

РЕЦЕНЗИЯ

от проф. д-р Цветанка Крумова Бабева, Институт по оптически материали и технологии “Акад. Й. Малиновски” – Българска Академия на Науките

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен „Доктор“, професионално направление 4.1 Физически науки, Докторска програма “Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя”

Автор: Николай Диянов Минев

Заглавие: Получаване на наноразмерни слоеве от 2D материали за приложения в оптоелектрониката

Научен ръководител: проф. дн Вера Маринова Господинова

1. Общо описание на представените материали

Представеният от ас. Николай Минев комплект материали (на хартиен и електронен носител) съдържа: заявление до Научният Съвет на ИОМТ за откриване на процедура за защита; дисертационен труд; автореферат на български и английски език; автобиография по европейски образец; диплома за ОКС “Магистър”; списък, пълнотекстово съдържание и резюмета на български и английски на публикациите, включени в дисертацията; справка за изпълнение на минималните национални изисквания и тези на ИОМТ; декларации за оригиналност и автентичност на дисертационния труд, подписани от докторанта и ръководителя му; списък с цитати; списък с участия в проекти; допълнителни материали, включващи сертификати от конференции и протоколи от проведено обучение и взети изпити по електронна микроскопия и спектроскопски техники за анализ.

Представените документи са в съответствие с Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИОМТ–БАН (по нататък, наричан Правилника), подредени са ясно и прецизно, което прави много добро впечатление и показва сериозно отношение на докторанта към процедурата.

2. Кратки биографични данни за докторанта

В периода 2014-2018 г. Николай Минев е бил студент във Физическият факултет на Софийският университет "Св. Климент Охридски", специалност “теоретична физика”, където през 2018 г. придобива ОКС “Бакалавър”. Същата година започва обучението си в магистърската програма по Медицинска физика на Физическият факултет на СУ. През 2021 г. придобива ОКС “Магистър” с отлична оценка от защита на дипломната си работа, разработена в ИОМТ под ръководството на проф. дн Вера Маринова. В началото на 2022 г. започва обучението си в редовна докторантура в

ИОМТ и е отчислен с право на защита през ноември 2024 г., месец преди изтичане на три-годишния срок.

Николай Минев постъпи на работа в ИОМТ през септември като техник по физика, от 2021 г. е преназначен като физик (специалист с висше образование), а от 2025 г. е назначен като асистент в ИОМТ.

Ас. Минев е съавтор на 21 бр. публикации, реферирани в *Scopus* и *WoS*, има 40 бр. независими цитирания и *h*-индекс, равен на 4. Участвал е в работните колективи на 8 проекта, финансирани от ФНИ, Програма Хоризонт 2020, ОП НОИР и ПНИИДИТ, като 5 от тях са текущи. Участва също и в 7 проекта (3 текущи) за Двустранно сътрудничество, финансирани от БАН. Резултати от работата му са оформени и представени посредством 48 постерни / устни доклади на международни конференции в страната и чужбина, лично или от съавторите на доклада.

3. Актуалност на тематиката

Изследванията на дихалкогенидите на преходните метали (TMDCs, *Transition Metal Dichalcogenides*) са сред най-активно развиващите се направления в съвременното материалознание, а интересът към тези материали непрекъснато нараства. Причина за това са техните уникални свойства, които разкриват широки възможности за приложение. Тези материали се смятат за наследници на силиция, който достига технологичните си възможности и превъзхождат така известния и много изучаван графен защото, за разлика от него, притежават забранена зона.

Изследванията в дисертацията са насочени към дихалкогениди на благородни метали и по-конкретно към PtSe_2 , PtTe_2 и PdSe_2 . Тези материали се отличават с добра стабилност при излагане на въздух, което е изключително важна предпоставка за приложението им в реални устройства. Тъй като свойствата на тези материали зависят критично от броя на атомните слоеве, то от съществено значение е получаването на монослоеви и равномерна дебелина. Други предизвикателства при получаването са дефектите в кристалната решетка и стехиометрията. В тази връзка, поставената цел за намиране на оптимални условия за възпроизводимо получаване на PtSe_2 , PtTe_2 и PdSe_2 , използвайки химично отлагане от газова фаза (CVD) и термично асистирана конверсия, изследване на получените материали и намиране на възможни приложения в оптоелектрониката, е изключително актуална, предизвикателна и стратегическа за развитието на 2D материалите.

4 Характеристика и оценка на дисертационния труд и автореферата

Представеният ми за рецензиране дисертационен труд се състои от въведение, актуалност, цел и задачи, пет глави, заключение, приноси на дисертационния труд и библиография. Представени са също и списъци с публикациите, включени в дисертацията (4 бр.), участията в научни форуми (20 бр.) и проекти (7 бр.) по темата на

дисертацията, забелязани цитати на публикациите от дисертацията (11 бр.), както и списъци с таблиците и фигурите и основните означения и съкращения. Трудът е написан в обем на 160 стр., цитирани са 271 литературни източника, резултатите са илюстрирани с 55 фигури и са обобщени в 7 таблици.

