

## РЕЦЕНЗИЯ

върху дисертационен труд за получаване на образователната и научна степен “доктор”,  
Направление 4.2. Химически науки, научна специалност “Електрохимия” (вкл. химични  
източници на ток)

**Научна организация:** Институт по физикохимия “Акад. Ростислав Каишев” - БАН

**Автор на дисертационния труд:** инж. Веселина Стефанова Милушева

**Тема на дисертационния труд:** Получаване и охарактеризиране на наноструктурирани слоеве от мед и аноден алуминиев оксид.

**Изготвил рецензията:** Александър Стефанов Захариев, доц. д-р инж. (Технически университет - София).

### 1. Кратки биографични данни и характеристика на научните интереси на докторанта.

Инж. Веселина Милушева е завършила висшето си образование през 1995 г., с магистърска степен по електрохимия и защита от корозия, специалност “Неорганични и електрохимични производства”, в Химикотехнологичен и металургичен университет - София. От 2013 г. до момента тя заема длъжностите химик-технолог и хоноруван преподавател, към катедра Химия при Технически университет - София. От началото на 2018 г. до 2021 г. тя е задочен докторант в Института по физикохимия “Акад. Ростислав Каишев” при Българска академия на науките.

Научните интереси на инж. Милушева са в областта на модерните нанотехнологии и по конкретно разработване на химични и електрохимични методи за формиране на нанокomпозитни материали, на база порест аноден алуминиев оксид (ААО), комбиниран с меден слой от вида Cu/ААО, както и слоеви структури от типа проводник/изолатор/проводящи изображения на база Al/ААО/Cu.

### 2. Актуалност на тематиката на дисертационния труд

Научните изследвания на инж. Милушева се основават на един особено актуален обект, какъвто е порестият аноден алуминиев оксид, отличаващ се с уникални свойства и станал основа на цяло направление в науката за материалите. Понастоящем този оксид се отличава с все по-мощно изследване и приложение, от една страна като почти незаменима матрица за синтезиране на различни наноструктури в порите му - нанонишки, нанотръбички и др. от метали, неметали и различни съединения, а от друга - за формиране нанокomпозитни материали с разнообразна структура и свойства. Устройства, основани на матрица от ААО, се използват все по-широко в електрониката, комуникациите, медицината и биоинженерството, за производство на микроелектромеханични системи (МЕМС), за изработване на композитни полупропускливи мембрани, за производство на катализатори и сензори.

Обект на представения дисертационен труд е разработване на технологии за химично и електрохимично отлагане на мед върху аноден алуминиев оксид, при запазване на основата от алуминий и с цел създаване на нанокomпозитни материали от Cu/ААО, слоеви структури на база Al/ААО/Cu, както и системи проводник/изолатор/проводящо изображение. Предложен е метод за електрохимично отлагане на мед в порите, посредством отстраняване на бариерния слой на оксида, без

да се премахва алуминиевата подложка, с което се избягва прилагането на скъпи и недостатъчно надеждни методи за вакуумно изпаряване на метал от страната на отстранения слой. Изучавани са и различни подходи за катализиране на химичното отлагане на мед, включващи контактно отлагане на мед, активиране с  $\text{Sn}^{2+}$  и  $\text{Pd}^{2+}$  йони, термично разлагане на паладиева сол и фотохимично фиксиране на мед. Предложени са два нови електролита за химично помедяване с неутрално или слабо алкално рН, с натриев хипофосфит или фосфориста киселина като редуктори. Проверена е възможност за повишаване на химичната устойчивост на ААО, чрез зол-гел отлагане на слой от  $\text{TiO}_2$ , върху повърхността на анодния оксид. Чрез тази технология се дава възможност за химично отлагане на мед от формалдехиден електролит с  $\text{pH} > 12$ . Проведени са редица кинетични изследвания за определяне на оптималните условия за качествено и бързо отлагане, в рамките на описаните новоразработени технологии.

### **3. Преглед на дисертационния труд и анализ на резултатите.**

Дисертационният труд е написан на 140 страници и съдържа 48 фигури и 12 таблици. Цитирани са 163 литературни източника. Съдържанието е разделено в седем раздела, както следва - Въведение, Литературен обзор, Методи, материали и експериментални условия и Опитни резултати, всеки от тях включващ съответните подраздели. Описани са приносите на дисертационния труд, наукометричните данни и използваната литература. Приложен е също списък със съкращения и използвани символи. По този начин е постигнато изключително добро представяне на значителния обем публикации по тематиката, както и на големия брой експериментални данни и заключения.

