

РЕЦЕНЗИЯ

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

Автор на дисертационния труд: **ас. Биляна Чавдарова Георгиева**

Тема на дисертационния труд: **„Вакуумно отложени Sn-O-Te слоеве като сензори за влага и редукиционни газове”**

Рецензент: Снежана Миланова Китова-Николова, проф. д-р, ИОМТ, БАН

1. Кратки биографични данни за докторанта.

Биляна Георгиева е завършила Софийския Университет “Св. Климент Охридски”, Химически Факултет през 1997 г. Тя постъпва на работа в Централна лаборатория по фотопроекти през 2000 г. като химик, а през 2002 - 2004 г. е редовен докторант в ЦЛАФОП. След приключване на срока на докторантурата е назначена в ЦЛАФОП като химик. През 2007 г. е назначена като н.с. III ст., а през 2010 г. - като асистент в новоформирания Институт по оптически материали и технологии. Омъжена е, има едно дете.

2. Обща характеристика на дисертацията.

Дисертационният труд на Биляна Георгиева е написан на 119 стр., 53 фиг., и 5 таблици. Цитирани са 123 литературни източника.

Развитието на надеждни и преносими сензори за газ, които могат да откриват вредни газове в реално време с висока чувствителност и селективност е изключително важно и е обект на интензивни изследвания. Полупроводниковите газови сензори на базата на метални оксиди (ZnO , In_2O_3 , SnO_2 и т.н.) са предпочитани, тъй като те са сравнително евтини, дълготрайни, с висока чувствителност и бързо време за отговор и могат да се произвеждат бързо и в голям мащаб с лесно контролируеми процеси.

Един от най-изследваните материали за газови сензори през последните 3-4 десетилетия е SnO_2 . Съвременните газови сензори на база SnO_2 регистрират много ниски концентрации на запалими или токсични газове, както и органични пари и влага. Един от основните недостатъци на сензорите на база SnO_2 обаче е тяхната ниска селективност, т.е. невъзможността да се открие наличието на даден газ в смес от много газове. Възможните начини за решение на този проблем е допълнителното дотиране с различни дотиращи елементи – благородни метали или други оксиди. Друг основен проблем на газовите сензори на база SnO_2 е стабилността им във времето и необходимостта от често калибриране.

Сензорните свойства на оксидните слоеве се определят преди всичко от тяхната структура (кристална или аморфна), морфология и размер на частиците, които зависят в голяма степен от метода на получаването им. Поради това, усилията на много изследователски групи са насочени към разработването на нови и усъвършенстване на съществуващите методи за получаване на тънки слоеве от SnO_2 , предназначени за адсорбционни газови сензори. Целта е да се постигне по-висока чувствителност и най-вече да се подобри селективността към определен газ в присъствието на смес от газове.

В дисертационния труд на Биляна Георгиева се използва един съвършено нов метод за получаване чрез изпарение във вакуум на наноразмерни слоеве на базата на калаен оксид. Докторантката си поставя за цел да изследва физикохимичните и сензорните им свойства по отношение на влага и редукионни газове като етанол.

Разработваният в дисертационния труд проблем е несъмнено актуален както в научен така и в научно-приложен аспект като се имат предвид потенциалните възможности за приложение на изследваните наноразмерните слоеве като сензори за влага и редукионни газове.

Литературният обзор е написан прецизно и ясно и показва, че докторантката познава състоянието на проблема. Разгледани са типовете газови сензори, обърнато е специално внимание на сензорите за влага и методите за получаване на тънки слоеве от калаен оксид. Задълбочено и критично е разискван механизма на сензорния ефект и влиянието на различните дотиращи елементи. Въз основа на направения литературен обзор напълно обосновано е мотивирана целта на дисертационния труд.

