

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационен труд за присъждане на образователната и научна степен **“доктор”** по професионално направление „4.1. Физически науки” (научна специалност “Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя”)

Автор на дисертационния труд: Емил Иванов Лилов, асистент в катедра „Физика” към Химикотехнологичен и металургичен университет, София

Тема на дисертационния труд: **“Получаване на анодни филми върху антимоно и изследване на техните електрични и оптични свойства”**

Рецензент – доц. д-р инж. Ангелина Колева Стоянова-Иванова

Институт по физика на твърдото тяло „акад. Г. Наджаков”-БАН, бул. „Цариградско шосе” 72, София 1784, България

1. Актуалност на дисертационния труд

Темата на представения ми за рецензия дисертационен труд е насочена към получаване на анодни филми върху антимоно и изследване на техните електрични и оптични свойства.

Тънките слоеве от антимонови оксиди намират голямо приложение в много различни области на съвременните технологии. Могат да се използват за преработка на морската вода в питейна, за обезцветяване на отпадни води в текстилната промишленост, за катализатори при утилизацията на полимерни отпадъци. В последно време все по-актуален става проблемът за съхраняване на енергията. Във връзка с това се разработват различни видове акумулаторни батерии. Тънкослойни електроди от антимонови оксиди се прилагат с голям успех в тази област. Не на последно място в научните търсения за приложението на тези тънки слоеве стои разработката на RAM-памети, които не изразходват енергия за съхранение на информацията. Анодирането е прост, евтин и ефективен метод за получаване на тънки оксидни слоеве върху голям брой материали, включително и върху антимоно.

Следователно, може да се направи изводът, че избраните обекти са актуални и значими от фундаментална и приложна гледна точка.

2. Научно развитие и зрялост на докторанта

Емил Иванов Лилов е роден на 11.05.1959г. През 1984г. получава диплома за магистър по физика от Физическия факултет на СУ „Св. Климент Охридски“ със специализация „Радиофизика и електроника“. Работил е като физик в Института по

оптика – София (1984 – 1987г.) и Лабораторията по радиохимия към Софийския университет (1990г.). През 1990г след успешно издържан конкурсен изпит е назначен за асистент в катедра „Физика“ при ХТМУ-София, а по-късно след атестиране – за главен асистент. Емил Лилев участва активно в учебния процес като води семинарни и лабораторни упражнения по физика и като отговорник на учебна лаборатория.

От 7 юли 2013 година е зачислен като докторант на самостоятелна подготовка в същата катедра при ХТМУ по научна специалност 4.1. Физически науки (Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя) с научен ръководител доц. д-р Едуард Клайн (Заповед № Р-ОХ-371/17.07.2013 г. на Зам. Ректор „Научни дейности“ на ХТМУ). По време на докторантурата е положил 2 изпита: по научната специалност – с оценка „отличен (6,00)“, по английски език – с оценка „мн.добър (5,00)“. Отчислен е с право на защита, считано от 24 юни 2014 година със Заповед № Р-ОХ-149/30.06.2014 г. на Зам. Ректор „Научни дейности“ на ХТМУ.

Научната дейност на Емил Лилев е в много и разнообразни области на науката и техниката. Първоначално той се занимава с пиезоелектричен ефект и механична обработка на материалите. По-късно се прехвърля в Института по оптика, където работи по проекта ERMA и се занимава с разработването на фотокатоли и микроканални пластинки. В Химикотехнологичния и металургичен университет започва работа по електрични свойства на сандвичови структури метал-изолатор-метал и разработка на датчик за влага, след което се преориентира към анодни филми и изследването на техните електрични и оптични свойства.

Автор е на редица научни публикации и участия в национални и международни конференции.

Тези факти силно подкрепят претенцията за придобиване на образователната и научна степен «доктор».

Към материалите по дисертацията са включени 2 публикации в международни списания, както и 5 научни съобщения на научни форуми:

1. Bulgarian Chemical Communications, Volume 45, Special Edition A (pp. 94 – 98) 2013 с импакт фактор 0.32;
2. Advances in Natural Science: Theory & Applications, Volume 1 No. 2, 2012, 115-120.

И на двете публикации **Емил Иванов Лилев** е първи автор.

Гореизложеното свидетелства за личния принос и самостоятелната изява на докторанта. Публикационната активност на докторанта дава основание да се заключи, че проведените изследвания са предоставени своевременно на вниманието на научната общност, което е свидетелство за актуалността на получените резултати.

Дисертационният труд е представен в 128 страници и се състои от увод, литературен обзор и експериментална част, които съдържат 3 таблици, 54 фигури и 194 литературни източника.

Дисертационният труд започва с увод.

