

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

Автор на дисертационния труд: **ас. Рени Любомирова Томова**

Тема на дисертационния труд: **„Получаване на йон селективни мембрани чрез фотодотиране на вакуумно изпарени слоеве от халкогенидни стъкла”**

Рецензент: Юлита Борисова Дикова, доц. д-р, ИОМТ ”Акад. Й. Малиновски”, БАН

Дисертационният труд на Рени Томова е написан на 107 страници и съдържа 48 фигури и 8 таблици. Цитирани са 196 литературни източника.

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научно-приложно отношение.

Съвременната индустриализация на обществото поражда все по-нарастваща необходимост от контрол на замърсяването на околната среда, както и в редица сфери на индустрията, селското стопанство и медицината. Това от своя страна обуславя огромния интерес през последните години към разработването на чувствителни, точни и евтини сензори с микро-размери и с възможности за многофункционален контрол. Особено интензивно развитие напоследък се наблюдава в създаването на нови сензорни устройства на базата на модерни микроелектронни технологии и нови физични и биологични принципи - ISFET's, пиезоелектрични, bioFETs, gasFETs, immunoFETs и пр. Усилено се изследват и така наречените "smart sensors" или интелигентни сензори, които могат да извършват и допълнителни функции, напр. да контролират температурата, условията на работа на сензора и др. Между голямото разнообразие от химични сензорни устройства, с помощта на които се определя концентрацията на различни частици в разтвори, потенциометричните имат определени предимства, а именно: висока надеждност, бърз отговор, много добра възпроизводимост, простота на измерването и не на последно място - дълъг живот. Най-важният компонент на всички потенциометрични сензори е йон-селективната мембрана, която може да бъде течна или твърда, хомогенна или хетерогенна и за направата на която могат да се използват различни вещества – кристални и аморфни полупроводници, полимери и др.

През последните няколко десетилетия значителен научен интерес предизвикват йон селективните електроди с мембрани от халкогенидни стъкла. Установено е, че аморфните халкогенидни мембрани притежават значителна устойчивост в кисели редукиращи среди и в много случаи показват по-добра селективност и възпроизводимост на аналитичните характеристики, както и по-продължително време на живот, в сравнение с хомогенните и хетерогенни мембрани от съответстващите им кристални съединения. Те са особено подходящи при разработването на химически микро сензори, съвместими със съвременните силициеви планарни технологии, чието изработване изисква отлагането на тънки мембранни филми. Единственият проблем е ниската проводимост на стъклата (от 10^{-14} до 10^{-11} S/cm), която може да бъде компенсирана чрез подходящо дотиране на тънките филми с различни метали. В ЦИАФОП (сега ИОМТ) има натрупан огромен опит в това отношение в резултат на дългогодишни изследвания на фотодифузията на Ag и други метали в арсенови халкогениди. На тази основа докторантката си поставя за цел да разработи нов метод за получаване на йон-селективни мембрани към сребърни, медни и оловни йони чрез подходящо дотиране на вакуумно отложени слоеве от системите As-S и As-Se.

Въз основа на гореизложеното считам, че разработваният в дисертационния труд проблем е несъмнено актуален, както в научен така и в научно-приложен аспект, имайки предвид все по-нарастващата необходимост от създаване на евтини сензори с бърз отговор и възпроизводими характеристики, с потенциални възможности за приложение в екологията, медицината и различни сфери на индустрията.

2. Познава ли дисертантът състоянието на проблема и оценява ли творчески литературния материал?

Литературният обзор е добре структуриран, написан е ясно и показва, че докторантът познава отлично състоянието на проблема. Направен е преглед на различните видове потенциометрични химични сензори като най-голямо внимание е отделено на йон селективните електроди и микро сензори. Разгледан е принципа на действие на тази най-голяма група потенциометрични сензори и основните им характеристики като селективност, коефициент на селективност и пр., както и методите за тяхното определяне. Представена е конструкцията на йон селективните електроди и микро сензори и принципна електрохимична схема на измерванията.

Разгледани са различните видове мембрани за йон селективни електроди. Направен е преглед на данните от изследванията на халкогенидните стъкла като активни мембранни материали, както и методите за тяхното получаване. Изтъкнати са свойствата и предимствата на мембраните от аморфни халкогениди пред тези, изготвени от съответните им кристални аналози.

Разгледани са най-важните модели, публикувани в литературата относно механизма на генериране на електродния потенциал в йон селективните мембрани на основата на халкогенидни стъкла. Специално внимание е обърнато на т.нар. модел на „модифицирания повърхностен слой” (МПС), предложен от Vlasov и сътр. Според авторите този слой се формира след контакта на мембраната с анализирания електролит, при което потенциалопределящият йон частично я разгражда и създава на повърхността й активни центрове, които участват в директния обмен на йони с разтвора. Това е и основният процес, който обуславя генерирането на електродния потенциал.

