

СТАНОВИЩЕ

на дисертационния труд, представен за присъждане на образователната и научна степен „Доктор“ - Професионално направление: 4. „Природни науки“,
Научна специалност: 01.05.05. „Физикохимия“

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

Докторант: асистент Катерина Емилова Лазарова

Рецензент: доц. д-р инж. Венцеслав Стефанов Василев

1. Основни параметри на дисертационния труд

Дисертационният труд на асистент Катерина Емилова Лазарова обхваща 161 машинописни страници, съдържа 115 фиг. и 5 табл. Цитирани са 157 литературни източници.

2. Актуалност на дисертационния труд

Съвременната сензорика разкрива широк фронт пред физици, химици и технолози за разработване и оптимизиране на нови технически решения на съвременен ниво; за изследователите – тя е стимул за търсене на съвременни методи за контрол и измерване на параметрите на: технически и биологични обекти, околна среда, нови материали, конструкции, технологии и т.н.

Сензориката е мащабно направление, интегриращо явления, ефекти, процеси и алгоритми от такива области на знанията като: физика, химия, биология, топлотехника, електротехника, електроника, информатика, оптика, генетика и други естествени, технически и биологични науки.

Сензорът е първичен преобразувател на физични или химични параметри в удобен за използване сигнал. Тези устройства са неизменна част от системите с автоматизирано управление. Те са интегрирани в множество устройства, които се използват всеки ден, като например: мобилни телефони, електроуреди, телевизори, медицинска апаратура и т.н. Възможните им приложения са практически неограничени.

Фотонните кристали са обект на засилен изследователски интерес, особено след 2000 г., поради разнообразните възможности за приложението им. Едно от най-значимите съвременни приложения на фотонните кристали е използването им като сензори с оптична детекция, което се дължи на добре дефинираните им физични характеристики като отражение//пропускане и високите нива на чувствителност, много точно фиксирани граници на детекция, добра работа във видимия диапазон на спектъра при нормални условия.

В съответствие с поставената цел, конкретните задачи за изпълнението ѝ, обема на проведените експерименти, получените резултати и постигнатите приноси, дисертационният труд на асистент Катерина Лазарова, попада изцяло в областта на сензориката – едно модерно и съвременно научноприложно направление и в този смисъл, разработеният дисертационен труд е актуален, дисертабилен, значим и в съзвучие със изискванията на съвременните технологии.

3. Цел и задачи на дисертационния труд

Целта на настоящата дисертация е прецизно формулирана, мащабна по съдържание, схематично описваща структурата на фотонните кристали и ясно декларираща очаквания краен резултат – оптична детекция на пари на летливи вещества. За реализиране на поставената цел са формулирани 4, подробно описани задачи, които в обобщен вид се свеждат до следното:

- 1) Получаване на тънки слоеве от Nb_2O_5 и V_2O_5 с предварително зададени характеристики;
- 2) Изследване на основните свойства (оптични, сензорни и др.) на тънките слоеве;
- 3) Получаване на порьозни едномерни фотонни кристали, изследване на оптичните и сензорните им свойства, и използването им за оптична детекция на пари на летливи вещества;
- 4) Подобряване на сензорните свойства на фотонните кристали чрез различни подходи.

Посочените задачи са конкретни и решаването им гарантира изпълнението на целта.

4. Степен на познаване на състоянието на проблема

Основната част на литературния обзор е включена в Глава 1 с обем 37 стр., в който се анали-

зирани 137 научни труда. В останалите глави на дисертационния труд дисертантката се позовава на още 22 литературни източника, които използва при анализа и интерпретацията на получените от нея експериментални резултати

При разработването на дисертационния труд К. Лазарова е анализирала 159 литературни източници, от които 80 % са публикувани в специализирани международни списания и научни форуми в периода 2000-2016 г. Това доказва актуалността на избраната тематика, която е в синхрон с научните тенденции в развитието на сензориката, заемаща оносително висок дял в авангардните технологии на XXI век и втвърдява убеждението, че К. Лазарова познава в дълбочина проблема. Това ѝ позволява да формулира точно целта на дисертационния труд, пряко свързан с разработването на порьозни едномерни фотонни кристали, изградени от тънки слоеве на базата на метални оксиди, наноразмерни зеолити и термопластичен полимер (полиметилметакрилат) с крайна цел – изработване на сензори за оптично регистриране на пари на летливи вещества.