Литературният обзор съдържа представяне на световните постижения в областта на получаването и изследването на анодни филми върху антимон. Много добро впечатление прави цитирането на български автори като Иконописов, Гиргинов и сътрудници от катедра „Физикохимия“ на ХТМУ, където има установена дългогодишна традиция в областта на получаването и изследването на анодни филми. Включени са и публикации, излезли от печат през **2014 г.**, което прави обзора достатъчно актуален и съдържателен за ползване. Отбелязани са приоритетните изследвания върху развитието на проблема, по който докторантът работи. По мое мнение литературният обзор би спечелил още, ако бяха направени и обобщени изводи.

Целите на дисертацията са ясно дефинирани и произтичат от направения критичен анализ, свързан с някои установени, но нерешени до момента проблеми (например: вида на оксида, който се получава, причината за появата на индукционни периоди, електричните и оптични свойства на тънките анодни слоеве.)

Експерименталната част започва с описание на видовете използвани електроди. Кинетиката е изследвана с помощта на обемни електроди, изработени от антимон с цилиндрична форма, като околната му повърхнина и едната от основите му са изолирани. За изследването на акустичната емисия е използван също цилиндричен обемен електрод с изолирана околна повърхност. При изучаването на електричните свойства на сандвичови структури са използвани плоскопаралелни тънкослойни електроди, а в останалите случаи – клиновидни тънкослойни електроди.

Кинетиката на анодиране е изследвана в разтвори на оксалова киселина. Наблюдава се, че в зависимост от концентрацията ѝ и плътността на тока може да протича по различни начини – освен „нормални“ кинетични криви се получават N-образни зависимости, появяват се и индукционни периоди. Установено е, че кинетиката се подчинява на уравнението на Гюнтершулце и Бетц, въпреки че оксаловата киселина е разтварящ електролит. Определени са стойностите на константите в това уравнение и са сравнени с тези за други електролити.

При настъпването на пробиви, понякога, особено когато се достига до високи напрежения, те са съпроводени от звук и искрене. При анодирането на антимон е забелязано, че целият процес е съпроводен от акустична емисия, като най-голям брой

акустични събития, противно на очакванията, се наблюдават не при настъпването на пробивите, а в самото начало на процеса. Установено е, че стойността на пробивното напрежение слабо зависи от плътността на тока, но зависи силно от концентрацията (а оттам и от специфичното електрично съпротивление) на електролита. Пробивните явления за антимон в оксалова киселина се описват от уравнението на Бюргер и Ву. Определени са стойностите на константите в това уравнение и са сравнени с тези за други електролити. Установено е, че преди настъпването на същинските пробиви настъпват микро пробиви, които са групирани в отделни участъци по повърхността на електрода.

Използвани са подходящи съвременни методи за охарактеризиране на получените анодни филми. Дебелината на слоя е определена по интерференчен метод и по метода на Сванепул.

Количеството разтворен антимон по време на анодирането е определено по метода индуктивно свързана плазмена оптическа емисионна спектроскопия (ICP-OES). Изследвани са влиянието на концентрацията на оксаловата киселина, влиянието на плътността на тока и влиянието на времето на анодиране. Установено е, че с увеличаване на концентрацията на оксалова киселина, количеството на разтворения антимон също нараства и е дадена съответната крива. С увеличаване на плътността на тока ефективността на образуване на филма също нараства. При едно и също протекло количество електричество, количеството разтворен антимон намалява с нарастването на плътността на тока. Когато плътността на тока нараства, нараства и дебелината на получения филм за един и същ протекъл заряд. Изчислено е количеството електричество, което се изразходва за разтварянето на филма, а оттам е определено количеството електричество, изразходвано за формиране на слоя. Построена е зависимостта на дебелините на получените слоеве от количеството електричество, изразходвано за формирането на слоя. Тази зависимост е сравнена с теоретичната зависимост, получена от закона на Фарадей при предположение, че филмът се състои от двуантимонов триоксид. От съвпадението на двете зависимости се заключава, че слойът вероятно се състои от този оксид.

За изясняване механизма на израстване на слоя и различната продължителност на индукционните периоди е използван методът на атомносиловата микроскопия (AFM). Установено е формиране на колонна структура на анодния филм в процеса на получаването му.

Изследвани са оптичните и електрични свойства на клиновиден електрод. За да бъде направено това е необходимо анодният слой да бъде получен върху прозрачна, изолираща подложка. Както е показано в дисертацията, това не може да бъде

направено като се използва обемен или плоскопаралелен тънкослоен електрод. Именно за тази цел е разработен клиновидният, който дава възможност тези свойства да бъдат изследвани. Снети са спектрите на отражение и на пропускане на анодния филм. От тях са изчислени коефициента на пречупване и поглъщане за слоя. От зависимостта на поглъщането от енергията на падащите фотони е установено, че преходите са непреки разрешени. Определена е оптичната широчина на забранената зона. Оказва се, че тя е около 1,1eV и не зависи от плътността на тока. Тази стойност е доста по-ниска от широчината на забранената зона за обемните антимонови оксиди, което се обяснява с нестехиометричност на слоя вследствие от начина на получаването му и инкорпориране на молекули от електролита в слоя. Изчислена е стойността на забранената зона по полуемпиричната формула, получена от Ди Куарто и сътрудници. Установено е, че тази стойност е близка до опитно получената.

