

РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен “доктор”
Професионално направление 4.2. Химически науки, Научна специалност „Електрохимия“

Научна организация: Институт по физикохимия, Българска Академия на науките, София

Автор на дисертационния труд: Веселина Стефанова Милушева, докторант

Тема на дисертационния труд: “Получаване и охарактеризиране на наноструктурирани слоеве от мед и аноден алуминиев оксид”

Изготвил рецензията: Николай Стоянов Божков, професор, д-р, инж. (Институт по физикохимия, БАН)

1. Общи положения и кратки биографични данни за кандидата

Веселина Стефанова Милушева е родена на 25.09.1972 г. За периода 1990 – 1995 г. следва в Химико-Технологичен и Металургичен Университет, София, където придобива квалификация магистър „инженер-химик“ по специалност „Неорганични и електрохимични производства“. Впоследствие, през 1995 – 1996 г. посещава Института за следдипломна квалификация към УНСС, София, където придобива квалификация мениджър „специалист по управление и счетоводна дейност“. В момента е хоноруван преподавател в катедра „Химия“ към Техническия Университет, София, а също така заема длъжност „химик“ в секция „Електрохимия и корозия“ към ИФХ-БАН. От месец януари 2018 г. е задочен докторант към ИФХ-БАН с научни ръководители доцент д-р Б. Цанева и професор д-р М. Петрова. Нейните професионални интереси са в областта на приложната електрохимия – електрохимично отлагане на метални покрития, получаване на нанотелчета, метализиране на диелектрични повърхности. Научната и дейност е свързана с електрохимичното получаване на наноструктурирани оксидни слоеве на основата на аноден алуминиев оксид и използването им като матрица. В своята експериментална и научна дейност В. Милушева ползва английски и руски езици на много добро ниво, както и частично немски език.

2. Описание на представените материали и актуалност на темата на дисертационния труд

Представените материали включват Дисертационен труд, Автореферат, Справка за приноси на дисертационния труд, Списък на участия на конференции, Списък на трудовете в дисертацията, Списък на всички научни трудове, Списък на забелязаните цитати и CV на

докторантката. Самият дисертационен труд се базира основно на група от общо осем публикации, всичките със съавтори. От тях една статия е публикувана в списание с квантил Q2, две са с квантил Q4, а останалите пет статии са публикации на научни форуми и в списание без квантил, притежаващи DOI, ISSN или ISBN. В четири от тези статии В. Милушева е първи, в две – втори и в други две – трети автор. Налице е и една статия в списание с квантил Q1, която обаче не е по темата на дисертационния труд.

Освен това има подадена информация за общо шест нейни участия на научни форуми, като на един от тях В. Милушева е изнесла устен доклад, а останалите доклади с нейно участие са постерни. В пет от авторските колективи на публикациите на тези форуми докторантката е на първо място, а в един – на трето.

До момента нямам данни някои от гореспоменатите публикации или доклади да са били използвани в друга дисертация за получаване на образователната и научна степен „доктор“. От дадените ми за оценка материали мога да направя извода, че настоящият дисертационен труд съответства напълно на изискванията на Правилника за условията и реда за придобиване на научни степени и за заемане на академични длъжности в ИФХ-БАН.

Дисертационният труд е написан на 140 страници, включващи цитираната литература от 163 източника, а също така списъка на научните публикации на докторантката, наукометричните данни, изводите и приносите. В текстовата част са представени общо 69 фигури и снимки, 19 таблици, 35 уравнения, както и допълнителен списък на използваните символи и съкращения.

Дисертацията е оформена много добре в структурно отношение и съдържа следните части: Използвани символи и абревиатури; Въведение; Литературен обзор; Цели и задачи на дисертационния труд; Методи, материали и експериментални условия; Опитни резултати; Приноси на дисертационния труд; Наукометрични данни; Литература.

Относно актуалността на тематиката - известно е, че анодирането на алуминия (аноден алуминиев оксид – ААО) позволява създаването на матрици от успоредни нанопори, разположени перпендикулярно на повърхността, които намират широко приложение в електрониката и комуникационните технологии. Този материал има много добри механични свойства и термична стабилност, поради което може да бъде използван като основа за катализатори, за синтезиране на нанотелчета и нанотръбички, а също така за създаване на някои наноматериали. Структурата на порите (диаметър, дълбочина и разстояние) може да се контролира и възпроизвежда с помощта на електрохимични и други методи. Допълнително предимство на ААО е неговата съвместимост с голям брой материали като метали, метални

оксиди, полимери и полупроводници, като сред тях особено място заема медта поради изключително подходящите си характеристики.

Голямо предизвикателство при тези обекти представляват технологиите за опроводяване посредством химично или електрохимично помедняване при едновременното запазване на изолационните свойства на ААО. Това би позволило създаването на нанокomпозитен слой с интересни показатели – да е проводим перпендикулярно на повърхността и да бъде изолатор в успоредно направление. Успехът на подобна обработка би позволило получаването на проводящи изображения в слоеста структура от типа проводник / изолатор / проводник и би спомогнало за създаването на електронни елементи, сензорни системи, катализатори и биомедицински устройства.

