

РЕЦЕНЗИЯ

БАН - ИОМТ

Вх. № 260 / 19.11.2012г.

върху дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен
"доктор" по 4.2. „Химични науки”, Специалност „Физикохимия” Код 01.05.05

на тема: **ПОЛУЧАВАНЕ НА ЙОН-СЕЛЕКТИВНИ МЕМБРАНИ ЧРЕЗ
ФОТОДОТИРАНЕ НА ХАЛКОГЕНИДНИ СЪТЪКЛА**

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

Рецензент: **Константин Мавродиев Петров, Проф. Д-р, ИЕС, БАН.**

1. Актуалност на проблема.

Актуалността на представеният дисертационен труд се обуславя от необходимостта от чувствителни, точни и евтини сензори с микро размери и възможности за многофункционален контрол на химични и биологичните процеси и замърсявания в околната среда.

През последните години в научен аспект се наблюдава изключително бурно развитие в областта на разработването на нови сензори на базата на модерни микроелектронни технологии и нови физични и биологични принципи - ISFET's, пиезоелектрични, bioFETs, gasFETs, immunoFETs, както и на така наречените "smart sensors" (интелигентни сензори).

Високата надеждност; бързият отговор; много добрата възпроизводимост и простота на измерването на потенциометричните сензори, ги правят предпочитани за анализи на разтвори в различни отрасли на индустрията, медицината, селското стопанство и екологията. Измежду голямото разнообразие от вещества, които могат да се използват като йон-селективни мембрани за този тип сензори, халкогенидните съткъла с високата си селективност, стабилност в корозионна среда и дълго време на живот, са привлекателен обект за изследване, оптимизиране на свойства им и

разработване на нови, опростени методи за нанасяне, което прави разработваната тематика актуална и в приложен аспект.

2. Обща характеристика на дисертационния труд и познаване на състоянието на проблема от докторанта.

Представеният ми за рецензия дисертационен труд е с обем 101 страници, съдържа 47 фигури и 8 таблици. Цитирани са 196 литературни източника. Работата съдържа следните раздели: Литературен обзор, Експериментална част, Резултати и обсъждане, Изводи, Приноси и Литература.

Литературен обзор

Структурата на обзора е представена така, че дава възможност на читателя директно да се насочи към интригуващия го въпрос. Той е построен в логична последователност, с въвеждането на някои по-обща дефиниции и понятия, които се използват по-нататък в дисертацията. Описани са принципът на действие на йон селективните електроди и техните основни характеристики: селективност, наклон на електродната функция, област на линейност и граница на приложимост. Особено внимание е отделено на халкогенидни стъклообразуващи системи (в частност на арсеновия сулфид и селенид) като мембранни материали. Разгледана е тяхната структура, физични и химични свойства и възможността за промяната им посредством фотодотиране със сребро. В обзора са отразени са намерили отражение и изследванията на редица български учени, изучавали свойствата на халкогенидните стъкла (J.Malinowski, A.Buroff, R.Stoycheva– Topalova) и тяхното приложение като йон селективни мембрани за сензори (V. Vassilev, S. Boycheva, S.Hadjinikolova).

Запознаването с представените литературни данни показва, че дисертантката отлично познава съвременното състояние на проблема, както и методическите възможности за решаване на поставените цели. Прави впечатление аналитичния подход към публикуваните данни и научния стил на тяхното представяне с подчертаване на най-важното, без излишни подробности.

Мотивация, цел и дефиниране на поставените задачи

Въз основа на направения литературен обзор, напълно обосновано е мотивирана целта на дисертационния труд „Разработване на йон селективни мембрани, чувствителни към сребърни, медни и оловни йони, чрез фотодотиране с подходящи

допанти на вакуумно отложени аморфни слоеве от арсенов сулфид и арсенов селенид”. Намирам за целесъобразно дефинирани и точно, и ясно формулирани трите основни задачи за постигане целта, касаещи: намирането на подходящи условия за възпроизводимо получаване на йон-селективни мембрани с определен състав, попадащ в областите на стъклообразуване на системите $\text{Ag}-(\text{As}_2\text{S}_3)$; $\text{Cu-Ag}-(\text{As}_2\text{S}_3 \text{ или } \text{As}_2\text{Se}_3)$ и $\text{Pb}(\text{PbI}_2 \text{ или } \text{PbS})-\text{Ag}-(\text{As}_2\text{S}_3)$; чрез послойно или едновременно вакуумно отлагане на тънки филми и последващо хомогенизиране, чрез фотодотиране или термично третиране; електрохимичното им охарактеризиране и определяне на съставите с оптимални характеристики

Експериментална част

Успешното решаване на поставените в дисертацията задачи изисква комплексен подход както за прилагането и овладяването на ефективни вакуумни технологии за отлагане на тънки филми, така и за разработването на методика за определяне на основните електрохимични характеристики на мембраните - чувствителност към дадения вид йони, селективност към чужди йони и др. Електрохимичните измервания са проведени по стандартна процедура в стандартна електрохимична клетка потенциометрично, а не *потенциостатично*, както е написано на стр. 40 от дисертацията. Съставът на мембраните е контролиран чрез ренгенов микроанализ и Оже спектроскопия, повърхностната морфология - с помощта на сканираща електронна микроскопия. Използваните методики са добре подбрани и по мое мнение - правилно приложени и успешно адаптирани за целите на дисертационния труд, поради което достоверността на експерименталния материал не буди съмнение.

