Софийски университет "Св.Кл.Охридски"
Физически факултет
Катедра физика на твърдото тяло и микроелектроника
бул. Дж. Баучер 5, 1164 София
Проф. дфн Веселин Л. Страшилов
тел: 8161 455, email: ves@phys.uni-sofia.bg

Р Е Ц Е Н З И Я

на дисертационния труд на Карекин Дикран Есмерян на тема “Термочувствителност и оптимизация на акустични сензори, използващи полимерни и свръхидрофобни слоеве”, представен за получаване на образователната и научна степен “доктор”

Както е видно от заглавието на дисертацията, тя е е в областта на акустичните химични сензори, функциониращи в газова или течна среда. Тази област стана особено актуална в последните десетилетия във връзка с нарасналата необходимост от контрол на чистотата на атмосферата и храните, както и на наличието на ниски концентрации на биохимични агенти в медицината. Тук разнообразието на сензори, основани на различни физични ефекти, е голямо, като значително внимание се отделя и на полупроводниковите, оптичните и магнитните преобразувателни елементи. Все пак, мястото на акустичните сензори сред това многообразие е значително главно заради цифровия изход и съчетанието на висока чувствителност, механична здравина и невисока цена. Трябва да се отбележи, че тази дисертация идва като естествен резултат от натрупаните в последните десетилетия значителен опит и резултати, постигнати с усилията на колегите от лабораторията по акустоелектроника при ИФТТ, в частност на ръководителя на дисертанта. Тези усилия поставят лабораторията сред авторитетните центрове в това поле, което намира отражение и във връзки с чуждестранни звена, в едно от които са направени част от дискутираните тук изследвания.

По същество дисертацията съдържа два аспекта, които, макар и свързани чрез преобразувателните елементи – резонатори с обемни и повърхнинни акустични вълни, са различни по физична насоченост и използвани агенти. Първият засяга термочувствителността на сензорите главно за газове, използващи полимерни слоеве, а вторият хидрофобизацията на такива сензори за течни среди във вариант кварцова микровезна. В този смисъл заглавието не е може би най-подходящото, тъй като създава погрешното впечатление, че термочувствителността е изследвана и в двата случая.

Известно е, че зависимостта на сензорните характеристики от температурата е открай време сериозен проблем, тъй като маскира истинската чувствителност и води до погрешни резултати за измерваната величина. Що се отнася до “подложката” на сензора (същинската част без чувствителното покритие), целите на честотния контрол и селекция са донесли през годините множество изследвания и методи за ограничаване

на температурното влияние върху резонансната честота, които включват избор на среза, отчитане на влиянието на металните електроди, термокомпенсация чрез нанасяне на подходящи слоеве. Като цяло тази страна на въпроса е решена. Когато обаче върху повърхността на резонатора се нанесе чувствителен към изследваната величина слой, проблемите идват наново, защото този слой обикновено има неподходяща зависимост на акустичната скорост от температурата, която влошава температурната стабилност. Това е особено вярно за полимерните слоеве, които поради своята молекулна структура имат добра физична сорбция за газови или течни молекули и се използват масово в сензорите. Достатъчно е да се спомене, че за повечето полимерни материали температурният коефициент на скоростта е от порядъка на няколко m s^{-1} K^{-1}, което е достатъчно да провали достоверността на резултатите при измервания в широк температурен интервал. Този по същество нов проблем има известно отражение в литературата с търсене на решения за минимизиране на негативните влияния например чрез използване на диференциални схеми с изваждане на лошия сензорен сигнал на изхода, но, доколкото ми е известно, цялостен подход към него липсва. Настоящата дисертация поставя този принципен въпрос чрез серия експериментални изследвания, които, макар и осъществени с един единствен полимер – хексаметил дисилоксан, покриват няколко вида устройства с ралични видове вълни и поднасят достатъчно богата информация за количествените измерения на температурните ефекти и за начините, по които те могат да бъдат отчетени в изходната информация.

