

РЕЦЕНЗИЯ



върху дисертационен труд за придобиване на образователна и научна степен „Доктор“ в област на висше образование „Технически науки“, професионално направление 5.2 „Електротехника, електроника и автоматика“, научна специалност “Технология на електронното производство”

Автор на дисертационния труд: маг. инж. Цветозар Дамянов Цанев, катедра „Микроелектроника“, ФЕТТ, Технически университет – София

Тема на дисертационния труд: „Изследване на оксидни и хибридни оксид-полимерни пиезоелектрични елементи с приложение в нано- електромеханични системи (НЕМС)“

Рецензент: проф. дтн Румяна Кирилова Коцилкова, Институт по механика при Българската академия на науките

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научноприложно отношение. Степен и нива на актуалността на проблема и конкретните задачи, разработени в дисертацията

Дисертационният труд е разработен в актуална област на микроелектронните технологии, свързана с разработване на енергоносители, които са достатъчно компактни и удобни за интегриране към различни устройства. Този проблем е актуален както в научно, така и в научно-приложно отношение, тъй като изисква разработването на нови материали и технологии, както и нови принципи за работа, които се прилагат в технологичната реализация на устройства за чиста енергия. Както целта на настоящата дисертация, така и поставените задачи в нея са фокусирани върху решаването на съществуващи проблеми за усилване на пиезоелектричното напрежение, като компонент за повишаване на ефективността на преобразуване на механичната енергия в електрическа и за увеличаване на изходната електрическа мощност. Обект на изследването са тъкослойни пиезоелектрични елементи от екологично съобразните безоловни оксидни материали за приложение като алтернативни източници на енергия в МЕМС и НЕМС.

2. Степен на познаване състоянието на проблема и творческа интерпретация на литературния материал

Дисертационният труд включва добре структуриран литературен обзор от 40 стр., върху 95 литературни източника (от общо 187), който описва състоянието на научните изследвания по темата. Обзорът обобщава базовите познания за пиезоелектричния ефект, описва механизъмът на генериране на пиезоелектричество, принципите на работа на пиезоелектриците, както и типовите конструкции на пиезоелектрични елементи. Представени са също основните материали, използвани за изграждане на пиезоелектрични алтернативни източници на енергия, и са обобщени съвременните хибридни многослойни и композитни пиезоелектрични генератори. Доброто познаване на

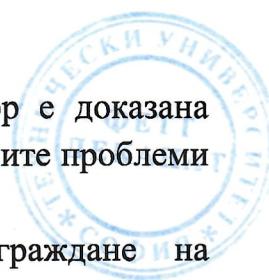


състоянието на проблема се вижда и от таблици 1.1-1.4, в Глава 1, в които са сравнени параметри, характеристики и материали на съвременни многослойни и композитни пиеzoелектрични генератори. Дадени са основните математически зависимости, описващи работата на пиеzoелектричните наногенератори. Разгледани са и съвременните технологични процеси за изграждане на пиеzoелектрични слоеве иnanoструктури с приложение като генератори на електрическа енергия. Направени са изводи за перспективите пред пиеzo-наногенераторите в бъдещи приложения за специфични микро- и наноелектронни изделия. В заключение, дисертантът е направил критичен преглед на проблеми, ограничения и трудности, свързани с материалите, свойствата им и производствените техники, и на тази база е формулирал целта и задачите на дисертационния труд.

3. Съответствие на избраната методика на изследване с поставената цел и задачи на дисертационния труд