На основата на проведения задълбочен анализ на значителния по обем литературен материал напълно обосновано е мотивирана и поставена целта на дисертационния труд.

3. Избраната методика на изследване може ли да даде отговор на поставените цел и задачи на дисертационния труд?

За осъществяване на поставените цели и задачи в настоящия дисертационен труд са използвани умело подобрени съвременни методики.

Получаването на разработваните мембранни слоеве от халкогенидни стъкла е осъществено посредством термично изпарение във вакуум, по-висок от 10^{-3} Pa върху статични или ротиращи стъклени подложки (или стандартни силициеви шайби) с предварително отложено хромено покритие с дебелина 0.1 μm . За изготвяне на мембрани, чувствителни към Cu и Ag йони са използвани изпарени слоеве от As_2S_3 или As_2Se_3 , дотирани с различни количества от съответния метал, а чувствителните към оловни йони мембрани са на основата на слоеве от As_2S_3 , Pb, PbS (или PbI_2) и Ag. При някои от експериментите медта е отлагана с електронна пушка във вакуум. При всички случаи на изпарение времето и скоростта на отлагане, както и дебелината на слоевете е контролирана посредством кварцов осцилатор (MIKI - Унгария). Дотирането с метали е осъществявано по два начина – чрез термично третиране при 180°C или осветяване с метал-халогенна лампа, излъчваща в диапазона 350 - 750 nm. Дебелините на свежо

отложените образци е контролирана допълнително чрез измервания с профиломер Talystep.

Повърхностната морфология на слоевете е изследвана със сканиращ електронен микроскоп Philips SEM 515 в режим на изображение на вторични електрони (SEI) при ускоряващи напрежения до 30 kV.

За количествен анализ по дълбочина на изследваните системи е приложена Оже-електронна спектроскопия (AES), а за определяне състава на изготвените образци е използван Рентгенов микроанализ.

Разработена и приложена е методика за изследване на електрохимичното поведение и определяне на основните характеристики на получените мембрани, чувствителност към дадения вид йони, селективност към чужди йони, граници на приложимост и др.

Като цяло смятам, че използваните в дисертационния труд методики са добре подбрани и прецизирани и могат да спомогнат за решаване на поставените задачи.

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

Обект на изследване в настоящата дисертация са вакуумно отложени тънки филми от As_2S_3 и As_2Se_3 , дотирани с Ag, Cu и Pb от PbI_2 или PbS с цел разработване на нови йон-селективни мембрани за потенциометрични микро сензори за контрол на съдържанието на сребърни, медни и оловни йони в разтвори.

В първия етап от изследванията са изготвени мембрани на основата на As_2S_3 при вариране съдържанието на фотодотираното сребро в тях. Изследването на чувствителността на получените мембрани по отношение на сребърни йони в разтвора показва, че тези от тях, които съдържат над 30 ат.% сребро имат добри йон селективни свойства, като най-добри резултати са получени за мембраните със състав $\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$. Определени са основните електрохимични характеристики, които показват, че прагът на чувствителност на тези мембрани е $1 \cdot 10^{-6}$ M, наклонът на Нернстовата зависимост е 56-59 mV/pAg в концентрационни граници от $1 \cdot 10^{-6}$ до 1 M, като времето за отклик е кратко – 1 min за разтвори с концентрация $1 \cdot 10^{-5}$ M AgNO_3 . При това е установена висока селективност в присъствие на Na^+ , Zn^{2+} , Fe^{3+} и Pb^{2+} и добра в присъствие на Cu^{+2} йони.

С цел проучване на възможностите за използване на мембраните с установения оптимален състав $\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$ при производството и на други, различни от микро йон селективните типове сензори (EIS (Electrolyte-insulator-semiconductor), LAPS (light-addressable potentiometric sensor) и ISFET) част от тях са отлагани и върху силициеви полупроводникови структури. Сравняването на резултатите от няколко последователни калибрирания на сензори с мембрани от експониран $\text{Ag}_{38}\text{As}_{24}\text{S}_{38}$, отложени върху стъклена подложка и полупроводниковата структура показва, че техните показания се припокриват в рамките на точността на изследването ($\pm 2\%$), а възпроизводимостта след шестото калибриране е достатъчно добра (± 10 mV), което прави замяната на подложката напълно възможна. По този начин е демонстрирана съвместимостта на разработаните мембрани с планарните силициеви технологии и откритите възможности за приложението им при изработване на мулти-сензорни системи, необходими за изготвянето на т.н. „електронен език”.