Представен е автореферат, който е написан според изискванията и представя в добре формулиран вид най-важните експериментални резултати и приноси на дисертационния труд.

**Първият раздел** дава най-обща представа за състоянието на изследваната тематика и очертава основните насоки на изследванията в рамките на дисертацията.

**Вторият раздел** е посветен на изчерпателен и старателно оформен литературен обзор. Той обхваща от една страна голяма част от изследванията върху порест аноден алуминиев оксид, като подробно са разгледани основните параметри и свойства на оксида, методите за получаване на конвенционални и самоорганизирани структури, като е обърнато специално внимание на методите за изтъняване и отстраняване на бариерния подслой. От друга е съставен подробен преглед на съвременното състояние на изследванията върху химичното и електрохимично отлагане на мед, като е обърнато специално внимание върху особеностите на формиране на наноструктури от мед в диелектрични порести матрици. На база на задълбочения анализ са формулирани и целите и задачите на дисертационната работа, както следва:

1. Изследване на процесите за изтъняване на бариерния оксиден слой на границата Al/ААО и електрохимично или химично израстване на мед от алуминиевата основа през нанопорите на ААО до получаване на композит, с възможност за електропроводимост, в посока, перпендикулярна на алуминиевата повърхност (през нанокомпозита).
2. Разработване на методи за безхлоридно активиране на ААО, позволяващо последващо химично помедяване на ААО.
3. Разработване на електролити за химично помедяване с рН в интервала 4-9,5 с понижена агресивност по отношение на ААО.

4. Определяне на състава и структурата на покритията в зависимост от условията на отлагане и потенциалната им приложимост в електронни технологии.
5. Изследване на възможността за модифициране на ААО върху алуминий с цел повишаване на химичната му устойчивост и възможност за селективно химично отлагане на мед.

**Третият раздел** описва използваните експериментални методи, материали и условия. Описаните методи за охарактеризиране на получените материали са подходящо подбрани и дават надеждна и изчерпателна информация относно състава, структурата и свойствата на изследваните обекти. От използваните техники могат да се отличат Сканираща електронна микроскопия (SEM) и енергийно дисперсивна рентгенова спектроскопия (EDX), Рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), Рентгеново флуоресцентна спектроскопия (XRF), и измерване на листовото съпротивление на тънки слоеве посредством метода на "четири-точкова сонда". За изследванията са използвани различни електрохимични методи за анализ. Разработени са редица оптимални състави на електролити за химично и електрохимично отлагане на слоеве и формиране на наноструктури от мед.

В **четвъртия раздел** са представени резултатите от експерименталните изследвания в рамките на представената дисертационна работа. Проведено е систематично изучаване на директно електроотлагане на мед в порите на ААО, с отстранен по електрохимичен и химичен начин бариерен слой, което показва, че най-добри резултати се постигат при електрохимично изтъняване за време около 60 min, при контрол на напрежението или на тока. Установено е значително влияние на предварителното пропиване на ААО с отстранен бариерен слой, в електролит, съдържащ  $\text{Cu}^{2+}$ , върху равномерността на запълване на порите с мед. Това влияние се изразява във формиране на много тънък слой контактно отложена мед, на границата ААО/Al и насищане на разтвора в порите с  $\text{Cu}^{2+}$ . Също така, възможно най-равномерно запълване на порите на ААО с мед се осъществява при прилагане на потенциостатичен режим, при потенциал  $-0,45 \text{ V vs. SCE}$ , от електролит с концентрация  $0,2 \text{ M Cu}^{2+}$ .

Представена е подробно разработена технология за химично помедяване на ААО от меден електролит, с редутор натриев хипофосфит ( $\text{NaH}_2\text{PO}_2$ ). Намерено е, че химичното отлагане на мед от електролит с редутор хипофосфит, върху ABS съполимер, може да се осъществи при добавяне на малко количество  $\text{Ni}^{2+}$ , а най-висока скорост на отлагане ( $0,91 \text{ mg/h.cm}^2$ ) се достига от разтвор със състав  $10 \text{ g/L CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ,  $30 \text{ g/L NaH}_2\text{PO}_2$  при  $70^\circ\text{C}$  и  $\text{pH } 9$ . Установено е обаче, че отлагането на мед от хипофосфитен електролит върху ААО изисква  $\text{pH} < 6$ . При по-високи стойности на  $\text{pH}$   $\text{Cu}^{2+}$  претърпяват непълна редукция и в отложения слой преобладават октаедрични кристали от  $\text{Cu}_2\text{O}$ . В хода на тези изследвания е демонстрирано силно влияние на ААО върху състава и морфологията на слоевете от химично отложена мед. При изучаване на катализирането на химичното отлагане на Cu от хипофосфитен електролит, е намерено, че реакцията се катализира успешно от палადий, нанесен както чрез йонно активиране, така и чрез термично разлагане на паладиева сол, като едновременно е показано, че морфологията на ААО оказва по-силно влияние върху структурата на отложените слоеве от хипофосфитен електролит, отколкото начина на паладиево активиране. Показано е също така, че получените слоеве от химично отложена мед представляват добра основа за последващо електрохимично удебеляване.