Избраната методика на изследване напълно съответства на поставената цел и на четерите задачи на дисертационния труд. Използвани са различни технологии за синтез, както и експериментални методи за изследване и математически методи за симулации. От ключово значение е адаптирането на технологията за вакуумно високочестотно катодно разпрашване за отлагане на слоеве от малко изследвани безоловни пиеzoелектрични материали, като калиев ниобат (KNbO_3) върху гъвкава полимерна подложка и на цинков оксид, легиран с галий (GZO) върху силициева подложка. Приложени са съвременни експериментални методи за изследване на структурата (като SEM, AFM и рентгенова дифракция) и методи за изследване на пиеzoелектричното поведение. Проведено е симулационно изследване на тънкослойни пиеzoелектрични преобразуватели с концентратори на механично напрежение, чрез софтуерен продукт „COMSOL Multiphysics“. Разработена е оригинална технология за синтез на подредени нанонишви от KNbO_3 и от пиеzoелектричен полимер, чрез шаблонно запълване на нанопорест аноден алуминиев оксид ААО, което представлява новост за нуждите на МЕМС преобразувателни структури. На тази база са решени задачите и е постигната целта на дисертационния труд, а именно повишаване на добива на пиеzoелектрично напрежение, а в резултат на това и на електрическа мощност, в неизследвани до този момент безоловни тънкослойни материали, получени по технология, съвместима с технологията на производство на интегралните схеми.

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



В уводната глава, на базата на обстоен литературен обзор е доказана актуалността на разработваната тематика, дефинирани са нерешените проблеми и са формулирани целта и задачите на дисертационния труд.

Във втора глава, е разработена технология за изграждане на пиеzoелектрични структури от слабо изследвани безоловни оксиди, като калиев ниобат KNbO₃, чрез вакуумно разпрашване върху гъвкава полимерна подложка от полиетилен нафталат (PEN). Изследвани са структурата, пиезоелектричното поведение и механичната устойчивост на пиезоелектричните материали при циклични натоварвания. Изучена е съвместната работа на пиезоелектрични структури със специализирани интегрални схеми и е показано, че те могат да работят в режим на генериране и съхранение на енергия. Чрез взаимовръзки между пиезоелектричните коефициенти, морфологията и технологичните условия на получаване на слоеве от цинков оксид, легиран с галий (GZO) върху силициева подложка, са изградени сензорни структури от мембрлен тип, с висока чувствителност.

В трета глава за първи път е изследван тънъкослоен пиезоелектричен генератор, съдържащ кръгови концентратори на механично напрежение. Проведено е симулационно изследване, като на тази база са проектирани и симулирани тънкослойни пиезоелектрични генератори на основата на калиев ниобат, с оптимизирана топология на концентратори, водеща до повишен добив на електрическа енергия.

В четвърта глава е изследвано шаблонно запълване на нанопорест аноден алуминиев оксид ААО с пиезоелектричен материал от KNbO₃, чрез вакуумно високочестотно разпрашване, което представлява новост за МЕМС преобразувателни структури. Изследвана е степента и равномерността на запълване в зависимост от диаметъра на нанотръбичките ААО и от тяхната дължина. Получени са подредени нанонишви от KNbO₃, както и от пиезоелектричен полимер (PVDF-TrFe), като е показано предимството им за повишиване ефективността на преобразуване на механични въздействия в електрическа енергия, спрямо елементи с неструктурirани слоеве,

Следва заключение и формулиране на научно-приложните и приложни приноси на дисертационния труд, както и библиография.

5. Научни и/или научноприложни и приложни приноси на дисертационния труд

Считам, че приносите на дисертацията имат предимно научно-приложен и приложен характер. Общо са формулирани 6 научно-приложни и 1 приложен приноси, които са изведени към отделните Глави 2, 3 и 4, и повторно са представени в частта „Научно-приложни и приложни приноси“. Те могат да бъдат обобщени както следва:



Към Глава 2 са формулирани три научно-приложни приноса, които са свързани с разработени две технологии за контролиране получаване на нанопокрития от калиев ниобат и от цинково-галиев оксид, както и на методика за тестване на пиеzoелектричната реакция на тънкослойни пиеzoелектрични генератори от KNbO₃. На тази база са получени и характеризирани тънкослойни преобразуватели (наногенератори) от безоловен материал KNbO₃ върху гъвкава PEN подложка, които доставят енергия ~7,8 mW/N (780 μW/kg). Изградена е и сензорна структура от мембрлен тип от цинково-галиев оксид (GZO) отложен върху силиции, която е подходяща за MEMS/HEMS сензори на натиск/натоварване с висока чувствителност от 5 mV/g.mm².