Резултати и обсъждане

Рени Томова се е справила много успешно с разнообразните по характер и изискващи различни познания и умения научно изследователски задачи. В дисертацията е представено едно аналитично обобщение на резултатите от извършената огромна по обем изследователска работа.

Оригинален елемент в дисертационния труд е разработения нов метод за получаване на йон-селективни мембрани чрез фотодотиране или термично отгряване на послойно или едновременно изпарени във вакуум тънки слоеве от халкогениди и подходящи допанти. Предложеният метод е особено перспективен, защото позволява лесно и възпроизводимо получаване на мембрани директно върху измервателната

структура. Той е съвместим със силициевите планарни технологии и е особено подходящ за изготвянето на мулти-сензорни системи, необходими при разработването на така наречения „електронен език“.

С помощта на Оже спектроскопия е установено, че разпределението на допантите в халкогенидната матрица определя в значителна степен електрохимичните свойства на йон-селективните мембрани, поради което начинът на получаване и хомогенизиране на мембраните е от съществено значение за техните характеристики.

Определени са оптималните състави на йон-селективни мембрани на базата на $\text{Ag}_x(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-x}$ и $\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{S}_3)_{100-(x+y)}$ и $\text{Cu}_x\text{Ag}_y(\text{As}_2\text{Se}_3)_{100-(x+y)}$, притежаващи добри електрохимични характеристики - висока чувствителност към Ag^+ и Cu^{+2} (за концентрации до 10^{-6} M), късо време на отговор и добра селективност в присъствие на чужди йони. Разработените мембрани имат напълно използваеми параметри за определяне на сребърни и медни йони в разтвори и биха могли да намерят практическо приложение.

Установено е, че изследваните йон-селективни мембрани за Pb йони $\text{As}_2\text{S}_3/\text{Ag}/\text{Pb}(\text{PbS}$ или $\text{PbI}_2)$ имат по-лоши електрохимични характеристики, поради това, че използваните допанти не се фотодотират в халкогенидната матрица и че значително по-добри електрохимични характеристики показват мембраните, получени чрез едновременно изпарение на компонентите и последващо термично третиране.

3. Научни и научно-приложни приноси на дисертационния труд.

Основните приноси на дисертационния труд се отнасят до:

- (i) Получаване на нови материали;
- (ii) Разработване на оригинален метод за получаването им;
- (iii) Обогаляване на съществуващите знания;
- (iv) Показване на възможността за приложението им в сензори

Приемам напълно приносите, които са дадени в края на дисертацията. По мое мнение те могат да се резюмират както следва:

- 1) Получени са мембрани чрез: а) фотодотиране със сребро и мед и б) отгряване на съвмесно изпарени слоеве от арсенов сулфид, сребро и олово. Мембраните се отличават с висока чувствителност към съответните йони, бърз отговор и добра селективност в присъствие на чужди йони.

- 2) Разработен е оригинален, технологично лесен за осъществяване и съвместим със съвременните силициеви планарни технологии метод за получаване на йон селективни мембрани, посредством фотодотиране или отгряване на тънки слоеве от халкогенидни стъкла и съответните допанти.
- 3) представено е аналитично обобщение на резултатите и е обяснен механизма на йонна чувствителност отговарящ на модела на „дифузионния слой”.
- 4) Показан е големият потенциал на приложимостта на получените резултати.

4. Преценка в каква степен дисертационният труд е лично дело на дисертанта. Познавам Рени Томова още от студентската скамейка, а по-късно и като асистент в ИОМТ и съм убеден в нейната много добра научна и технологична подготовка в областта на електрохимията. От личните си впечатления и от предоставените ми материали стигам до извода, че дисертационният труд в значителна степен, е лично дело на докторанта.

5. Публикации по дисертационния труд

Дисертационният труд е разработен на базата на 6 научни труда, 4 от които са публикувани в реферирани международни списания като, Journal of Non-Crystalline Solids (3 бр.), Journal of Materials Science: Materials in Electronics, а 2 - в материали на конференции. Резултатите са представени на 11 международни конференции като 17, 18 и 20th International Conference on Amorphous and Microcrystalline Semiconductors (ICAMS 17, ICAMS 18, ICAMS 20) в Унгария, САЩ и Бразилия, Eurosensors XVII Conf., 2003, Португалия. Трудовете включени в дисертацията вече са намерили отзвук в научната литература – отбелязани са 25 цитата.

6. Критични бележки и препоръки за бъдещи изследвания.

Дисертацията е написана особено прилежно и нямам забележки. Може би само стандартния напоследък въпрос за т.н. нано-състояние: достига ли се и доказано ли е?

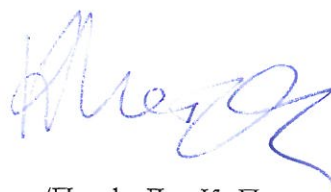
Единствената ми препоръка, по-точно пожелание, е да се потърси приложение на това завършено, бих казал като образец, изследване.

7. Преценка на автореферата. Авторефератът отразява коректно основните резултати, както и приносите на дисертационния труд.

8. Заключение. В заключение считам, че представената ми за рецензиране дисертация е едно сериозно и задълбочено изследване. Направеният анализ показва, че материалът е дисертабилен, а темата е изключително актуална, поради което с убеденост препоръчам на членовете на научното жури да гласуват за присъждане на образователната и научна степен “доктор” на Рени ЛюбомироваТомова

София, 20.11.2012

Рецензент:



/Проф. Д-р К. Петров/