

РЕЦЕНЗИЯ

На дисертационен труд за
Придобиване на образователната и научна степен „доктор“

професионално направление: 4.1 Физически науки,

Специалност „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“
на

Весела Миткова Катрова

Тема на дисертационния труд: „Наноструктуриране на тънки сребърни филми за приложение в нанофотониката“

Рецензент: доц. д-р Даниела Богданова Карашанова,

Институт по оптически материали и технологии, Българска академия на науките,
назначена за член на научното жури със заповед № 315/8.07.2020 г. на Директора на
Института по оптически материали и технологии, проф. д-р Цветанка Бабева.

1. Лични данни за докторанта

Весела Катрова завършва висшето си образование със степен „бакалавър“ по инженерна физика през 2002 г. във Физически факултет на Софийски университет „Св. Кл. Охридски“, а през 2007 г. и магистърска степен със специалност „Интегрална и дискретна оптоелектроника“. През 2013 г. след издържан конкурс става докторант в редовна форма на обучение в Института по оптически материали и технологии под ръководството на доц. д-р Росен Тодоров. През 2018 г. е отчислена от докторантура с право на защита и е назначена в ИОМТ на длъжност „физик“, а от 2019 и като асистент.

2. Анализ на дисертационния труд (ДТ)

Представеният ми за рецензия дисертационен труд представлява обстойно и детайлно изследване за получаването на тънки слоеве от сребро и нанокompозит сребро-полимер, с цел прилагане на тези материали в нанофотониката. Описан е на 171 стандартни страници и включва 7 глави, увод и използвана литература, както и списък с включените в дисертацията авторски публикации, получените от тях цитати и др. Структурата не е традиционната за дисертационен труд в България, състояща се обикновено от следните глави: Увод, Литературен обзор, Материали и методи на синтез и изследването им, Резултати и дискусия, Изводи от изследването и Приноси, както и списък с литература, но резултатите са логично подредени, добре описани и обстойно дискутирани и никоя от споменатите части не липсва, макар да е структурирана по различен начин. Тук литературната справка е изложена в Глави 1 и 2, разделени тематично по отношение на получаването и структурата (Глава 1) и оптичните характеристики (Глава 2) на тънки метални (в частност сребърни) слоеве. Глава 3 включва методите за получаване на сребърните слоеве и нанокompозити, както и за охарактеризиране на тяхната структура и оптични свойства. Глави 4, 5 и 6 представят получените от докторантката резултати, а в Глава 7 са изложени дискусията и изводите от експерименталните данни, както и приносите на дисертационния труд. Списъкът с литературата изброява 183 източника. Дисертацията съдържа 92 фигури и 7 таблици.

Дисертационният труд започва с увод, в който е отбелязана актуалността на избраната тема и съответно е мотивирано изследването на сребърни слоеве. Веднага след увода се дефинира и самата цел, от която става ясно, че обект на синтез и

изследване ще бъдат също и нанокompозитни слоеве сребро-диелектрик. Те са обстойно представени в литературния обзор, който обаче е представен по-нататък в дисертацията. Ето защо добре би било в увода да има едно – две изречения за значимостта и на нанокompозитните материали, за да се осъществи плавен преход към така формулираните веднага след него цел и задачи.

2.1. Актуалност на разработвания в ДТ проблем

Темата на дисертационния труд на Весела Катрова е получаване и изследване на оптичните свойства на слоеве от сребро и композит сребро-полимер. Като се има предвид, че среброто и слоеве от сребро като покрития с декоративна стойност и др. са използвани от древността до наши дни, невероятно е, че те все още са обект на изследователски интерес. От научната литература, става ясно, че интересът към изследването на сребърни тънки слоеве продължава, особено когато те са наноструктурирани, защото е свързан с изключителните им оптични свойства и големия потенциал за приложение в различни области като фотоника, фотоволтаика, сензорика, повърхностно-стимулираната Раманова спектроскопия и др., а и поради факта, че в съчетание с полимер са основа на нанокompозити, чиито оптични характеристики да могат да се моделират и избират съгласно конкретни практически задачи.

2.2. Познаване и творческа интерпретация на литературния материал

Анализът на литературните данни по темата на дисертацията обхваща около една трета от обема ѝ и описва 183 литературни източника. Към тях докторантката е подхождала аналитично и е успяла да открие и опише нужните методи за синтез, механизмите за израстване на тънки слоеве и в частност слоеве от сребро, подходящите материализа създаването на нанокompозитите и данните за техните основни параметри, които са най-подходящи за изпълнение на поставените цели. От литературните източници, 91 са издадени преди повече от 10 години. Това е свързано с факта, че използваните теории и модели, както и някои от методите на синтез и анализ, са разработени отдавна и няма как литературата, свързана с физическите им принципи да не е от по-далечни години.