Към Глава 3 са формулирани два научно-приложни приноса. За първи път е изследван тънкослоен пиеzoелектричен генератор, съдържащ кръгови концентратори на механично напрежение. На тази база е разработена технология за производство на тънкослойни пиеzoелектрични генератори с подобрена ефективност на преобразуване, поради структурираните слоеве с концентратори на механично напрежение.

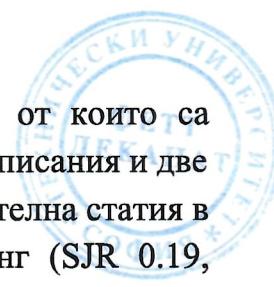
Към Глава 4 са формулирани един научно-приложен и един приложен принос. Създадена е оригинална технология за наноструктуриране на пиеzoелектрични оксиidi и полимери под формата на нановлакна, чрез матрично-асистирано израстване в нанопорест аноден алуминиев оксид. Реализирани и изследвани са наноструктурирани генераторни елементи със значително повишена ефективност на преобразуване на механични въздействия в електрическа енергия спрямо елементи с неструктурни слоеве. Като приложен принос е създадена лабораторна установка за анодиране на алуминий при повищено напрежение за разширяване на диаметъра на нанопорите, с поддържане на ниска постоянна температура, което позволява да се регулира размера и разпределението на нановлакната в диелектричната матрица.

Считам, че получените резултати са оригинални и напълно съответстват на изискванията за дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „Доктор“.

6. Оценка за степента на личното участие на дисертанта в приносите

Оценям като водещо личното участие на дисертанта в приносите по дисертацията, като се байрам на участието му публикациите по дисертацията, където той е самостоятелен автор в една публикация, първи автор в 3 публикации и втори автор в три публикации от приложения списък.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд: брой, характер на изданията, в които са отпечатани. Отражение в науката – използване и цитиране от други автори, в други лаборатории, страни и пр.



Представени са 7 публикации по дисертационния труд, 6 от които са индексирани в SCOPUS и Web of Science, в това число 5 статии в списания и две в сборници на IEEE конференции. Докторантът има една самостоятелна статия в международно списание, индексирано в SCOPUS с импакт ранг (SJR 0,19, квартил Q3). Две от публикациите са в списания с висок импакт фактор 7,147 (Q1) и 3,623 (Q2), и една е в списание с импакт ранг (SJR 0,198), като и трите публикации са с отворен достъп. В допълнение, резултатите са представени на 5 международни конференции, три от които в България и две в чужбина.

Изследванията са намерили широк отзив сред научната общност у нас и в чужбина. Забелязани са 13 цитирания в SCOPUS (без автоцитирания) на три от публикациите по дисертацията.

8. Използване на резултатите от дисертационния труд в научната и социалната практика

В допълнение към 7-те публикации по дисертацията, резултатите от дисертационния труд на Цветозар Цанев са приети и аprobирани в три научно-изследователски проекта към катедра „Микроелектроника“ на ТУ-София. Това са два проекта за фундаментални научни изследвания към ФНИ: ДН 07/13 (2016-2020) и КП-06-Н27/1 (2018-2022), по които докторантът е работил като участник в научния колектив; и един проект в помощ на докторантите, № 192ПД0006-03, НИС на ТУ-София, по който той е разработил Глава 4 на дисертацията.

Също така, резултатите от дисертацията намират отражение в учебния процес на катедра „Микроелектроника“ на ТУ-София, като от тях са подгответи две лабораторни упражнения по дисциплините „Микроелектронни технологии за алтернативни източници на енергия“ и „Наноматериали“, които се използват в специализирани магистърски курсове към катедрата.

9. Оценка на съответствието на автореферата с изискванията за изготвянето му, както и на адекватността на отразяване на основните положения и приносите на дисертационния труд

Авторефератът съответства на изискванията за изготвяне, като синтезирано и адекватно представя основните резултати от всички глави и обобщава приносите на дисертационния труд.