5. Съответствие между използваните методи и апаратура, и поставените цел и задачи

Докторантката е усвоила и компетентно използва зол-гел метода в комбинация с центрофужно нанасяне в цялото им апаратурно и технологично разнообразие за получаване на единични тънки филми от Nb_2O_5 и V_2O_5 с висок показател на пречупване. Разработени и оптимизирани са методики за получаване на: 3 типа наноразмерни зеолити, полимер на основата на *полиметилметакрилат (PMMA)* и тънки филми на тяхна основа с нисък показател на пречупване.

На базата на тези единични тънки слоеве са разработени фотонни кристали, изградени от метални оксиди и зеолити, както и хибридни фотонни кристали от PMMA и метални оксиди Nb_2O_5 и V_2O_5 , за получаването на които са използвани същите методи и апарати.

За изследване на свойствата на единичните слоеве и изработените на тяхна основа разнообразни многослойни структури (четвърт-вълнови стекове), К. Лазарова се е запознала в дълбочина и използва широка гама от физични методи и съвременна апаратура: сканираща електронен микроскопия (SEM), трансмисионна електронна микроскопия (TEM), електронен микросондов анализ (EMCA), спектрофотометрия (UV-VIS-NIR); метод на динамично разсейване на светлината (DLS), диференциален термогравиметричен анализ, дифракция на рентгенови лъчи, ИЧ спектроскопия в реално време и др.

Изложеното дотук ми дава основание да вярвам в достоверността на представените в дисертационния труд експериментални резултати, както и да приема, че използваните методи и апаратура са позволили на К. Лазарова да изпълни целта и задачите гарантиращи нейното изпълнение.

6. Кратък анализ на дисертационния труд

Дисертационният труд е изграден на базата на 4 основни глави, като Глава 1 е озаглавена със стандартното „Литературен обзор“, а глави 3,4 и 5 са „скрити“, но по същество изграждат основния раздел „Експериментални резултати и дискусия“. Крайният обем на научния труд се допълва със задължителните 2 въспителни подраздели („Увод...“ и „Цел и задачи...“) и с 4 финални модула (1. „Приноси“, 2. „...публикации, включени в дисертацията“, 3. „...Цитати...“ и 4. „Литература“). Структурата на дисертационния труд е обогатена и с 1 нов модул „Заключение“.

а) „Литературен обзор“.

В дисертационния труд („Глава I“), по един задълбочен и аналитичен начин е проведен литературен обзор, концентриран върху набор от въпроси, фокусирани върху фотонните кристали и възможностите, които те предлагат за създаване на изкуствени сензорни структури с широки възможности за практическо приложение в съвременните технологии

Акцентът пада върху едномерните фотонни кристали и порьозните стекове на Браг, като оптични сензори. Тези многослойни структури са обект на интензивен изследователски интерес, тъй като те предлагат разнообразни възможности за приложение и водят до подобряване на характеристиките на този тип сензори.

Дисертантката показва много добро познаване на проблема в дълбочина, което ѝ позволява да прецени критично както постигнатото преди нея, така и съвременното състояние на проблема

и да си постави ясна и постижима цел. Тя анализира голям обем информация и прави добре балансиран и задълбочен анализ, в който ясно се откроява и нейното лично отношение. Обемът на литературното проучване (Глава 1) заема около 23 % от общия обем на дисертацията.

б) „Експериментални резултати и дискусия“

Глава 2. Тя включва резултатите от изследването на редица основни свойства на единични тънки слоеве. С цел получаване на тънки слоеве с желани свойства е проследено и анализирано влиянието на редица технологични параметри.

Глава 3. Разгледани са: моделирането на четвъртвълнови стекове, изградени от избраните материали; практическото получаване; оптичното характеризиране и изследването на сензорните свойства на едномерни фотонни кристали от Nb_2O_5 и 2 типа зеолити (MEL и Si-MFI), както и от мезопорест Nb_2O_5 и композит SiO₂-MFI.

Пресметнати са ивици на многопосочно отражение за четвърт-вълнови стекове, образуването на ивица на високо отражение при нарастването на броя на слоевете в стека и промяната ѝ под влияние на показателите на пречупване и дебелината на слоевете, изграждащите стека. Проведени са мащабни по обем изследвания с цел извеждане на корелационни зависимости с практическа насоченост (приложение за оптична детекция на пари на летливи вещества).

- Чрез измерване на спектрите на отражение при падане на светлината под ъгъл е показано съществуването на ивица на квази-многопосочно отражение.