Тази първа основна задача е решавана чрез изработка на серия образци на газови сензори с плазмено нанесени слоеве от ХМДСО. Тук се включват двувходови кварцови резонатори с релееви ПАВ на 433 MHz, двувходови резонатори на напречни ПАВ на 701 MHz (с една и съща дължина на вълната 7.22 μm) и кварцови резонатори с трептения на хлъзгане по дебелина на 16 MHz. Срезовете на подложките са избирани за стандартното термокомпенсиране без нанесен слой. Дебелината на нанесените полимерни слоеве варира в интервала 0-500 nm. Определяна е с референтен кварцов резонатор, поставен в плазмения реактор заедно с третираните образци. Резонансните характеристики на устройствата са измервани като функция на температурата в интервал от около 200 ^{o} C около нулата. Веднага трябва да се подчертаят значителните по обем и трудност мащаби на тези изследвания, като се има предвид, че записът на данните е извършван през 2 ^{o}C с изчакване за релаксация при всяка точка. С оглед на това, както и на качеството на измерителната техника, следва да се смята, че температурните зависимости на честотата са свалени с висока точност и достоверността им не буди съмнение. По-нататък тези зависимости са моделирани графично с полиноми от трети порядък за всяка дебелина на слоя . Интересно и важно е, че членът от трети порядък се намесва в характеристиката на РПАВ резонаторите след нанасяне на слоя. Основните резултати от тези изследвания за мен са както следва:

- Нанасянето на слоя подобрява чувствително температурната стабилност на НПАВ-резонаторите (в рамките на няколко десетки % 100КТС). Това, заедно с преместването на инверсната точка на десетки^{o} дава добри възможности за термокомпенсация и оптимизация с оглед на исканите работен температурен интервал и стабилност в него.

- Поведението на РПАВ-резонаторите е сходно – промяна на 100КТС и инверсната точка с дебелината на филма. Тук обаче срещнах трудности с интерпретацията, които бих искал дисертантът да разреши. Твърди се (стр. 53) и това се вижда от Фиг.16, че и

тук има същия ефект на понижение на 100КТС с дебелината на слоя. От друга страна при сравнителния анализ в следващата секция 2.4 (стр. 58) се твърди обратното – че нанасянето на слоя увеличава 100КТС от 70 на 100 ppm при 250 nm. По-надолу пак се твърди, че ефект на подобряване има и при РПАВ, но по-слаб. Кое е вярно? Опитах да сравня данните от Фиг.16 с тези от Фиг.21 за РПАВ и не намирам добро съответствие (-550 ppm честотно понижение при -100 ^{o}C за 0 nm срещу -300 ppm при същите условия?). Струва ми се, че оттук идват различията. Моля за коментар, тъй като този въпрос е принципно важен в контекста на правените изводи.

- При обемните резонатори (КМВ) стабилността се подобрява 2 пъти за слоеве до 200 nm. Инфлексната точка пак се променя, но за слоеве между 200 и 400 nm се държи стабилно на 20 ^{o}C, което е важно за приложенията.

- Направеното моделиране на температурно-честотните характеристики на КМВ с полином от трети порядък показва как този метод може да се използва за предсказване на температурното поведение при произволна дебелина на полимерния слой.

При анализа на представените в тази част резултати у мен възникнаха два въпроса, които споделям с дисертанта. При дискусията на НПАВ-резултатите възникналият втори по-високочестотен резонанс при по-дебели покрития (над 200 nm) се отдава на възбуждане на вълна на Лав поради повишеното масонатоварване. Всички изводи по-нататък за поведението на този резонанс са подчинени на характерното за Лав-модовете съсредоточаване на вълновата енергия предимно в слоя. Оттук идва и погрешното становище, че полимерният слой е температурно по-стабилен от кварца (стр. 58), което противоречи на известните по-горе дискутирани особености. Позволявам си да обърна внимание, че въпросите за поведението на двувходови НПАВ-резонатори с твърдо (в частност полимерно) покритие са разгледани подробно в наша съвместна теоретична работа с В. Янчев (J. Appl. Phys., 2002). Там появата на такъв втори резонанс при по-дебели покрития е предсказана и обяснена с влиянието на слоя върху забранената зона чрез повишеното отражение на пръстите в резултат на разсъгласуването на акустичния импеданс. Създават се условия за възникване на надлъжен НПАВ-резонанс на горния край на забранената зона. Този резонанс бе изследван и по масочувствителност и бе намерен за неподходящ за сензор поради два пъти по-ниска чувствителност спрямо основния. Причината е, че след като се намира на горния край на зоната, той е значително пос-слабо заловен и прониква по-дълбоко в подложката от основния.