10. Мнения, препоръки и бележки

Дисертацията безспорно съдържа интересни и оригинални резултати и използва много богата методология за разработване и изследване. В допълнение, препоръчвам на дисертанта да направи предварителен термичен анализ чрез DSC/TGA на материалите, които използва, за да прецизира по-добре температурните условия на отлагане във вакуумната камера. В дисертацията, на стр. 64, към т. 2.2., се твърди, че „температурата във вакуумната камера е до 110 °C, което е с приблизително 40 °C температурен запас под прага на не обратима

топлинна деградация на PEN подложките“, като се цитира лит. източник [122]. Но, в същност прагът на необратима топлинна деградация на PEN е $T_{onset} \sim 350^\circ\text{C}$; температурата му на топене е 270°C ; температурата на встъкляване/омекване е $T_g=120^\circ\text{C}$, а температура на непрекъсната работа е 155°C , според DSC/TGA изследвания в литературата. [<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391013002607>].

Добрата термична стабилност на PEN полимера би позволила отлагането на слоевете KNbO₃ да се проведе при температура в камерата по-висока от 110°C , (напр. около и над температурата на встъкляване/омекване, $120 - 150^\circ\text{C}$), когато полимерните молекули преминават от стъкловидно във високоеластично състояние. При тези температурни условия се очаква по-добра адхезия на отложния филм към полимерната подложка, което би подобрило механичната устойчивост при циклични натоварвания. Освен това, чрез DSC анализа могат да се определят и температурно зависимите фазови преходи на KNbO₃ и ZnO, което ще позволи допълнително да се контролира процеса на ВЧ отлагане, съобразено с фазовите преходи и пиезоелектричните свойства на отложените филми.

Препоръката е насочена предимно към по-нататъшната работа на дисертанта и не намалява значимостта на получените резултати в този труд.

11. Заключение с ясна положителна или отрицателна оценка на дисертационния труд

Считам, че получените от маг. инж. Цветозар Дамянов Цанев резултати са оригинални и напълно съответстват на изискванията за дисертационен труд за придобиване на образователната и научна степен „Доктор“. Разработките в дисертацията са описани компетентно и в необходимата пълнота, изводите и заключенията са много добре построени и аргументирани. Докторантът е покрил минималните изисквания на ТУ-София (съbral е над 54 точки по показател от група „Г“, които надвишават минималните изисквания от 30 точки).

Получените в дисертационния труд научно-приложни и приложни приноси, високото образователно ниво и натрупания теоретически и изследователски опит, с постигнати практически резултати в една актуална научна област, ми дават достатъчни основания убедено да препоръчам на уважаемото жури да присъди на маг. инж. Цветозар Дамянов Цанев образователната и научна степен „Доктор“ в областта на висше образование „Технически науки“, професионално направление 5.2 „Електротехника, електроника и автоматика“, научна специалност “Технология на електронното производство”.

Дата: 03.01.2024 г.
гр. София

РЕЦЕНЗЕНТ : (n)
(проф. дтн Румяна Коцилкова)



ТУ - СОФИЯ
ФЕТТ
ВЯРНО С ОРИГИНАЛА



R E C E N Z Y

on a dissertation work for the acquisition of the educational and scientific degree "Doctor" in the field of higher education "Technical Sciences", professional direction 5.2 "Electrical Engineering, Electronics and Automation", scientific specialty "Electronic Production Technology"

Author of the dissertation: M.Sc. Eng. Tsvetozar Damyanov Tsanev, Microelectronics Department, FET, Technical University - Sofia

Dissertation topic: "Investigation of oxide and hybrid oxide-polymer piezoelectric elements with application in nano-electromechanical systems (NEMS)"

Reviewer: Prof. Dr. Rumiana Kirilova Kotsilkova, Institute of Mechanics at the Bulgarian Academy of Sciences

1. Relevance of the problem developed in the dissertation in scientific and applied terms. Degree and levels of relevance of the problem and the specific tasks developed in the dissertation

The dissertation work is developed in an up-to-date field of microelectronic technologies related to the development of energy carriers that are compact enough and convenient for integration into various devices. This problem is relevant in both scientific and scientific-applied terms, as it requires the development of new materials and technologies, as well as new principles of operation, which are applied in the technological implementation of clean energy devices. Both the purpose of this dissertation and the tasks set in it are focused on solving existing problems of piezoelectric voltage amplification, as a component to increase the efficiency of converting mechanical energy into electrical energy and to increase the output electrical power. The object of the study is thin-layer piezoelectric elements from environmentally friendly lead-free oxide materials for use as alternative energy sources in MEMS and NEMS.