От гореизброеното може да се направи извода, че избраната тематика на дисертационния труд е особено актуална с оглед получаване на нанокomпозитни материали на основата на Cu/ААО и слоести структури от Al/ААО/Cu. За тази цел са изследвани възможностите за катализиране на химичното отлагане на мед и са предложени нови електролити за помедняване с неутрално или слабо алкално рН. Освен това са определени най-подходящите условия за качествено, възпроизводимо и бързо получаване на нанокomпозитните материали.

Направената от докторантката обширна литературна справка по отношение на изследваните структури ясно демонстрира, че Веселина Милушева е много добре запозната със същината на изследователския проблем и правилно е интерпретирала наличната научна информация с оглед успешното осъществяване на заложените за изпълнение цел и задачи на нейния дисертационен труд.

Въз основа това може да се направи извода, че проведените изследвания и получените експериментални данни се отнасят директно до един значим проблем, отличаващ се с научна и научно-приложна насоченост, чиято актуалност не буди съмнение.

3. Обща характеристика на научните изследвания

Както бе споменато, темата на настоящия дисертационен труд е свързана с изследване на възможностите за отлагане (химично и електрохимично) на медни слоеве върху анодиран алуминий и създаването на нанокomпозитни материали на основата на Cu/ААО и слоести структури на база Al/ААО/Cu. Следователно, целта се свежда освен до получаването на слоести материали на базата на нанопорест ААО и мед с анизотропна електропроводимост, също така и до тяхното охарактеризиране по състав, структура и възможности за приложение в електрониката.

За постигане на така заложената цел са проведени изследвания относно:

- изучаване на процесите на изтъняване на бариерния слой на границата Al/AAO с последващо химично или електрохимично нарастване на медта през нанопорите на AAO и получаване на композитен материал с определена проводимост през нанокompозита;
- създаване на методи за безхлоридно активиране на AAO и последващо химично помедняване;
- получаване на подходящи състави за химично помедняване в рН интервала 4.0 – 9.5 с понижена агресивност спрямо AAO;
- определяне на състава и структурата на покритията според условията на отлагане с оглед възможностите за приложението им в електронните технологии;
- модифициране на AAO за повишаване на химичната му устойчивост и възможност за селективно химично отлагане на мед.

За осъществяване на така поставените задачи в дисертацията са използвани електролити за анодиране като оксалова, сярна и фосфорна киселина, както и подбрани електрохимични и други методи. Нововъзникналият бариерен слой е изтъняван електрохимично (по методите на намаляване на напрежението или галваностатично), а впоследствие и химично. Катализирането на AAO е осъществявано без присъствие на хлориди по четири начина – отлагане на контактна мед; сенсibiliзиране и паладиево активиране; паладиево активиране с термично разлагане; катализиране чрез фотохимично отлагане на медни зародиши върху функционализиран с TiO_2 -зол AAO. Химичното отлагане на мед върху AAO/Al е осъществявано от три състава според наличния редуциращ агент – натриев хипофосфит, фосфориста киселина, формалдехид.

Използвани са голям брой експериментални методи за характеризиране на новополучените образци като например: сканираща електронна (SEM) и енергийно-дисперсивна микроскопия (EDX); рентгено-структурен анализ (XRD); фотоелектронна спектроскопия (XPS); рентгеново-флуоресцентна спектроскопия (XRF) както и софтуерна обработка на изображения от оптична и сканираща електронна микроскопия.

По мое мнение подбраните и използвани от докторантката експериментални състави и изследователски методи напълно съответстват на поставената цел и задачите на нейния дисертационен труд. Получените данни като текстови и онагледяващ материал са систематизирани много добре. Анализът и коментарите относно проведените изследвания ясно доказват, че В. Милушева е запозната отлично с характеристиките на използваните материали, както и с приложените методи. Направените изводи и заключения показват, че

образователните и научни цели на докторантурата са изпълнени успешно и на много добро професионално ниво.

4. Основни научни и научно-приложни приноси на дисертацията

Вследствие на проведените експерименти са получени нанокмпозитни материали чрез запълване с мед на нанопорести слоеве върху анодиран алуминий след електрохимично изтъняване на бариерния слой, последвано от химично разтваряне. Оптималните условия за изтъняване са постигнати за време на 60-минутно третиране на образците, след което е приложено предварително пропиване на ААО (с премахнат бариерен слой) и потенциостатичен режим при относително ниска концентрация на медните йони.