- Изследвани са 3 начина за хидрофобизация на стековете, чрез: 1. термообработка на стековете при 450 °C; 2. силанизация 3. използване на по-силно хидрофобни зеолити (Si-MFI). Използването на Si-MFI води до 5-кратно по-голям отклик на ацетонови пари, в сравнение с този на водни пари. Стековете с MEL реагират най-силно на ацетонови пари, докато тези, изградени от Nb_2O_5 и оксо-зеолитен композит практически не реагират на същите пари.

Глава 4. Тук са разгледани сензорните свойства на единичен PMMA сензорен слой отложен върху подложка от фотонен кристал. Описани са детайлно процесите на получаване и характеризиране на фотонни кристали от PMMA/ Nb_2O_5 , PMMA/ V_2O_5 и PMMA/мезо V_2O_5 .

Доказана е възможността за успешно използване на единичен слой от PMMA, с оптимална дебелина на слоя 360 nm, отложен върху подложка от 7-слоен фотонен кристал за детекция на пари на хлороформ.

Посочено е успешното използване на PMMA и Nb_2O_5 / V_2O_5 филми като функционални блокове на едномерни фотонни кристали с широка ивица на квази-многопосочно отражение в ъгловия интервал 0÷70°. Регистрирано е значително отместване на ивицата на високо отражение и промяна на цвета при контакт на парите на хлороформ с функционалните структури. Регистрираните промени се засилват при увеличаване на броя на слоевете в структурата и времето на контакт с парите на хлороформа. Максимални стойности са регистрирани при използване на порьозен V_2O_5 . Промяната е пряко свързана с увеличаване на дебелината и показателя на пречупване на слоя от PMMA. Получен е 4 пъти по-силен отклик за парите на хлороформ, в сравнение с този на ацетонови пари.

- Предприетите в края на дисертационния труд изследвания са последната брънка, затваряща цикъла на предприетите изследвания и придава на дисертацията завършен вид, тъй като тя следва схемата: получаване → структура → свойства → приложение. Получените резултати потвърждават предположението, че тези нови материали и функционални структури със сигурност могат да намерят приложение като сензори за оптична детекция на пари на летливи вещества.

7. Приноси на дисертационния труд

Приносите могат да бъдат причислени към получаване на нови и доказване и прецизиране на известни научни факти. Те се заключават в следното:

7.1. Научни приноси

1. Оптимизирани са методите за зол-гел и центрофужно отлагане на слоеве от Nb_2O_5 и V_2O_5 с предварително зададени характеристики (d и n) при относително по-ниски температури;

2. Разработени са 2 подхода за увеличаване на порьозността на слоевете: използване на орга-

нична матрица или дотирани с подходящи наноzeолитни кристали, водещи до намаляване на показателя на пречупване в широки граници с подобрени сензорни свойства;

3. За първи път са получени оксоzeолитни композити с оксидна матрица с висок показател на пречупване и имплантирани в нея zeолитни кристали. Показателят на пречупване варира в широки граници, а използването им води до подобряване на сензорните свойства;

4. Разработени са методи за получаване на филми от наноразмерни zeолити чрез центрофужно нанасяне, гарантиращи слоеве с желани стойности на „n“;

5. Разработен и използван е метод за едновременно определяне на 3 основни характеристики на слоевете от измерване на отражение им. Методът развива и надстройва модела на W. Domenico [140], като използва и минимизирана целева функция, разработена от учени на ИОМТ-БАН [89].

7.2. Научно-приложни приноси

1. За първи път е показано, че е възможно изработването на порьозен четвърт-вълнов стек, притежаващ многопосочно отражение. Този факт дава отговор, дали промяната на цвета се дължи на промени в околната среда или е резултат от промяна на ъгъла на наблюдение;

2. Чрез отлагане на четвърт-вълнови стекове от редуващи се слоеве от $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{MEL}$ -zeолит и $\text{Nb}_2\text{O}_5/\text{Si-MFI}$ -zeолит е осъществено детектиране на ацетонови пари;

3. Доказано е, че структурата, изградена от единичен слой от полиметилметакрилат, отложен върху подложка от 7-слоен фотонен кристал е подходяща за детекция на пари на хлороформ.