Предложена е технология за химично помедяване на ААО от електролити с редутор фосфориста киселина. Оптималният състав на електролита за химично



помедяване, базиран на  $\text{CuSO}_4$ , е както следва - 40 mM  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , pH 6,5 и температура  $60 \pm 70^\circ\text{C}$ . От този електролит, за 30 min се отлага слой с дебелина около  $0,8 \pm 1 \mu\text{m}$ . Скоростта на отлагане е най-висока е в първите 10 минути, когато процесът се концентрира върху Pd-каталитични зародиши от активираната повърхност и постепенно намалява с напредване на процеса. Освен това е предложен състав на ацетатно-фосфористи електролити, в които оптималните условия за отлагане са 50 mM  $\text{Cu}^{2+}$ , 0,2 M  $\text{H}_3\text{PO}_3$ ,  $50^\circ\text{C}$  и pH 7-8. В електролити с по-ниско pH е установено, че ААО има по-малка химична устойчивост и при престой над 20 минути се стига до частично разрушаване на оксидния слой до състояние, при което той придобива влакнеста структура. Най-общо, от електролити, съдържащи медни йони, с редуктор фосфориста киселина, метална мед се отлага при  $\text{pH} \leq 5$ . При  $\text{pH} \geq 6,5$  формираните слоеве се състоят от добре оформени и равномерни октаедрични кристали  $\text{Cu}_2\text{O}$ .

Проведени са редица изследвания в посока на химично отлагане на мед върху ААО, след активиране на повърхността с помощта на фотокаталитичен слой. Обработката на ААО в  $\text{TiO}_2$  зол и като резултат формиране на тънък фотокаталитичен слой от  $\text{TiO}_2$ , едновременно води до значително повишаване на химичната устойчивост на ААО в силно алкални електролити. Този  $\text{TiO}_2$  слой създава подходяща основа за химично отлагане на мед върху ААО, от широко използвани електролити, с формалдехид като редуктор и pH 12,8. Фотокаталитичните свойства на  $\text{TiO}_2$  дават възможност за провеждане на процес на фотофиксиране на Cu (активиране), в участъци от повърхността, облъчени с UV-светлина. По този начин се формират медни зародиши, които представляват активни центрове за катализиране на реакцията на химично помедяване от силно алкален електролит, с редуктор формалдехид. Получените медни слоеве се характеризират с добра проводимост ( $R_s = 65 \text{ m}\Omega/\text{sq.}$ ) и позволяват спояване с използване на нискотопими припои.

#### 4. Основни научни и научно-приложни приноси

От съдържанието на дисертационната работа на инж. Милушева става ясно, че като резултат от разработването на редица оригинални идеи и упорит труд, е постигната успешна реализация на поставените цели и задачи. Много голям принос представлява получаването на нанокompatитен материал със слоеста структура от вида  $\text{Al/Cu} + \text{AAO/Cu}$ . Този уникален материал е формиран след комбинирано електрохимично/химично изтъняване на бариерния слой на ААО, без да се отстранява алуминиевата подложка. Намерени са и условия за възможно най-равномерно запълване на порите чрез електроотлагане на мед и е установено, че формираният слоест материал притежава електрическа проводимост, в посока, нормална на алуминиевата повърхност.

Със значителен принос също се отличават разработването и тестването на нови стабилни разтвори, за химично помедяване на нанопорести слоеве от ААО. Тези разтвори използват като редуктори натриев хипофосфит или фосфориста киселина, със стойности на pH, подходящи за поддържане на химичната устойчивост на ААО. Тази разработка дава възможност за създаване на нанокompatитни слоести материали от типа проводник/диелектрик/проводник. В конкретния случай са получени структури от вида  $\text{Al/AAO/AAO} + \text{Cu/Cu}$ , при което се запазват изолационните свойства на анодния алуминиев оксид. Полученият композитен материал има обещаващи перспективи за

приложение в електронното производство, например при производство на метални печатни платки и МЕМС.

