тяхното публикуване, което е показателно както за актуалността на научната тематика, така и за значимостта на получените резултати от дисертанта.

8. Оценка на автореферата

Авторефератът е написан на 37 страници, илюстриран е със 45 фигури и отразява вярно основните резултати и научни приноси на дисертационния труд.

9. Критични бележки и коментари

Дисертационният труд е написан много добре, на добър български език, четете се лесно, тъй като е добре систематизиран и са направени изводи след всяка глава, така че трудно могат да се направят никакви критични бележки. Все пак съществуват и някои пропуски. Основната ми забележка е по отношение на заключението на дисертационния труд, което е написано в стила на едно подробно резюме. Впечатленията от дисертационния труд биха били още по-добри, ако в заключението кратко и сбито беше акцентирано върху достигнатите основните постижения и перспективите, които те разкриват за бъдеща работа.

Като цяло смятам, че отбелязаните пропуски не влияят съществено на качеството на работата и доброто впечатление, което създава докторантката.

Към докторанката имам следните въпроси:

- 1) Един от подходите, които са използвани в изследването за получаване на слоеве от V_2O_5 с висок коефициент на пречупване е добавяне на ацетон в разтвора по време на синтеза. Как може да се обясни ролята на ацетона в този случай?
- 2) На фиг. 3.10 за определяне на ъгловия диапазон на ивицата за многопосочно отражение е използвана $R_{ang} = (R_p + R_s)/2$ на нива от 60%. Известно е, зависимостта на R_p и R_s от ъгъла на падане е различна, обикновено R_p намалява много по-бързо с увеличаване на ъгъла на падане, така че използването на средната стойност на R_p и R_s не води ли до промяна в отчитането на ивицата за многопосочно отражение.
- 3) За изследване на сензорните свойства на едномерни фотонни кристали от Nb_2O_5 и MEL зеолити е измерена промяната на коефициента на пропускане преди и след излагане на парите на ацетон (фиг.3.11). Изследвана ли е промяната на ивицата на високо отражение на стека преди и след излагане на парите на ацетон?

10. Заключение

В дисертацията е изложено обемно и системно изследване, като са получени оригинални резултати. Те са публикувани в престижни международни списания и са докладвани на международни форуми. Без съмнение приносът на дисертанта в проведените изследвания е значителен. Считам, че представеният ми за рецензиране дисертационен труд по обем, научни приноси и наукометрични данни далеч превишава законовите и препоръчителни изисквания на ЗРАСРБ и правилника за прилагането му, както и приетите в ИОМТ изисквания за присъждане на образователната и научна степен „доктор“. Всичко гореизложено ми позволява да препоръчам на уважаемото жури да гласува положително за присъждане на образователната и научна степен „доктор“ по тематично направление 4.2 „Химически науки“, специалност „Физикохимия“ на Катерина Емилова Лазарова.

23.06.2016 г.

Резензент:

/проф. д-р Снежана Китова/