

РЕЦЕНЗИЯ

Вх. № 332 / 27.12.2019

на

дисертационен труд за получаване на образователна и научна степен „доктор” на

РОСЕН ЙОРДАНОВ ГЕОРГИЕВ

Тема на дисертацията:

Мезопорест ниобиев оксид: получаване, характеризиране и оптимизиране за сензорни приложения

Рецензент: проф. д-р Юрий Ангелов Кълвачев, Институт по катализ - БАН

Росен Йорданов Георгиев завършва бакалавърска степен по специалност „Телекомуникации“ през 2009 г. в Технически Университет, София, а през 2013 се дипломира като магистър в Технически Университет Берлин по специалността „Проектиране на фотонни мрежи“. През ноември 2014 г. е назначен като инженер в Института по оптически материали и технологии – БАН, а по-късно като задочен докторант в същия институт с научен ръководители проф. Цветанка Бабева.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд съдържа 115 страници, вкл. списък публикации и списък на съкращенията. Литературната справка обхваща 246 статии, монографии и справочници. Дисертационния труд е систематизиран в няколко глави, като включва увод, цели на дисертационния труд, литературен обзор, експериментална част, резултати и обсъждане, заключение, приноси. Дисертационният труд е написан ясно, точно и много прецизно.

Литературният обзор на дисертационния труд се състои от четири части. В първата част се разглеждат методите на отлагане на тънки слоеве като много подробно са описани физическите и химически методи на отлагане. Описан е принципът на всеки от методите, като са посочени подходящите случаи за прилагане, а също и предимствата и недостатъците на методите. Следващата част е посветена на методите на получаване на мезопорести материали, които са средство за постигане на целта на дисертацията. Разгледани са различни мезопорести материали като систематизирането им е извършено по химичен състав. Накрая са разгледани стековете на Браг. Обърнато е внимание на предимствата на мезопорести стекове на Браг, което води и логично до целта на дисертационния труд - намирането на подходящи условия за възпроизводимо отлагане на мезопорести тънки слоеве от Nb_2O_5 за получаване на слоеве с добро

оптично качество, които да бъдат успешно използвани като активна среда за оптично детектиране на пари на органични вещества. Литературният обзор е написан стегнато и компактно, построен е логично и са използвани подходящите литературни източници. Целта е обоснована убедително.

Специална глава е отделена на характеризирането на органичните структуроопределящи агенти, използвани по време на получаване на мезопорестите материали. Посочени са основните параметри, на които се основава избора на шаблон. Впечатление прави използването на предварително подготвен мицеларен разтвор като шаблон - агрегирани частици от съставните блокове на съполимера, използван за шаблон. По този начин се постига равномерност на порите по повърхността и в обема на слоя и това спомага за по-лесна и по-бърза достъпност на парите на различни органични съединения в активната среда.

Дисертационният труд обхваща и систематизира изследванията по отлагане на тънки слоеве, определяне на тяхната дебелина и оптични константи, оптично, морфологично и структурно характеризиране на мезопорести тънки слоеве от Nb_2O_5 , както и определяне на свободния обем и оптимизиране на режима на загряване. Използвани са четири вида шаблони - блокови съполимери от серията Pluronic на BASF, които са съполимери от полипропилен оксид и полиетилен оксид в различно процентно съотношение. Изследвани са сензорните свойства на тънките слоеве от Nb_2O_5 .

Вграждането на порестите слоеве в четвърт-вълнови стекове (т.нар стекове на Браг) е добър начин да се увеличи многократно въздействието на пари на летливи органични съединения върху оптичния отклик на порестата структура. Именно в тази насока е представеното изследването на мезоструктурираните слоеве от ниобиев оксид. За стековете на Браг са избрани два вида порести слоеве, получени с PE6800 и PE6200. Първият е с най-голяма пористост от всички изучавани слоеве. Освен това притежава и най-ниския показател на пречупване. Това означава, че комбинирайки го с плътния Nb_2O_5 , този слой осигурява най-висок оптичен контраст (разлика в показателите на пречупване на двата типа редуващи се слоеве в стековете на Браг). Това пък от своя страна, позволява да се постигне по-високо отражение, а от там и по-висока чувствителност. Вторият шаблон PE6200 е избран, защото слойът приготвен с него, абсорбира най-голямо количество ацетон.