7.3. Приложни приноси

1. На базата на оптичните изследвания е представена цветна диаграма за бърз и точен контрол на дебелината на zeолитните слоеве, отложени върху Si-подложки;

2. За изследване на сензорните свойства на порьозни едномерни фотонни кристали спрямо ацетонови пари е създадена и използвана система с барбутатор и контролиращи флуометри;

3. Изведени са корелационни зависимости, гарантиращи получаването на едно-, дву- и многослойни структури с предварително зададени оптични, морфологични и сензорни свойства;

4. Доказана е възможността за приложение на едномерни фотонни кристали за детектиране на ацетонови пари чрез отлагане на четвърт-вълнови стекове от редуващи 2, 3, 5 или 7 слоя от Nb_2O_5 и MEL- zeолит. С нарастване на броя на слоевете в структурата на сензора от 2 до 7, промяната в коефициентът на пропускане ΔT на фотонните кристали (темперирани при 450°C) се увеличава от 0.7 % до 9 %.

8. Преценка на публикациите, върху които е изграден дисертационният труд

К. Лазарова е представила списък с 9 научни труда, 5 от които са публикувани в международни списания с импакт фактор (IF), 1 с импакт ранг (SJR) и 3 публикации, докладвани на конференции с международно участие и отпечатани в пълен текст в трудовете на конференциите - с редактор и рецензиране. Сумарният IF е 9,425, а средният индивидуален IF е 1,5964. Части от дисертационния труд са представени на научни форуми: 1 устен доклад (в Р. България) и 16 постерни доклади (във Франция - 2, в Сърбия - 1 и в Р. България - 13).

Изложеното до тук ми дава основание да направя извода, че основните резултати и приносите на тази дисертация са широко разгласени в научния печат и са станали достояние на научната общественост у нас и в чужбина. Дисертационният труд превишава по наукометрични показатели препоръчителните критерии за присъждане на образователната и научна степен **„доктор“**.

9. Степен на лично участие на дисертанта в разработването на дисертационния труд

Нямам преки наблюдения върху научноизследователската активност на асистент К. Лазарова. За личния ѝ принос в проведените изследвания съдя по:

а) тя е **I^{вн} автор** в 6 от 9^{як} научни публикации, **II^{рп} автор** – в 2 труда и **V^{ти} автор** – в 1 статия;

б) участвала е в 16 научни форума със 17 доклада (1 устен доклад и 16 постерни доклада);

в) среден индивидуален IF = 1,596;

г) по стила на списване на дисертационния труд;

д) синтезът на работните материали, получаването на тънки слоеве и четвърт-вълнови стекове с

последващо измерване на техните индивидуални характеристики и сензорни свойства, анализът на получените резултати, табличното, графичното и цялостното оформяне на дисертационния труд са дело на самата докторантката.

Тези факти ми дават основание да приема, че асистент К. Лазарова има главна роля в: реализацията на изследванията, анализа на резултатите и крайното оформяне на дисертационния труд.

10. Преценка на стила на дисертанта.

Дисертационният труд е написан на разбираем и достъпен научен език, с усърдна последователност и „премерен“ изказ. Графичният материал мотивирано илюстрира експерименталните резултати, получени с помощта на съвременни методи и апаратура. Това гарантира коректността и надеждността им, което позволява на тяхна основа да се правят важни заключения, изводи, модели и предложения за приложение в областта на сензориката.

11. Автореферат

Авторефератът отразява точно сърцевината на дисертационния труд. Направените изводи в дисертационния труд са точно отразени и в него. Всички резултати и дискусии, обект на разглеждане в „Експерименталната част“ на дисертацията, са отразени и в автореферата.

12. Мнения и препоръки, неточности, въпроси

12.1. Мнения и препоръки

- В дисертационния труд широко се използва понятието „каляване“ (стр. 3, 16, 17, 19, 58, 63, 65 и др.), което трудно би могло да съвпадне по смисъл с това, което дисертантката е искала да отрази. По своята същност „каляване“ означава приучаване, привикване, свикване, установяване, което се постига чрез определени действия. Напр., на 19 стр., 7 ред отгоре се чете: „Премахването на органиката се осъществява чрез каляване при 300-800°C за 6 часа.“. Тук става въпрос не за „каляване“, а за „темпераване“ или за „термична обработка“, т.е. осигурява се „температура“ и „време“ за протичане на процеса „отстраняване на органиката“;

- В дисертацията има много абривиатурно изписани съкращения, които се повтарят в целия текст. Добре би било те да са описани в началото на дисертацията;

- Добре би било след литературния обзор да се появи абзац, сочещ посоката, в която ще се развиват изследванията в дисертацията, носещи елементи на новост, решаване на задачи, генерирани от известното до този момент в литературата, както и предприемане на изследвания в свършено нова посока. Тогава и „Цел и задачите“ ще се появи непосредствено след този абзац;

- От текста в Глава 2 не става достатъчно ясно и убедително, че докторантката предлага и използва метод, който позволява ефикасно и едновременно определяне на 3 основни характеристики на тънки слоеве само от измерването на тяхното отражение. Идеята и предлаганият от нея метод практически развиват модела на Wemple-DiDomenico [140], използвайки паралелно с това и идеята на група учени от ИОМТ-БАН [89].