2. Degree of knowledge of the state of the problem and creative interpretation of the literary material

The dissertation includes a well-structured literature review of 40 pages, on 95 literary sources (out of a total of 187), which describes the state of scientific research on the topic. The overview summarizes the basic knowledge of the piezoelectric effect, describes the mechanism of generating piezoelectricity, the working principles of piezoelectrics, as well as the typical constructions of piezoelectric elements. The main materials used to build piezoelectric alternative energy sources are also presented, and the state-of-the-art hybrid multilayer and composite piezoelectric generators are summarized. A good knowledge of the state of the problem is also seen from Tables 1.1-1.4, in Chapter 1, in which parameters, characteristics and materials of advanced



multilayer and composite piezoelectric generators are compared. The main mathematical dependencies describing the operation of piezoelectric nanogenerators are given. The modern technological processes for the construction of piezoelectric layers and nanostructures with application as generators of electrical energy are also examined. Conclusions are made about the prospects for piezo-nanogenerators in future applications for specific micro- and nanoelectronic devices. In conclusion, the dissertant has made a critical review of problems, limitations and difficulties related to materials, their properties and production techniques, and on this basis has formulated the purpose and tasks of the dissertation.

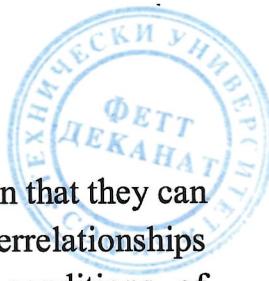
3. Compliance of the selected methodology of research with the set goal and tasks of the dissertation

The selected research methodology fully corresponds to the set goal and the four tasks of the dissertation work. Different synthesis technologies are used, as well as various experimental test methods and mathematical simulation methods. Adapting vacuum high-frequency sputtering technology to deposit layers of unexplored lead-free piezoelectric materials such as potassium niobate (KNbO_3) on a flexible polymer substrate and gallium-doped zinc oxide (GZO) on a silicon substrate is the key. Advanced experimental methods for studying the structure (such as SEM, AFM and X-ray diffraction) and methods for studying the piezoelectric behavior were applied. A simulation study of thin-film piezoelectric transducers with mechanical stress concentrators is carried out using the "COMSOL Multiphysics" software product. An original technology was developed for the synthesis of ordered nanowires of KNbO_3 and of piezoelectric polymer, by template filling of nanoporous anodic aluminum oxide AAO, which represents a novelty for the needs of MEMS conversion structures. On this basis, the tasks were solved and the goal of the dissertation work was achieved, namely, increasing the yield of piezoelectric voltage, and as a result, of electric power, in hitherto unexplored lead-free thin-film materials obtained by a technology compatible with the technology of production of integrated circuits.

4. Brief analytical characterisation of the nature and assessment of the credibility of the material on which the dissertation contributions are built

In the *introductory chapter*, on the basis of a thorough literature review, the topicality of the developed topic is proven, the unsolved problems are defined and the purpose and tasks of the dissertation are formulated.

In the *second chapter*, a technology was developed to build piezoelectric structures from weakly studied lead-free oxides, such as potassium niobate KNbO_3 , by vacuum sputtering on a flexible polyethylene naphthalene (PEN) polymer substrate. The structure, piezoelectric behaviour and mechanical resistance of piezoelectric materials under cyclic loads were investigated. The interworking of piezoelectric



structures with specialized integrated circuits was studied and it is shown that they can operate in the mode of energy generation and storage. Through interrelationships between piezoelectric coefficients, morphology and technological conditions of gettering gallium-doped zinc oxide (GZO) layers on a silicon wafer, membrane-type sensor structures with high sensitivity were constructed.