За осъществяване на поставените цели и задачи в настоящия дисертационен труд са използвани голям брой разнообразни методики. В ЦЛАФОП от Константинов и сътрудници е разработен метод за получаване на тънки слоеве от SnO_2 чрез съвместно изпарение във вакуум на Sn и TeO_2 . Установено е, че по време на кондензацията между двете вещества протича реакция, при която се получават аморфни филми изградени от финозърнеста матрица от SnO_2 и диспергирана фаза, чиито състав зависи от атомното съотношение Sn/Te и условията на изпарение. Методът е съвместим с конвенционалната микроелектроника и дава възможност за контролирана промяна в състава и структурата на слоеве; отлагане на директно дотирани с Te слоеве и за включване допълнително на различни дотиращи елементи.

Докторантката използва този метод за получаване на наноразмерни Sn-O-Te слоеве. Скоростите на изпарение на веществата са контролирани с кварцови резонатори. Дебелините на отложените слоеве са измервани с профиломер "Talystep". Съставът на филмите е контролиран посредством рентгенов микроанализ (EDS) в сканиращ електронен микроскоп (SEM) и Оже електронна спектроскопия (AES).

Повърхностната морфология на слоевете, отложени върху различни подложки е изследвана чрез сканираща електронна микроскопия (SEM). Обемната микроструктура на филмите е изследвана чрез трансмисионна електронна микроскопия (TEM). Използвани са светлополева (Bright Field, BF) и тъмно полева (Dark Field, DE) микроскопия, както и електронна дифракция от избрана област (SAED).

Сензорните отношения на тънките Sn-O-Te и тези дотирани с Pt са изследвани в специално конструирана от докторантката климатична камера. С помощта на разработената компютърна програма на базата на продукта Labview е реализирано автоматично измерване на съпротивлението на образците с многоканален омметър при промяна на относителната влажност и при различна концентрация на алкохолни пари.

Използуваните в дисертацията методики са добре подбрани и прецизирани и могат да дадат отговор на поставените задачи.

В дисертацията е използван съвършено нов подход за получаване на сензори на базата на SnO_2 чрез изпарение във вакуум на Sn и TeO_2 . Съвместното контролируемо изпарение от 2 източника е една много прецизна и трудоемка задача, с която докторантката се е справила отлично. Намерени са подходящи източници за изпарение на

различните вещества. Охарактеризирани са източниците на изпарение и е изчислено кондензираното вещество във всяка точка от подложката. Резултатите от експериментите показват много добро съвпадение между заложените и получените дебелини на слоевете и атомните съотношения. Използваният метод е изключително гъвкав и перспективен, тъй като предлага лесно и възпроизводимо получаване на слоеве със желани съотношения на компонентите, възможности за вариране, както на размера, така и на структурата на слоевете чрез контролирана промяна на условията на изпарение, което силно улеснява получаването на наноразмерни сензори.

Установено е, че тънките слоеве на база Sn-O-Te, получени чрез съвместна кондензация на Sn и TeO₂, в целия диапазон от съотношения ($R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,3 \div 2,3$) са аморфни, с колонна структура и ниска плътност, което е индикация за голяма развита повърхност. След термично третиране, тънките слоеве кристализират и променят състава си. Съставът на термично третирани слоеве силно зависи от изходното съотношение $R_{\text{Sn/Te}}$ и от вида на нагряването.

Докторантката е провела задълбочено изследване за установяване на връзката между състава, структурата и сензорните свойства на отложените слоеве. С цел изясняване на механизма на сензорния ефект спрямо влага е проследена температурната зависимост на електрическото съпротивление на слоевете и е определена активиращата енергия при ниска влажност. На базата на кинетичните изследвания и температурните зависимости е направено заключението, че водните молекули са физически адсорбирани на повърхността на сензорния слой. Предложена е и най-вероятната реакция между водните молекули и кислородните адсорбати на повърхността на отложения слой.