Изследванията на повърхностната морфология със SEM показва, че повърхността както на отгрятите така и на осветените мембрани е аморфна, хомогенна и без дефекти и остава такава дори и след продължителното електрохимично третиране в разтвор на AgNO_3 .

Резултатите от проведения AES анализ показват, че преди електрохимичното третиране среброто е равномерно разпределено в халкогенидната матрица, а след

третирането съдържащото му в дълбочина намалява, но концентрацията на повърхността на мембраната се запазва. Това обяснява и възпроизводимото електрохимично поведение на сензорите с такава мембрана.

По-нататъшен съществен дял от изследванията са свързани с усилията за създаване на мембрани, чувствителни към Cu^{+2} йони. За целта са изготвени образци от вакуумно отложени върху хромен подслои халкогенидни стъкла със състав $\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$ и $\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-(x+y)}$. Изследването на електрохимичното поведение на електроди с мембрани с посочения състав показва, че и двата вида стъкла са чувствителни към присъствието на Cu^{+2} в нитратни и сулфатни среди в широк интервал от стойности на pH. При това стабилността и възпроизводимостта на измерените потенциали нараства с увеличаване концентрацията на дотиращите мед и сребро и не зависи от вида на подложката. Установено е, че оптимални електродни характеристики притежават стъклата, съдържащи 20-30 ат.% Cu и 8-12 ат.% Ag, които се характеризират с наклон на Нернстовата зависимост 23-29 mV/pCu в концентрационни граници 1×10^{-5} - 1M за $\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$ и 1×10^{-6} - 1M за $\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-(x+y)}$. „Времето за отговор“ е кратко - до 1min при концентрация на Cu^{+2} от порядъка на $1 \cdot 10^{-5}$ M. Освен това е демонстрирано, че мембраните с установения оптимален състав притежават добра възпроизводимост (± 5 mV) на измерения електроден потенциал, както и много добра селективност в присъствие на Na^+ , Pb^{+2} , Zn^{+2} и Cr^{+3} в разтвора. При наличие на Fe^{+3} селективността може да се определи като добра, докато в присъствие на Ag^+ йони тя е лоша.

Обобщаването на експерименталните данни от проведеното обстойно изследване на електрохимичното поведение на посочените системи позволява на докторантката да дискутира получените резултати в светлината на най-разпространените модели за механизма на генериране на потенциала в селективни електроди с мембрани от халкогенидни стъкла, чувствителни към Cu йони. Разглеждайки последователно няколко модела тя стига до извода, че получените от нея резултати подкрепят модела на Vlasov и сътр. за активната роля на модифицирания повърхностен слой за генериране на потенциала в изследваните мембрани.

Резултатите от проведеното Оже-спектроскопско изследване на свежо-изготвените мембрани и на промените в техния състав вследствие на проведените хомогенизиращи процедури и електрохимично третиране дават възможност да се направят някои заключения относно механизма на фотодотиране на Ag и Cu в изследваните системи. За целта умело е използван теоретичния модел на Костишин, който се основава на топлините на образуване на възможните участници в разглежданите взаимодействия. В резултат на проведения анализ е установено, че от термодинамична гледна точка най-вероятно при фотодотирането се осъществява само дифузионно смесване при слоевете $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}$, докато при тези от $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Cu}$ би трябвало да протича бърза, екзотермична, обменна реакция на взаимодействие, водеща до получаването на купро-суфиди.

Изследването със SEM демонстрира хомогенната и бездефектна повърхност на свежо-отложените, осветени и електрохимично третирани мембрани от $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Cu}$, което е предпоставка за тяхното стабилно и възпроизводимо електрохимично поведение.

Последната част от изследванията в дисертацията са свързани с разработването на мембрани, чувствителни към Pb йони. Изработени са образци със следния състав: $\text{Pb}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$, $(\text{PbS})_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$ и $(\text{PbI}_2)_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$ при концентрационни граници за допантите, както следва: $15 < x(\text{Pb}) < 50$; $15 < x(\text{PbS}) < 50$; $15 < x(\text{PbI}_2) < 35$ и $7 < y_{\text{Ag}} < 25$ ат.%. След отлагането им мембраните са хомогенизирани чрез отгряване или облъчване с метал-халогенна лампа и са подлагани на

електрохимични изпитания. Установено е, обаче, че осветяването не води до дотиране на As_2S_3 с Pb при всички използвани допанти. Чувствителни към Pb^{+2} мембрани със сравнително хомогенно разпределение могат да се получат само чрез термично отгряване на слоевете и то само при тези, получени при едновременно изпарение на отделните компоненти върху ротираща подложка. Оптимални електродни характеристики с наклон на Нернстовата зависимост 24-26 mV/pPb в концентрационни граници $1 \cdot 10^{-6}$ до $1 \cdot 10^{-2}\text{M}$ са получени при мембраните, дотирани термично с 15-50 ат. % PbS и 10-20 ат.% Ag.

