

СТАНОВИЩЕ

за дисертационния труд "Получаване на анодни филми върху антимон и изследване на техните оптични и електрични свойства", представен от Емил Иванов Лилев за придобиване на образователната и научна степен "доктор"

Познавам дисертанта от началото на 90-те години на миналия век, когато започна работа като асистент в катедра "Физика" на ХТМУ (тогава ВХТИ) и предприе първите си изследвания на вакуумно изпарени тънки слоеве от антимон под ръководството на покойните вече доцент Христо Воденичаров (к-ра Физика) и професор Савин Иконописов (к-ра Физикохимия). След продължително прекъсване по обективни и субективни причини, главен асистент Лилев отново започна интензивна изследователска работа и беше зачислен като докторант на самостоятелна подготовка съобразно с изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България.

По време на работата си по дисертационния труд Емил Лилев ме убеди в способността си да работи самостоятелно, да оценява критично получените резултати, да анализира възникващите проблеми и настойчиво да търси решението им.

В литературния обзор на около 40 страници дисертантът обсъжда методите на получаване, свойствата и очакваните приложения на антимоновите оксиди. Специално внимание е отделено на ефекта на резистивно превключване. Цитирани са над 190 източника, включително трудове на дисертанта от 90-те години, които не са загубили актуалността си. Заслужава да се отбележи, че въпреки токсичното действие на антимона и неговите съединения, изследванията на антимоновите оксиди продължават с нарастваща интензивност заради доказаните възможности за приложението им в сензори, като катализатори, за електроди в електрохимични източници на ток и др.

Основна изследователска задача на дисертацията е изучаването на условията за възпроизводимо получаване на сравнително дебели анодни филми върху антимон в разтвори на оксалова киселина. За изпълнението на тази задача дисертантът е изследвал влиянието на концентрацията на електролита, на плътността на тока и на продължителността на анодното оксидиране върху кинетиката на нарастване на филмите. Тези изследвания са обвързани с количественото определяне на антимона, разтворен в електролита в хода на процеса. За целта е използван методът на индуктивно свързана плазмена оптическа емисионна спектроскопия (ICP-OES). При това дисертантът има заслуга за подобряване на методиката на определяне при ниски концентрации на антимона в разтвора.

В резултат на изследванията са установени логични зависимости на количеството разтворен антимон от концентрацията на електролита, плътността на тока и протеклото количество електричество в различни участъци на кинетичните криви (индукционен

период, линеен участък, участък на забавен растеж, зона на пробиви). Характерът на зависимостите е дал основание да се предположи наличието както на химично, така и на електрохимично разтваряне.

След пресмятане на количеството електричество, протекло за разтварянето на филма и изваждането му от общото количество електричество е определено реалното количество електричество за образуване на филма. По закона на Фарадей са пресметнати дебелините на филмите за различни количества електричество и са съпоставени с интерферометрично определени дебелини на тези филми. Постигнато е отлично съвпадение на резултатите при приемането, че филмите се състоят от двуантимонов триоксид. Един донякъде изненадващ резултат е обстоятелството, данните изключват наличието на забележима електронна проводимост във филмите. Друг неочакван резултат във същата посока е свързан с изследването на акустичната емисия във филмите по време на анодиране. През целия период на тяхното нарастване е констатирана емисия с почти същия интензитет като този по време на пробиви. Това поставя под въпрос теорията, според която пробивите при анодиране се дължат на образуването на електронни лавини.

Изследванията с помощта на атомна силова микроскопия на повърхности на анодни филми от различни участъци на кинетичната крива показват характерна колонна топография, която е обяснена с предложена по-рано хипотеза за повърхностните процеси по време на индукционните периоди.

Някои оптични параметри на анодни филми върху вакуумно изпарен антимон, като ширина на забранената зона, коефициент на пропускане, коефициент на пречупване и вид на преходите, са определени от дисертанта чрез специално разработена методика за получаване на клиновидни образци. Установено е, че получените стойности на оптичните параметри не зависят от плътността на формирания ток на образците. Стойностите са в добро съгласие с данните на едни и силно се различават от тези на други изследователи, което се обяснява с използването на различни теоретични подходи и на получаването на филми с различно количество дефекти.

Температурната зависимост на съпротивлението на планарни образци, получени чрез анодно оксидиране на клиновиден вакуумно изпарен антимон е изследвана в интервала от 0 до 100 °C. Установено е, че в този интервал съпротивлението на анодния оксид слабо нараства, което съответства на поведението на силно изродени полупроводници и е в съгласие с определената сравнително малка ширина на забранената зона (1,1 eV) в сравнение с тази на обемни антимонови оксиди (около 3,5 eV).

При снемане на волтамперните характеристики на сандвичи от типа антимон/аноден оксид/мед е установен ефект на резистивно превключване, за който е

предложено като вероятно обяснение образуването на проводящи нишки (каналы) от антимоновы клъстери.

Извършеният голям обем изследвания от дисертанта е довел до оптимизирането на условия за получаване на анодни филми върху антимон в разтвори на оксалова киселина и е позволил определянето на редица важни параметри на процеса на получаване на тези филми, като концентрация на електролит с минимално разтварящо действие, плътност на тока, при която не се наблюдава индукционен период, пробивно напрежение, ефективност на анодното окисление. Определени са съставът, дебелината, някои оптични и електрични характеристики на получените филми. Във връзка с получените резултати са възникнали редица въпроси, изискващи допълнително проучване, в това число установената акустична емисия преди настъпването на пробиви, констатираната липса на електронна проводимост, необходимостта от определяне на термичната ширина на забранената зона, както и от изследване на наблюдавания ефект на резистивно превключване.

С оглед на количеството и качеството на научните изследвания, включени в дисертационния труд "Получаване на анодни филми върху антимон и изследване на техните оптични и електрични свойства", смятам, че са налице необходимите основания за допускане до защита на Емил Иванов Лилев за придобиване на образователната и научна степен "доктор".



Доц. д-р инж. Едуард Клайн

ХТМУ, катедра Физикохимия