Проведеното изследване е актуално в научно и научно-приложно отношение. Интересът към използване на мезопорестите оксиди като активна среда за оптични сензори на влага и летливи органични съединения е предизвикан от факта, че оптохимичните сензори имат много предимства пред конвенционалните резистивни сензори, като селективност, имунитет към електромагнитни смущения и безопасност при работа с лесно запалими и експлозивни вещества. Те са чувствителни, евтини, работят при стайна температура и не изискват референтна клетка. Избран е подход на изграждане на Браг стек от един и същ материал, като оптичният контраст се постига чрез създаване на мезопористост в използвания материал. Като материал е избран Nb_2O_5 , защото е прозрачен оксиден полупроводник с отлична химична и корозионна устойчивост, както в кисела, така и в алкална среда. Освен това Nb_2O_5 има висок показател на пречупване, което позволява модулирането му в широки граници и осигурява висок оптичен контраст, необходим за генериране на ивица на високо отражение посредством малък брой слоеве в стека.

Дисертантът познава много добре състоянието на проблема, което личи преди всичко от прегледно оформения и структуриран литературен обзор. Конкретно са дефинирани и очертани задачите и методите за реализиране на дисертационната разработка. Въз основа на данните, получени от проведените експерименти и следващ паралел с публикувани аналогични изследвания са направени съответните заключения.

Основните резултати и изводи към дисертацията могат да се обобщят по следния начин:

Чрез използване на зол-гел метода и подходящо избрани мицеларни разтвори на блокови съполимери от комерсиалната серия Pluronic като темплейт могат да се получат мезопорести тънки слоеве с голям свободен обем и ниски показатели на пречупване. По такъв начин се осигурява достатъчен оптичен контраст между порестата среда и плътната среда при използването им като градивни блокове на стекове на Браг.

Свободният обем при слоевете, структурирани с мицеларен разтвор е 50% по-голям в сравнение с този при слоевете, получени с темплейт, който не е в мицеларна форма. Не е установена пряка корелация между генерирания свободен обем в слоя и количеството на абсорбираното вещество

Най-голямо количество абсорбиран ацетон се получава с темплейта PE6200, който има най-ниска точка на помътняване и единствен образува пори, подредени в редици от няколко пори, без да се наблюдава далечен порядък. Слоевете, които притежават най-голям свободен обем и показват най-голямо количество абсорбиран ацетон са използвани

за вграждане в стекове на Браг, изградени само от Nb_2O_5 . Чрез сравняване на измерените и изчислени стойности на отклика на стекове на Браг, състоящи се от 3, 5 и 7 слоя е потвърдено, че парите на ацетона преминават през всички слоеве на стека. Показано е успешното приложение на стековете за детектиране на пари на ацетон, както в режим на отражение, така и в режим на пропускане, като последният е за предпочитане от технологична гледна точка. Показана е и евентуалната възможност за “цветно” детектиране на парите, при което се следи промяната на цвета на сензора.

Авторефератът отразява основните положения на дисертацията.

Към изложението на дисертационния труд имам някои дребни технически забележки:

Използваните мерни единици в дисертацията в едни случаи се изписват на латиница, а в други на кирилица. Редно е да се избере един модел и да се използва в цялата дисертация. Същото се отнася и за името «Браг» - в дисертацията се използва «Браг» и «Брег».

Посочените забележки са технически и не намаляват приносите на дисертацията.

Имам въпрос към кандидата. Какво се разбира под «пористост от затворен тип»? Каква е подредбата на порите на получените материали?

Изследванията по темата на дисертацията са публикувани в три публикации - една в научно списание – Optical and Quantum Electronics и две в материали от конференции

– 20th International Summer School on Vacuum, Electron and Ion Technologies, 25–29 September 2017, Sozopol, Bulgaria:

- SPIE - Advances in Optical Thin Films VI, 14–17 May 2018, Frankfurt, Germany

Материалите по дисертацията са представени и на 3 международни научни прояви.

Представената справка за взетите изпити и получените кредити показва, че кандидатът е покрил всички изисквания по кредитната система на Центъра за Обучение на БАН, както за образователната, така и за научната програма.

Познавам г-н Георгиев от специализирания докторантски курс по «Инфрочервена спектроскопия», който му водех. Още тогава ми направи впечатление с научното си любопитство, с любознателността си. Сега виждам, че е израсъл и може сам да решава научни задачи.

Заклучение

Дисертацията, представена от кандидата покрива и надхвърля по обем и резултати, изискванията на Закона за развитие на академичния състав и правилниците за неговото приложение, в частта им за присъждане на образователната и научна степен “доктор”. Публикувани са три работи, едната от които в международно списание с импакт-фактор. Получените резултати са докладвани на три форума с международно участие. Забелязан е цитат на една от работи в научната литература и съм убеден, че тепърва негови работи ще будят интерес и отзвук в литературата. В този смисъл, изследванията на кандидата са получили и положителната оценка на съответните специализирани рецензенти.

Въз основа на всичко гореказано с убеденост ще гласувам за присъждане на образователната и научна степен “доктор” на Росен Йорданов Георгиев.

София, 27.12.2019 г.

Рецензент: ЛЮ. Кълвачев