5. В какво се заключават научните или научно-приложните приноси на дисертационния труд?

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

Разработване на нови методи и получаване на нови данни и материали

- Разработен е нов метод за получаване на йон селективни мембрани, чувствителни към метални йони посредством фотодотиране или отгряване на тънки слоеве от халкогенидни стъкла и съответните допанти. Методът е гъвкав, лесен за осъществяване и съвместим със съвременните силициеви планарни технологии, което го прави подходящ за приложение при производството на потенциометрични сензори и мулти-сензорни системи.
- Получени са нови йон селективни мембрани на основата на халкогенидни стъкла от системите As-S и As-Se. Демонстрирана е високата чувствителност на мембраните с оптимален състав, съдържащи $\text{Ag-As}_2\text{S}_3$, $\text{Cu-Ag-As}_2\text{S}_3$ и $\text{Cu-Ag-As}_2\text{Se}_3$ към сребърни и медни йони, които се отличават с бърз отговор и добра селективност в присъствие на чужди йони.
- Намерени са експериментални условия за получаване на йон селективни мембрани, чувствителни към Pb йони с характеристики, близки до тези на разработвани от други автори.

Обогатяване на съществуващи факти с нови познания:

- Получени са нови експериментални доказателства за валидността на модела за ролята на модифицирания повърхностен слой при генериране на електродния потенциал в йон селективни мембрани на основата на халкогенидни стъкла.

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

Приносите в дисертационния труд са в голяма степен заслуга на докторанта, тъй като във всички научни трудове, включени в дисертацията, тя е първи автор. Разбира се, основание за това твърдение е не само мястото на докторантката в авторския колектив на публикуваните трудове, но и моите лични впечатления. Познавам Рени Томова още от постъпването ѝ на работа в Института, свидетел съм на нейното научно израстване и мога да оценя личния ѝ принос.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд: брой, характер на изданията (международни, национални и пр.) в които са отпечатани. Какво е отражението им науката – използване и цитиране от други автори, в други лаборатории и др.?

Дисертационният труд е разработен на базата на 6 научни труда, 4 от които публикувани в реномирани международни списания с Импакт фактор, а именно: Journal of Non-Cryst. Solids – 3 работи, Journal of Materials Science: Materials in Electronics –

една. Останалите 2 работи са публикувани в пълен текст в материали от конгреси. Резултатите са докладвани на 11 международни конференции в страната и чужбина. Върху трудовете включени в дисертацията са отбелязани 25 цитата в научната литература.

8. Резултатите от дисертационния труд използвани ли са вече в практиката? Мотивирани препоръки за бъдещо използване на научните и научно-приложните резултати.

Резултатите от дисертационния труд не са намерили досега практическо приложение, но са предпоставка за по-нататъшно успешно разработване на микро сензори с йон селективна мембрана на базата на дотирани с метали халкогенидни стъкла.

9. Авторефератът правилно ли отразява основните положения и научните приноси на дисертационния труд?

Авторефератът отразява правилно основните резултати и приноси на дисертационния труд.

10. Други въпроси, по които рецензентът счита, че трябва да вземе отношение.

Дисертационният труд е написан много добре и трудно могат да се направят никакви критични бележки. Все пак съществуват и някои пропуски, които отдавам на технически грешки. Напр., на много места в текста е използван термина „йонна пушка“ вместо електронна, каквато в действителност е използвана при изпарението на медта. Според мен, по-удачно би било легендата на фигурите да е на български език, а не на английски. По мое мнение докторантката е проявила излишна скромност при формулиране на приносите в дисертацията и не е отбелязала получаването на нови експериментални доказателства за валидността на модела за ролята на МПС при генерирането на електродния потенциал при чувствителните към медни йони халкогенидни мембрани. Като цяло смятам, че отбелязаните пропуски не влияят съществено на качеството на работата и доброто впечатление, което създава докторантката. Представеният материал и публикациите, на които се основава са не само достатъчни, но и значително надхвърлят по обем и съдържание критериите за защита на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на гореизложеното считам, че дисертационният труд отговаря напълно на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за прилагането му в ИОМТ, поради което го оценявам с **положителна** оценка. Това ми дава основание с пълна увереност да препоръчам на членовете на Уважаемото Научно Жури да присъдят на **ас. Рени Любомирова Томова** образователната и научна степен „Доктор“.

19 ноември 2012 г.

Рецензент:



/доц. д-р Юлита Дикова/