Първата глава на дисертацията е обзорна. Там са описани основните 2D материали, направен е преглед на свойствата и приложенията им. Специално внимание е обърнато на дихалкогенидите на благородни метали, които са предмет на дисертационния труд. Във *втора глава* са разгледани основните методи за получаване и синтез на дихалкогениди на преходни метали, както използваните прекурсори и подложки. *Третата глава* е посветена на методите за характеризиране, използвани в дисертационния труд като е направен критичен анализ на приложимостта на всеки един от тях със съответните предимства и ограничения.

Четвърта глава описва получаването на материалите, оптимизирането на рецептите и характеризирането на отложените образци, използвайки съвременни методи за анализ като раманова и фотоелектронна спектроскопия, оптична, атомно-силова и електронна микроскопия, рентгенова и електронна дифракция и спектрална елипсометрия. Методът ТАС (термично асистирана конверсия) е използван за получаване на образците от PtSe_2 и PtTe_2 , като платиновият слой е отлаган чрез два метода: магнетронно разпръскване при три различни времена на отлагане, водещо до различни дебелини на платиновите селениди / телуриди след селенизирането / телуридизирането и чрез центрофугиране (*spin-coating*) на разтвори от течни платинови прекурсори. Паладиеви и платинови селениди са получени също с метода CVD (химическо отлагане от газова фаза), като са варирани различни процесни параметри за да се достигне да оптималната рецепта. С помощта на атомно-силова микроскопия е изследвано влиянието на разстоянието подложка - прекурсори върху дебелината и повърхностната грапавост на отложените слоеве. Получените градиентни зависимости могат да се използват за контролиране на дебелината и свойствата на отлаганите материали. Висококачествени обемни монокристали от PdSe_2 с орторомбична структура са получени посредством метода на високотемпературните разтвори, като селенът е използван като разтворител.

В *петата глава* на дисертацията са демонстрирани три възможни приложения на TMDCs като са направени сравнения с традиционно използваните материали. Разгледани са приложенията на PtSe_2 като прозрачен електрод за PDLC (полимер диспергирани течни кристали) превключватели и като антибактериални покрития срещу *Escherichia coli*, както и приложение на механично ексфолирани люспи от обемен PdSe_2 кристал в полеви транзистор (FET), като устройството е изработено чрез т.нар. сух трансфер на ексфолатата. Показани са предимствата при използване на TMDCs като пасивни или активни среди в разгледаните приложения. В случая на използване на PtSe_2 като антибактериално покритие са направени допълнителни анализи с EPR

(електронен парамагнитен резонанс) за потвърждаване или отхвърляне на направените хипотези за природата на антибактериалния ефект.

В обобщение, дисертацията е написана ясно и стегнато, като е използван точен категориален апарат. Илюстрирана е много добре. Читателят се въвежда постепенно в материята, всяко изследване е обосновано, получените резултати са интерпретирани и където е възможно е направено сравнение с литературата. Много добро впечатление прави обобщението в края на главите, което е синтезирано и много разбираемо. Приносите са написани много добре и напълно отговарят на получените резултати. Всичко това показва разбиране и творческа интерпретация на материала и резултатите от страна на докторанта, както и сериозна ангажираност и подкрепа от страна на ръководителя на докторанта.

Авторефератът отразява точно съдържанието на дисертационния труд. Оформен е според изискванията и е представен на български и английски език.

5. Приноси и значимост на дисертационния труд

Основните приноси на дисертационния труд формулирам както следва:

- Разработен е ефективен метод за синтез на наноразмерни слоеве от PtSe_2 и PtTe_2 чрез термично асистирана конверсия (ТАС) при атмосферно налягане върху аморфни подложки. Доказано е, че процесът осигурява прецизен контрол на дебелината и пълна конверсия на Pt прекурсора без остатъчна метална фаза. Структурните анализи потвърждават формирането на тригонална поликристална фаза с преобладаваща ориентация на кристалитите успоредно на подложката. Установено е, че непрекъснато покритие при PtSe_2 се постига при дебелини над 9 нм, докато по-тънките слоеве имат островна морфология. Показано е също, че подложката влияе върху механизма на растеж, като върху ТЕМ мрежи се стимулира вертикален растеж. Рамановата спектроскопия и елипсометрията разкриват ясно изразена зависимост на вибрационните и оптичните свойства от дебелината на слоя, включително увеличаване на оптичната забранена зона при намаляване на дебелината.