Изследванията на сензорните отнасяния на слоевете показват, че аморфните Sn-O-Te тънки слоеве със съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 0,4 \div 0,9$ имат висока чувствителност, висока селективност, бърз отговор, кратък възстановителен период, много добра възпроизводимост и стабилност във времето като сензори за влага и то при стайна температура, което е съществено предимство на разработените от докторантката сензорни слоеве. Трябва да се отбележи, че повечето сензори за влага работят при повишени температури.

Установено е, че Sn-O-Te слоеве с атомно съотношение $R_{\text{Sn/Te}} \approx 2,3$, дотирани с Pt и след това термично третирани показват висока чувствителност към етанол при 120 и 240

°C. Предимство на получените сензори за етанол, е че не притежават кръстосана чувствителност към водни пари и амоняк при работна температура около 100 °C. Това дава възможност за конструирането на комбинирано сензорно устройство за измерване на концентрацията на относителната влажност на въздуха и алкохолни пари.

4. Основни научни и научно-приложни приноси

Основните приноси в дисертационния труд могат да се класифицират както следва:

- **Получаване и доказване на нови факти**

- За първи път е показано, че методът за получаване на Sn-O-Te слоеве чрез съвместно изпарение на Sn и TeO₂ може успешно да се приложи за разработване на тънкослойни газови сензори .
- За първи път са изследвани основните параметри на газови сензори за влага и етанол, получени по този нов метод. Установена е много добра чувствителност, селективност и стабилност във времето на сензорните слоеве.

- **Обогатяване на съществуващи знания**

- Получените резултати допринасят за изясняване на механизма на действие на отложените Sn – O- Te слоеве като сензори за влага.

Приносите в дисертационния труд са в значителна степен заслуга на докторантката, тъй като във всичките научните трудове включени в дисертацията тя е първи автор. Основание за това твърдение е не само мястото на докторантката в авторския колектив на публикуваните трудове, а и моите лични впечатления. Познавам Биляна Георгиева още от постъпването ѝ на работа в ЦЛАФОП, свидетел съм на нейното научно израстване и мога да оценя нейния личен принос.

Резултатите от дисертационния труд не са намерили досега практическо приложение, но са предпоставка за по-нататъшно успешно разработване на сензори, чувствителни и към други редукиционни газове.

5. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранната литература.

Дисертационният труд е разработен на базата на 5 научни труда, 2 от които са публикувани в списания с импакт фактор: Diffusion and Defect Data, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials, 2 - J.Phys. Conf.Ser и 1- в материалите от Работните срещи по Нанонаука и нанотехнологии – Nanoscience and Nanotechnology, Heron Press, Sofia. Върху трудовете включени в дисертацията са отбелязани 5 цитата.

Авторефератът отразява правилно основните резултати и приноси на дисертационния труд.

6. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.

Дисертационният труд е добре структуриран, написан е ясно и прецизно и трудно биха могли да се направят никакви съществени забележки. Все пак има и някои пропуски. За съжаление се забелязват правописни грешки, макар и малко на брой. На стр. 55 на фиг.4.3 на е обозначена ординатната ос. Според докторантката по-високата чувствителност към влага на слоевете с атомно отношение $R_{\text{Sn/Te}}$ по-малко от 1 се дължи на наличието на по-голямо количество Те, за който е известно от литературата, че допринася за по-развита повърхност на слоевете. Не е изяснено обаче има ли значение за сензорните свойства на слоевете под каква форма е Те в тях - като елементарен телур или като Te^{4+} . Не е посочено и определената активираща енергия за какъв процес се отнася.

Всички тези забележки обаче не могат да повлияят на много доброто впечатление, което създава докторантката.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на гореизложеното считам, че дисертационният труд напълно отговаря на изискванията на ЗРНСРБ и с пълна убеденост си позволявам да препоръчам на Уважаемото Научно Жури да присъди на ас. Биляна Чавдарова Георгиева образователната и научна степен „Доктор”.

12 октомври 2012 г.

Рецензент:


/проф. д-р Снежана Китова/