Химичното отлагане на мед върху ААО от състав с хипофосфит се осъществява в присъствието и на малки количества никел (за да се поддържа автокаталитичния характер на процеса) при $\text{pH} < 6$. Установено е, че морфологията на ААО оказва по-силно влияние върху структурата на слоевете отколкото начина на паладиево активиране. Обработката на ААО в титанова зол повишава химичната устойчивост на оксида в силно алкални електролити. Установени са още оптималните условия за отлагане в ацетатно-фосфористи състави. Определено е листовото съпротивление на слоестите структури и спояемостта на медните слоеве.

В всичките тези експериментални данни може да се заключи, че основните приноси на дисертационния труд кореспондират на поставената цел и свързаните с нейното изпълнение задачи, а именно:

1/. Получен е слоест материал Al/Cu+AAO/Cu с електрическа проводимост след изтъняване на бариерния слой от ААО върху алуминия и директното запълване (химично или електрохимично) на неговите пори с мед.

2/. Предложени и тествани са нови стабилни състави с редуктор натриев хипофосфит или фосфориста киселина, които дават възможност за получаване на слоести структури Al/AAO/Cu+AAO/Cu при запазване на изолационните свойства на ААО и с възможности за приложение в електрониката.

3/. Създадена е нова методика за подобряване на химичната устойчивост на ААО, даваща възможност за формиране на проводящи изображения върху анодиран алуминий.

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

Според подадената информация по научните трудове на В. Милушева, включени в дисертацията, са установени до момента общо 4 цитата. Това е много добър показател като се вземе предвид, че тези публикации са излезли относително наскоро, което показва, че

изнесените данни са интересни и може да се очаква нарастване на броя цитати в близко бъдеще.

В допълнение, по приложената статия, която не е по темата на дисертацията, са открити допълнителни 33 цитата за последните осем години.

6. Критични забележки, препоръки и въпроси

Имам следните критични забележки:

Настоящият дисертационен труд е написан на едно много добро ниво, но на някои места в текста се откриват технически пропуски или грешки като например:

- 1/. Страница 4 – коментира се „плътност на тока“ при химично отлагане;
- 2/. Страница 8 – не е изравнена химичната реакция по уравнение (3);
- 3/. Страница 9, Фигура II.2 – една част от фигурата е на български, другата – на английски; подобно е положението на страница 15, Фигура II.7, както и в Таблица IV.3 и т.н.
- 4/. В частта на представяне на основните съставки на съставите за химично помедяване не е дадена информация относно блясъкообразователите (страница 31).
- 5/. На страници 34 и 35 са използвани термини като „тимплейт“ и „резист“?
- 6/. Налице е несъответствие в броя публикации по темата на дисертацията – в самата дисертация и в приложения файл от документите са посочени осем статии, а в Автореферата – седем.

Въпреки тези констатации ще отбележа, че установените и изброени от мен по-горе технически пропуски или допуснати грешки не променят иначе много доброто ми общо впечатление от дисертацията и от обема и качеството на извършените изследвания от докторантката и нейните научни ръководители.

Към докторантката имам следните въпроси:

- 1/. Какъв е броят на използваните за отделните експерименти опитни образци и каква е възпроизводимостта на представените данни?
- 2/. Защо в Част 1.1. не е дадена обосновка за използването на опитни образци с различна големина в интервала между 1 и 16 cm²?
- 3/. Защо при максималната концентрация на CuSO₄ не се наблюдава хомогенно запълване на порите (Фиг. IV.7)?
- 4/. Направени ли са някои предварителни изследвания относно корозионната устойчивост на получените материали в моделни тестови среди, например такива с наличие на хлорни йони?

7. Лични впечатления

Личните ми впечатления от докторантката са много добри. Смятам, че изследванията са проведени компетентно и на много добро професионално ниво, за което безспорна заслуга

имат и двамата научни ръководители. От друга страна обаче приемам, че извършеното е и в значителна степен нейно лично дело предвид мястото и в авторските колективи на публикуваните научни трудове, а също така от информацията, представена за устните и постерните доклади. Направеният анализ на специализираната международна литература по проблема и интерпретацията на получените данни, включително представените изводи и приноси, са логични и добре обосновани. Въз основа на това е очевидно, че усилията на докторантката са довели до забележимо професионално израстване, което ще даде допълнителен гласък на по-нататъшната и научна дейност. Вследствие изработването и оформянето на дисертационния си труд Веселина Милушева е повишила своята квалификация по тази тематика, с което е постигната и основната цел на този тип процедури. Текстовият материал от приложения Автореферат по дисертационния труд правилно отразява залегналата за изпълнение предварителна концепция, проведените експерименти и получените експериментални данни.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На базата на гореизложеното, както и въз основа на представените изводи и приноси на дисертационния труд, неговото значение в научен и научно-приложен аспект, а също така и очевидно много добрата подготовка на докторантката в областта на електрохимията, предлагам на членовете на Научното жури да гласуват положително за присъждане на докторант Веселина Стефанова Милушева на образователната и научна степен „доктор” по Професионално направление 4.2. Химически науки, Научна специалност „Електрохимия”.

София, 20.12.2024 г

Изготвил рецензията:

(про