2.3. Методика на изследване и отговор на поставените цел и задачи на ДТ

Във връзка с изпълнението на поставените в дисертационния труд цели и задачи, методиката на изследване, съвсем логично включва два елемента – прилагане на подходящи методи за отлагане на слоеве от сребро и от нанокompозит сребро-полимер (PMMA, PVDF), които да бъдат подходящи за приложение в нанофотониката и методи за изследване и определяне на тяхната структура, морфология и оптични свойства, с което да бъде доказана възможността за тяхното приложение.

По отношение на получаването на слоевете, от представените в литературната справка 3 основни метода за отлагане на тънки метални (в частност сребърни) слоеве, аргументирано е предпочетено термичното изпарение във вакуум. Проследено е влиянието на типа подложка, скоростта на изпарение на среброто и масата на отложеното вещество върху процеса на формиране на сребърните слоеве, тяхната морфология, микроструктура и фазов състав. Предложено е и оригинално решение за създаване на нанокompозитна структура с два типа полимер, както и израстване на слоеве от сребро с колонна архитектура.

Вторият етап от изследванията включва получаване на надеждна информация за оптичните свойства на сребърните слоеве и нанокompозити. Това е реализирано чрез комбинирането на два оптични метода – спектрофотометричен за определяне на спектралната зависимост на коефициентите на пропускане и отражение на тънки

сребърни слоеве и елипсометричен за определяне на дебелината и оптичните константи (показател на пречупване, n и показател на поглъщане, k) и диелектричната функция на изследваните материали, дори и за много тънките слоеве с дебелина под 50 нм.

В изследването общо са приложени 5 съвременни физични метода за охарактеризиране на материалите, а данните са обобщени и внимателно анализирани. В резултат са представени физичните принципи и връзката между спектъра на повърхностния плазмонен резонанс (SPR), геометричните свойства на сребърните наноструктури и условията на получаването им.

2.4. Научни и/или научно-приложни приноси на ДТ

В дисертационния труд с помощта на термично вакуумно отлагане успешно са получени тънки сребърни слоеве върху 3 вида подложки. Намерени са начини за промяна на структурата на слоевете чрез термично третиране или отлагане под ъгъл, както и получаване на композитни слоеве сребро-полимер с използване на РММА и PVDF. Определени са структурата и оптичните свойства на слоевете.

Конкретните приноси, отбелязани и в дисертацията се отнасят до:

1. Определяне модела на израстване на тънкослойните покрития чрез подходящ избор на елипсометрични модели.
2. Предлагане на метод за анализ на модела на израстване на сребърните слоеве, който включва деконволюция на повърхностната функция на диелектричните загуби надве Гаусови компоненти и анализ на техните интензитети за определяне на честотите на повърхностен резонанс на границите сребро-въздух и сребро-подложка.
3. Използване на дисперсионен модел с честотно зависим коефициент на затихване Γ , който дава връзка между Γ и електронните състояния (ниво на Ферми, температура на електроните на нивото на Ферми) в сребърни наночастици, в случай на тънки сребърни слоеве.
4. Установяване на условията за получаване на колонна структура в сребърни слоеве върху силициева и стъклена подложки. Предлагане на метод за използване на студени кълстери с цел контрол на диаметъра на сребърни наноколони притермично отлагане под ъгъл.
5. Моделиране на нанокомпозит с оптични свойства на перфектен абсорбер притермично отлагане на 51 тънки редуващи се слоеве от сребро и полимер PVDF.

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

Нямам преки наблюдения върху експерименталната работа на докторантката, но от начина, по който тя представяла и защитавала основните експериментални резултати от дисертационния си труд по време на докторантурата, а и на предварителната защита, напълно съм убедена в това, че владее основните техники за отлагане на слоевете – сребърни, сребърни наноструктурирани и композитни самостоятелно е постигнала съществена част от докладваните експериментални резултати, както и анализите от приложените методи за охарактеризиране.

Посещението ѝ на водения от мен специализиран курс по електронна микроскопия към Центъра за обучение към БАН разкри, че Весела Катрова е отговорен млад човек, който се отнася сериозно към поставените проблеми, задълбочено и старателно търси техните решения, подход, който е намерил израз и в представената стойностна и добре оформена дисертация.