- Разработени са рецепти за синтез на PtSe_2 и PdSe_2 по CVD метода, както и рецепти, позволяващи възпроизводимо отлагане на платинови дихалкогениди върху голямо разнообразие от подложки посредством течен прекурсор за платина. Успешно е приложен флюсов метод за израстване на висококачествени обемни монокристали от PdSe_2 с орторомбична структура.

- Демонстриран е потенциала на PDLC структури на основата на PtSe_2 за използване като светлинни превключватели в близката инфрачервена област. Въпреки че характеристиките на устройствата са сравними с тези, използващи ИТО, слоевете от PtSe_2 предлагат по-висока прозрачност в ИЧ област. В сравнение с графена (който е другият широко изучаван материал за прозрачен електрод), могат да се отлагат

директно върху гъвкави подложки без да изискват трансфериране, което представлява значително технологично улеснение.

- Посредством т.нар. "сух" трансфер, представляващ прецизно позициониране на механично екслофилрани люспи от синтезирани обемни PdSe_2 кристали, е изработен полеви транзистор (FET). Демонстрирана е добра електрична проводимост, фоточувствителност и атмосферна стабилност.

- Демонстрирана е висока антибактериална активност на PtSe_2 слоеве срещу *Escherichia coli*, както на тъмно, така и при облъчване с УВ светлина. След 6 часа облъчване, жизнеспособността на бактериите намалява до 1.2%.

Оценявам приносите на дисертационния труд като актуални и значими в областта на материалознанието и по-специално в областта на физиката на кондензираната материя. Те имат както фундаментален, така и приложен характер и са резултат от задълбочена и целенасочена изследователска работа. Фактът, че четирите публикации от дисертацията вече са цитирани 11 пъти, е допълнително доказателство за научната стойност на получените резултати.

6. Лични впечатления

Познавам Николай Минев от 2021 година, когато постъпи на работа в ИОМТ. Той е ентусиазиран млад учен с влечение към експерименталната работа, който се интересува от новостите, чете, генерира идеи и ги прилага. Нямам никакво съмнение, че приносът му към получените резултати е съществен.

7. Критични бележки / въпроси / препоръки

Имам следните въпроси, които съм подредила по реда на появяването им в дисертацията:

- При оптимизиране на рецептите за получаване на слоевете, в какви интервали са варираны температурата, времето и газовия поток и в какви комбинации? Използвани ли са математически модели за планиране на експеримента?

- Каква е повърхностната грапавост на подложките (стъкло, силиций и кварц) от фиг. 21a?

- Как са изчислени грешките на параметрите от Таблица 2?

- Каква е стехиометрията на слоевете PtSe_2 , получени чрез CVD метода?

- Как са определени стойностите на V_{th} и V_{sat} за 1064 nm (стойностите в текста на дисертацията не отговарят на тези от фигура 48)?; Как са определени времената на реакция в таблица 5? Какво значи време на реакция 3-50 ms?

- Фигура 54 – вижда се, че антибактериалната активност нараства с дебелината. Какви са съображенията да не се използват слоеве, по-дебели от 12 nm? Правени ли са опити с осветяване със светлина във видимия диапазон?

Имам следните коментари/препоръки: стр. 46 - да се прецизира изречението, свързано с определяне на оптичната ширина на забранената зона; E_g се използва за обозначаване на две различни величини – оптична ширина на забранената зона и Раманов мод; На фиг. 33b, 38b – температурна диаграма на процеса – началната температура на подложката и температурата на Se през първите 40 мин са обозначени като 0 °C, а тя е стайна; Фиг. 36 е грешна – от фигурата се вижда, че дебелината и повърхностната грапавост нарастват с разстоянието, а получените зависимости от AFM са противоположни – и двата параметъра намаляват с разстоянието; Таблица 6 – би било добре представените стойности за съпротивление, мобилност и др. да се дискутират в текста.

Бих желала да подчертая, че поставените въпроси и направените коментари по никакъв начин не променят отличната ми оценка за дисертационния труд, който, както отбелязах по-горе, считам за разработен на много високо ниво.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представеният дисертационен труд представлява завършено и значимо научно изследване с ясно формулирани цели и задачи, адекватно избран и последователно приложен изследователски подход и с получени съществени научни и приложни приноси. Представените резултати са убедителни, добре аргументирани и показват познания, възможност за творческа интерпретация и отлична експериментална подготовка на докторанта. Представените материали и резултати не пораждаат съмнения относно наличие на плагиатство. Дисертационният труд отговаря на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и съответните правилници за неговото прилагане за придобиване на ОНС „доктор“. Вземайки предвид горе изложеното, **давам своята положителна оценка** и убедено препоръчвам на уважаемото научно жури **да присъди** на Николай Диянов Минев образователната и научна степен „доктор“ по професионално направление 4.1 Физически науки, докторска програма „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“.

01.06.2026 г.

Рецензент:.....

/проф. д-р Цветанка Бабева/