In the *third chapter* a thin film piezoelectric generator containing circular mechanical stress concentrators was investigated for the first time. A simulation study was carried out, and on this basis thin film piezoelectric generators based on potassium niobate were designed and simulated, with an optimized topology of concentrators leading to an increased yield of electrical energy.

In the *fourth chapter*, template filling of nanoporous anode alumina AAO with piezoelectric material of KNbO₃ was investigated, by vacuum high frequency sputtering, which represents a novelty for MEMS transducer structures. The degree and uniformity of filling was studied depending on the diameter of the AAO nanotubes and their length. Stacked nanofilaments of KNbO₃ as well as piezoelectric polymer (PVDF-TrFe) were obtained, showing their advantage in increasing the efficiency of converting mechanical effects into electrical energy compared to elements with unstructured layers.

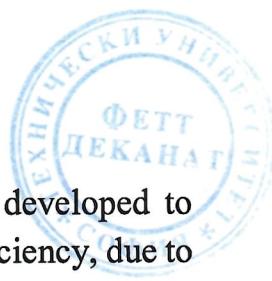
Following is a *conclusion and formulation of the scientific, applied and applied contributions* of the dissertation, as well as a bibliography.

5. Scientific and/or scientifically applied and applied contributions of the dissertation

I believe that the contributions of the dissertation are mainly scientifically applied and applied in nature. In total, 6 scientifically-applied and 1 applied contributions are formulated, which are derived from the individual Chapters 2, 3 and 4, and are represented in the section "Scientific-Applied and Applied Contributions". They can be summarized as follows:

In Chapter 2, three scientific and applied contributions are formulated, which are related to the developed two technologies for controllable production of nanocoatings of potassium niobate and zinc-gallium oxide, as well as a methodology for testing the piezoelectric response of thin-film piezoelectric generators from KNbO₃. On this basis, thin film converters (nanogenerators) of unleaded material KNbO₃ on a flexible PEN pad were obtained and characterized, which deliver energy ~7.8 mW/N (780 μW/kg). A zinc-gallium oxide (GZO) membrane-type sensor structure deposited on silicon has also been built, which is suitable for MEMS/NEMS compression/load sensors with a high sensitivity of 5 mV/g.mm².

In Chapter 3, two scientific and applied contributions are formulated. For the first time, a thin-film piezoelectric generator containing circular mechanical stress



concentrators was investigated. On this basis, a technology has been developed to produce thin film piezoelectric generators with improved conversion efficiency, due to the structured layers with mechanical stress concentrators.

To Chapter 4 are formulated one scientifically-applied and one applied contributions. An original technology for nanostructuring piezoelectric oxides and polymers in the form of nanofibers has been created, through matrix-assisted growth into nanoporous anode alumina. Nanostructured generator elements with significantly increased efficiency of converting mechanical impacts into electrical energy versus elements with unstructured layers have been realized and investigated. As an applied contribution, a laboratory setup for anodizing aluminum at elevated voltage was created to expand the diameter of nanopores, with maintaining a low constant temperature, which allows to adjust the size and distribution of nanofibers in the dielectric matrix.

I believe that the results obtained are original and fully comply with the requirements for dissertation for acquiring the educational and scientific degree "Doctor".

6. Assessment of the extent of the dissertant's personal involvement in contributions

I appreciate as leading the personal participation of the dissertator in the contributions to the dissertation, as I admire his participation in the publications, where he is an independent author in one publication, first author in 3 publications and second author in three publications from the attached list..

7. Evaluation of publications on the dissertation: number, nature of the publications in which they are printed. Reflection in science – use and citation by other authors, in other laboratories, countries, etc.

Seven dissertation papers are presented, 6 of which are indexed in SCOPUS and Web of Science, including 5 journal articles and two in proceedings of IEEE conferences. The PhD student has one independent article in an international journal, indexed in SCOPUS with impact rank (SJR 0.19, quartile Q3). Two of the publications were in journals with high impact factors 7.147 (Q1) and 3.623 (Q2), and one was in journal with impact rank (SJR 0.198), all three publications being open access. In addition, the results were presented at 5 international conferences, three of which in Bulgaria and two abroad.