Електричните свойства на анодни антимонови слоеве включват температурна зависимост на съпротивлението и ефект на резистивно превключване. Получените резултати са сравнени с резултати от други автори. По този начин силно е повишена научната стойност на проведените експерименти. Резултатите от тези изследвания се отличават със своята оригиналност и актуалност, тъй като се отнасят за **клиновиден електрод**, а данните, които могат да бъдат намерени до този момент в литературата, няма.

Дисертационният труд е написан в добър научен стил. Извършени са голям обем експериментални изследвания. Представените в него резултати са достоверни, оригинални и получени за пръв път.

Изложеното дотук ми дава основание да заключа, че предоставеният ми за рецензиране дисертационен труд на асистент Емил Иванов Лилов отговаря на изискванията за представяне пред научната общност в направление „Физически науки”.

3. Научни приноси

Представеният ми за рецензиране труд предлага актуално, оригинално и дисертабилно научно и научно-приложно изследване, което по мое мнение достига до следните основни приноси:

1. Доказано е, че разтворите на оксалова киселина са подходящи за формиране на анодни оксидни филми върху антимон и са намерени условия за възпроизводимост на тези филми.
2. Установено е, че кинетиката на формиране може да се интерпретира с класическото уравнение на Гюнтершулце и Бетц.

3. Показано е, че пробивите при анодирането на антимон в оксалова киселина се подчиняват на уравнението на Бюргер и Ву, като пробивното напрежение зависи слабо от плътността на формирания ток.

4. Анодирането на антимонона е съпроводено от акустична емисия. Броят на акустичните събития е най-голям в началото на процеса.

5. Установено е, че количеството разтворен антимон по време на анодирането расте с увеличаване на концентрацията на електролита и на протеклото количество електричество и намалява с нарастването на плътността на тока. Получените резултати показват механизъм, който включва едновременно химично и електрохимично разтваряне.

6. Ефективността на формирането на филма нараства с нарастването на плътността на тока. Получените резултати за дебелината на анодния слой и за неговото разтваряне съответстват на филм с предполагаем състав Sb_2O_3 .

7. Установено е, че в резултат на анодирането на антимон във водни разтвори на оксалова киселина се получават прозрачни слоеве от силно изроден полупроводник, които имат положителен температурен коефициент на електрическо съпротивление.

8. Разработена е методика за определяне на оптичната ширина на забранената зона на анодни слоеве.

9. За първи път е установено, че анодните антимонови слоеве, получени в оксалова киселина, показват ефект на резистивно превключване.

4. Забележки и препоръки

Към дисертанта нямам критични забележки.

Работата е с научно-приложен характер и предлага бъдещо развитие. Бих предложила да бъдат направени допълнителни изследвания за изясняване на влиянието на използвания електролит върху електричните и оптични свойства на получените слоеве. Би било интересно да се провери дали слоевете, получени в други електролити, ще имат ширина на забранената зона, която се различава толкова силно от тази на обемните образци. За тази цел искам да поставя два въпроса:

1) Предвиждат ли се по-нататъшни изследвания по темата на докторантурата и в какво направление?

2) Има ли експериментални резултати, които са включени в дисертацията, но до момента не са били публикувани и предстои ли тяхното публикуване?

Съществуват някои по-незначителни забележки, на които няма да се спирам.

Общото ми впечатление от представената ми за рецензия работа е отлично. Отчитам и факта, че изследванията са значителни по обем, дълготрайни и проведени с използването на уникална апаратура. Оценявам най-високо приносите на ас. Емил Иванов Лилев.

Преки лични впечатления от дисертанта нямам.

Авторефератът е написан съгласно изискванията и съответства напълно на съдържанието на дисертацията.

5. Заключение

Представеният дисертационен труд на Емил Иванов Лилев с научен ръководител доц. д-р Едуард Клайн (ХТМУ, София) е на високо научно ниво. Проведените изследвания в областта на получаване на анодни филми върху антимон и изследване на техните електрични и оптични свойства е оригинално и актуално с убедителни научни приноси. Отговаря изцяло на изискванията на Закона за развитие на Академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), на Правилника за прилагането му, както и на Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор”. Въз основа на гореизложеното давам изцяло положителна оценка на рецензирания от мен дисертационен труд и предлагам на уважаемото Научно жури да присъди на Емил Иванов Лилев образователната и научна степен ДОКТОР по професионално направление 4.1 “Физически науки”, научна специалност “Електрични, магнитни и оптични свойства на кондензираната материя”.

26. 01. 2015г.
София

Рецензент:

/доц. д-р инж. Ангелина Колева Стоянова-Иванова/