- Внимателният прочит на дисертацията формира в четящия становище за един мащабен научен труд с актуална тематика и точно изпълнение на поставените цел и съпътстващите я задачи. По обем на експерименталните резултати, по дълбочината на проведените анализи, по качеството на визуализираните корелационни зависимости между основните характеристики на получените материали, еднослойни, двуслойни и многослойни структури и комплекс от технологични фактори, настоящият дисертационен труд надхвърля значително изискванията за този тип образователна и научна степен „**доктор**“. При тези неоспорими дадености, без особени усилия, читателят ще срещне множество резултати, изводи, зависимости, структури, творчески решения и констатации, в които има достатъчен заряд и привкус на „новост“ или „надстройкаване“ с нови научни факти над вече известни такива. До същия извод се достига при внимателен прочит на текста, включен във финалния модул „Заключение“, в който могат да се намерят в компримиран вид много повече факти, класифицирани като „Приноси“, спрямо тези, които са изложени като „Основни приноси“ в официалния модул „**ПРИНОСИ**“ на самата дисертация, т.е. непонятен за мен е фактът, че при толкова много елементи на „новост“, К. Лазарова е проявила „нео-

боснована критичност“ към себе си.

12.2. Неточности

- Формулираната „задача 1“ към „Целта на дисертационния труд“ (стр.3) е конструктивно усложнена от последователното използване на 3 „и-та“;
- Температурата се повишава, а не се „увеличава“ – стр. 39, 61, 75 и др.;
- стр. 61, 10 ред-отдолу: „...образците се загреват при различни температури (320 и 450°C) и за различно време...“. Правилната конструкция е: „...се темперират при... °C за ...min“;
- стр. 119, IV^{ти} извод: „...2 пъти по-голяма реакция на пари на ацетон, в сравнение с пари на вода. След силанизирането, стека не се променя на водни пари, но намалява и реакцията му на ацетон.

12.3. Въпроси

- МЕЛ-зеолитите са синтезирани по хидротермалния метод (стр. 73, 8 ред отгоре). Каква е степента на запълването на работното пространство на реактора, която заедно с температурата на синтеза определят работното налягане?
- Как са подбрани параметрите на хидротермалния метод за синтеза на БЕА-нанокристали: термообработки при: $T_{\text{стайна}}/24$ часа; 100°C/72 часа - и 170°C/18 часа (стр. 81, ред 7 отдолу)?
- В каква посока дисертантката смята да продължи изследванията по тази тематика? Предвиждат ли се изследвания, свързани с използването на нови типове зеолити?

13. Заключение

Дисертационният труд представлява обширно, целенасочено и обемно изследване с актуална тематика, прецизно и точно изпълнение на поставените цел и съгответстващите я задачи. Изграден е върху достатъчен брой трудове, отпечатани в реномирани международни списания и докладвани на редица международни конференции, т.е. получените резултати са широко разгласени на национално и международно ниво.

Убедено считам, че К. Лазарова се е справила с приносната част на дисертационния труд, усвоила е нови техники и методи за синтез и изследване на нови материали и структури за сензориката, обогатила е знанията си в различни области на научното познание (съвременни методи за получаване на обемни и тънкослойни материали, широка гама от методи за получаване на тънки слоеве; комплексно изследване на свойства на материали, единични тънки слоеве и структури; комплекс от съвременни спектроскопски и микроскопски методи за изследване, програмиране и др.). Всичко това, взето заедно, открива широк хоризонт и перспективи за развитие на научноизследователската дейност на дисертанта.

В заключение, като имам предвид гореизложеното, препоръчвам на Почитаемото Научно Жюри да присъди на асистент Катерина Емилова Лазарова образователната и научна степен „ДОКТОР“.

27.06.2016 г.

С о ф и я

Рецензент:

/проф. д-р инж. В. Василев/