The research has found a wide resonance among the scientific community at home and abroad. 13 citations were noticed in SCOPUS (without autocitations) of three of the publications on the dissertation.

8. Use of the results of the dissertation in scientific and social practice.



In addition to the 7 publications on the dissertation, the results of Tsvetozar Tsanev's dissertation were tested in three research projects at the Microelectronics Department of the Technical University of Sofia. These are two fundamental research projects at BNSF: DN 07/13 (2016-2020) and KP-06-H27/1 (2018-2022), on which the PhD student has worked as a participant in the scientific team; and a project in support of PhD students, No 192PD0006-03, NIS of the Technical University of Sofia, on which he has developed Chapter 4 of the dissertation.

Also, the results of the dissertation are reflected in the educational process of the Microelectronics Department of the Technical University of Sofia, and two laboratory exercises in the disciplines "Microelectronic Technologies for Alternative Energy Sources" and "Nanomaterials" have been prepared, which are used in specialized master's courses at the department.

9. Assessment of the compliance of the CV with the requirements for its preparation, as well as the adequacy of reflecting the basics and contributions of the dissertation

The autoreferat corresponds to the requirements for drafting, synthesized and adequately presenting the main results of all chapters and summarizing the contributions of the dissertation.

10. Opinions, recommendations and notes

The dissertation undoubtedly contains interesting and original results and uses various research methodologies. In addition, I recommend that the dissertant make a preliminary thermal analysis by DSC/TGA of the materials he uses to better refine the temperature conditions of deposition in the vacuum chamber. In the dissertation, on p. 64, to item 2.2., it is claimed that "the temperature in the vacuum chamber is up to 110 C, which is approximately 40 °C temperature store below the threshold of irreversible thermal degradation of the PEN pads", quoting lit. source [122]. But, in fact, the threshold of irreversible thermal degradation of PEN is $T_{onset} \sim 350^\circ\text{C}$; its melting point is 270 °C; the glass / softening temperature is $T_g = 120^\circ\text{C}$ and the continuous operating temperature is 155°C, according to DSC/TGA studies in the literature. [<https://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0141391013002607>].

The good thermal stability of the PEN polymer would allow the deposition of the KNbO₃ layers to take place at a temperature in the chamber higher than 110 °C (e.g. around and above the glass/softening temperature, 120 - 150 °C) when the polymer molecules pass from a vitreous to a viscoelastic state. Under these temperature conditions, a better adhesion of the deposited film to the polymer substrate is expected, which would improve the mechanical resistance under cyclic loads. Moreover, by DSC analysis the temperature dependent phase transitions of KNbO₃ and ZnO can also be



determined, which will allow to further control the HF deposition process consistent with the phase transitions and piezoelectric properties of the deposited films.

The recommendation is primarily aimed at the further work of the dissertant and does not diminish the significance of the results obtained in this work.

11. Conclusion with a clear positive or negative evaluation of the dissertation

I believe that the received from Mag. Eng. Tsvetozar Damyanov Tsanev's results are original and fully correspond to the requirements for a dissertation work for obtaining the educational and scientific degree "Doctor". The developments in the dissertation are described competently and in the necessary completeness, the conclusions and conclusions are very well constructed and argued. The doctoral student has met the minimum requirements of TU-Sofia (he collected more than 54 points according to the indicator of group "G", which exceeds the minimum requirements of 30 points).

The scientific-applied and applied contributions received in the dissertation work, the high educational level and the accumulated theoretical and research experience, with achieved practical results in an up-to-date scientific field, give me sufficient grounds to confidently recommend to the esteemed jury to award the M.Sc. Eng. Tsvetozar Damyanov Tsanev, the educational and scientific degree "Doctor" in the field of higher education "Technical Sciences", professional direction 5.2 "Electrical engineering, electronics and automation", scientific specialty "Technology of electronic production".

Date: 03.01.2024 г.

Sofia

Reviewer: (n)

(Prof. DSc. Rumiana Kotsilkova)