Изключително успешно е разработена и реализирана нова методика за подобряване на химичната устойчивост на ААО, чрез зол-гел нанасяне на тънък слой  $TiO_2$  върху повърхността на ААО. Този слой, за който е известно, че притежава фотокаталитични свойства, определя последващото директно селективно фотохимично катализиране на диелектричната повърхност. Така формираните каталитични центрове (фотохимично фиксиране) дават възможност за селективно химично помедяване, в резултат на което се формират проводящи изображения върху анодиран алуминий. Селективното формиране на проводящи изображения по описаната методика, за които е показано, че имат добра електрична проводимост и също така дават добра основа за спояване с нискотопими припои, демонстрира сериозен научно-приложен потенциал за използването на тази методика, като част от технологии за производство на различни компоненти в електрониката и по-специално в разработването на метални печатни платки.

## **5. Описание и оценка на представените материали**

Дисертационният труд е написан на основата на **осем** публикации на инж. Милушева и съавтори. Статиите са публикувани в авторитетни международни списания и в издания от реномирани международни форуми, с импакт фактор, SJR, реферирани в Scopus и Web of Science и квартали Q2 и Q4. В голяма част от представените научни трудове, личният принос на инж. Милушева е безспорен, имайки предвид, че в четири от публикациите инж. Милушева е първи автор, а в две от тях е втори. Освен това, инж. Милушева е съавтор в шест доклада, от които един е устен и пет са постерни. Всички доклади са по тематиката на дисертационния труд и отразяват активното участие на инж. Милушева на специализирани български и международни научни форуми. Силно впечатление прави публикация, която е извън тематиката на дисертационния труд, но е публикувана в списание с много голям импакт-фактор и към момента се отличава със значителен брой цитирания в известни международни издания.

Материалите, включени в дисертацията, дават основание да се смята, че настоящият дисертационен труд съответства в максимална степен на Правилника на ИФХ-БАН за придобиване на научни степени и заемане на академични длъжности.

## **6. Отражение на научните публикации на кандидата в българската и чуждестранна литература**

Представените публикации се отличават с голям брой цитирания, **общо 37**, което от една страна е свидетелство за актуалността на разработваните обекти, оригиналността и новаторския подход при формулирането и провеждането на изследователската работа и обобщаването на получените резултати, а от друга - на голямата стойност на получените резултати. Ето защо е очевидно значителното признание, което получават работите на инж. Милушева от научната общност, ангажирана с въпроси от тематиката на дисертационния труд.

## 7. Критични бележки и препоръки към научните трудове на кандидата.

Предвид високото качество на представената научна продукция, не са намерени съществени пропуски и недостатъци в съдържанието на материалите. Бих си позволил единствено да препоръчам на инж. Милушева да продължи изследванията в същата научна област, тъй като съм убеден, че на база на сериозната подготовка, която тя има и постигнатите отлични резултати, тя ще съумее да реализира множество нови идеи в тази област.

## 8. Лични впечатления за докторанта.

Познавам инж. Веселина Милушева от 2013 г. За времето, откакто работим заедно в катедра "Химия" при Технически университет - София, убедено мога да твърдя, че придобих отлични впечатления както от нейната безупречна организационна и преподавателска дейност, така и от многостранната ѝ компетентност, задълбоченост и новаторски подход, при разработване и изследване на различни химични и електрохимични процеси и получаване на нови материали. Също така, бих изтъкнал нейното подчертано чувство за отговорност и самодисциплина, както и разбирането, търпимостта и отзивчивостта, с които неизменно се отнася към колегите си. Бих искал също да обърна внимание върху многостранната и качествена работа, извършена от инж. Милушева, което показва, че тя вече притежава сериозни знания и опит, характерни за един до голяма степен формиран изследовател и преподавател.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Като се имат предвид отличните резултати, включени в дисертационната работа, характеризиращи се със значителен обем и недвусмислено отличаващи се с новаторски подход, може да се направи заключението, че дисертационният труд, представен от инж. Милушева, напълно отговаря на изискванията на Правилника на ИФХ "Акад. Ростислав Каишев" -БАН за придобиване на научни степени. Това ми дава основание убедено да предложа на Научното жури, да присъди на **инж. Веселина Стефанова Милушева** образователната и научна степен "**доктор**", по професионално направление 4.2 Химически науки, Научна специалност 01.05.14 "Електрохимия" (вкл. химични източници на ток).

Дата: 6.01.2025 г.

Изготвил рецензия