2.6. Преценка на публикациите по ДТ: брой; характер на изданията, в които са отпечатани. Какво е отражението им в науката?

Резултатите от дисертационния труд са публикувани в 3 научни статии в списания с импакт-фактор. В едната публикация докторантката е първи автор. Върху статиите са забелязани 17 цитата, което е много добър показател за актуалността на темата и значимостта на публикуваните резултати.

Резултатите са представени и на 6 научни форума – 4 национални и 2 международни, проведени в България.

2.7. Критични бележки и мотивирани препоръки за бъдещо използване на научните и научно-приложните приноси.

Забележките ми по дисертацията са основно редакционни и не касаят същността, достоверността и значението на получените резултати и дисертационния труд като цяло, а само изказа и получените в резултат неточности в обясненията и интерпретацията на резултатите.

1) За част от формулите не са обяснени всички включени символи, напр. в (1) трябва да се поясни какво се отбелязва с „ ω “, колкото и тривиално да е това означение. В (1.1) няма обяснение за E_f и т.н.

2) стр. 39: В обяснението на интензитета на плазмонните пикове в случая на кубични и тетраедрични частици са допуснати неточности: „натрупването на електрони в остриетъгли е по-голямо в сравнение с другите части, което се наблюдава при форма на нанокуб.“, „В тетраедър остриетъгловите ръбове се намират в една равнина“.

3) На фиг. 3.3 е представена граничната повърхност слой – подложка според надписа на фигурата, а в текста е отбелязано, че това е границата въздух - подложка. Съответно има разминаване в означението на ъглите на падане θ_0 и θ_i на фигурата и във формулата.

4) В случая на сребърни слоеве, отложени върху полимерни подложки, морфологията е визуализирана с ТЕМ и в този смисъл определената концентрация на частиците е не повърхностна, а обемна (фиг. 4.16 и текст на стр. 79).

Имам и следните въпроси:

1) На какво се дължи гладкостта и по-високата твърдост на терасите, описани в морфологията на слой с маса $m_s = 10.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ върху Si подложка (фигура 4.2в), в сравнение с Ag зърната?

2) Защо отлагането на сребърните слоеве върху слой PMMA и обемен PMMA става при толкова различни стойности на m_s (съответно $0.8 \mu\text{g}/\text{cm}^2$; $1.2 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ за слой и $6.5 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ за обемен)? Намерена ли е скорост на отлагане, при която и в обемен полимер се получава сливане на сребърните частици, както в случая с полимерен слой (фиг. 4.14 б).

3) Като се има предвид, че върху силициева подложка се формират по-разляти сребърни клъстери (стр. 64, фиг. 4.1), как би се обяснил експериментално наблюдавания факт за образуване на сребърен слой с по-финозърнеста структура върху този тип подложки, в сравнение със слоя, отложен върху ВК-7 (стр. 66, фиг. 4.3)?

2.8. Авторефератът изготвен ли е съгласно изискванията, правилно ли отразява основните положения и научните приноси на ДТ?

Авторефератът е добре оформен и отговаря напълно на изискванията за обем и съдържание. Включва основните резултати на изследването и научните приноси на дисертационния труд.

2.9. Заключение с ясно становище да се даде или не научната степен.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд представлява подробно и задълбочено изследване на получаването на тънки слоеве от сребро и нанокomпозити сребро-полимер, с цел прилагане на тези материали в нанофотониката.

Експерименталните методи за отлагане на слоевете и получаване на нанокomпозитите, както и аналитичните са прецизно подбрани, за да се получат тънки слоеве от сребро с различен тип структура, както и композитни материали от сребро и полимер с определени структура и оптични свойства, подходящи за планираното приложение.

Постигнатите резултати са представени в достатъчно на брой научни публикации в издания с „импакт фактор“ и са получили силен отзвук в научната литература. Направените забележки са редакционни и не оказват влияние върху стойността на дисертацията.

Ето защо, напълно убедено препоръчвам на уважаемите членове на Научното жури и Научния съвет на Института по оптическиматериали и технологии на БАН, да присъдят образователната и научна степен „доктор“ в професионално направление: 4.1 Физически науки, специалност „Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя“, на магистър Весела Миткова Катрова.

07.10.2020 г.

Изготвил рецензията: .

Заличено на основание

на Регламент (ЕС) 679

от 2016 г.

/доц. д-р Даниела Карашанова/