Другият възникнал въпрос е свързан с температурно-честотните характеристики на КМВ. При предварителното представяне на материала бе показана и крива, измерена при дебелина на слоя 550 nm, която има аномално поведение – дълбок и тесен миминум при 30 ^{o}C. В окончателния вариант на дисертацията тази крива е премахната, а е добавена липсваща преди крива за 400 nm. Премахването на тази информация намирам за грешка. Още тогава заявих, че няма как тази крива да е неточна при солидните експериментални условия, в които са работили авторите. Тази крива е съвсем реална и нейният вид има своето обяснение в две възможни причини. Първо, възможно е свързване към мода на огъване (т. нар. activity dip), което се случва и което естествено ще промени температурната стабилност. Съдейки по формата на минимума обаче намирам за по-вероятно причината да е релаксационен процес, който се развива поради трептения на сегментите във веригите на полимера. Релаксационното време е температурно зависимо и води до дисперсия на скоростта с минимум при указаната честота и температура. При дебели полимерни слоеве такива процеси са напълно

възможни и методът, който дисертантът предлага, трябва да е съобразен с това и да е готов за съответна реакция. Отделно стои физичната страна на въпроса, която също представлява интерес.

- Тук ще поставя и един конкретен въпрос: защо в Табл. 3, стр. 62 липсват данните за РПАВ-резонатора с дебелина на слоя 300 nm, след като осцилаторите с тези вълни издържат по-голямо натоварване? Впрочем няма и 100КТС за 200 nm.

Втората страна на направените в дисертацията изследвания е свързана с моделиране и нанасяне на свръхидрофобни покрития върху повърхността на КМВ и изследване на чувствителността и разделителната способност на везната в тяхно присъствие. Това модерно направление е част от усилията, които се влагат в съвременната биофизика и биохимия за детекция на много малки включвания от други фази (например тела спрямо антитела, антибиотици, мицели и други примеси в разтвори и т. н.). Тези изследвания са направени съвместно с колеги от групата по нови материали в университета в Нюкасъл, Англия, с използване на тяхната експериментална база – нещо, което в дисертацията не е отбелязано. Използвани са двуинчови кварцови резонатори АТ-срез (подходящи за течности) на 5 MHz със златни електроди. Повърхността е хидрофобизирана чрез нанасяне на тънък слой смола, върху който са набити въглеродни наночастици за създаване на необходимия грапав профил. Без да преразказвам по-нататък, ще отбележа най-важното – доказана е възможността чрез КМВ да се регистрира преходът от свръхидрофобно състояние с много висок ъгъл на мокрене в състояние с повишено мокрене в резултат на хидрофилизацията на разтвора. И двата използвани метода почиват на промяната на коефициента на повърхностно напрежение на течността – при едниния чрез увеличаване на концентрацията на етанол, а при другия с модерното електромокрене. Високите стойности на разликата в ъгъла на мокрене - 39° при етанола и 8 до 26° при електромокренето – подсказват за възможността за висока разделителна способност при изследване и детекция на много малки присъединени маси. За отбелязване също е обратимостта на процеса при изсушаване или възстановяване на профила с последваща химична обработка.

Ще поставя следните въпроси:

- След като измерванията с електромокрене се извършват стъпково, като в процеса на снемане на резонансната характеристика електричното поле е изключено, не се споменава нищо за очакваната релаксация. Не следва ли, че условията при измерването ще са различни от тия, които са били при действието на електричното поле и доколко това може да понижи разделителната способност, след като е казано, че при сваляне на напрежението от 400 до 0 V честотата почти възстановява първоначалната си стойност?
- Информацията за метода на измерването на ъгъла на мокрене е оскъдна и не съдържа данни за точността на това измерване. При едни данни тя е 1°, при други – 0.1^o. Колко е в действителност, защото тя също е в пряка връзка с разделителната способност на метода?

<u>Основни изводи от анализа на дисертационния труд</u>:

1. <u>По отношение на образователния процес</u>: дисертантът е навлязъл в една нова за него област от физиката, положил е големи усилия в един кратък срок да се запознае с основните проблеми на физиката на вълните в твърди тела, на чиято

база понататък да осмисли специалните въпроси. Този процес е завършен сравнително успешно, с някои пропуски в разбирането на въпроси като пиезоелектричния ефект или полимерните състояния, за отстраняването на които аз се помъчах да помогна в дискусия с дисертанта.

2. По отношение на научните изследвания и приноси

Положени са големи усилия за навлизане в специализираната тематика на едно върхово съвременно научно и технологично направление. Цитирани са 117 специализирани статии и доклади, информацията в повечето от които е извлечена от самия дисертант. Основната част от измерванията както тук, така и в Англия (съдейки от поставянето му на първо място) е извършена също от дисертанта. Така отговарям на въпроса (който всъщност смятам за излишен при докторски работи) за личния принос на кандидата.

Приносите на кандидата са както научно-приложни, във връзка с конкретните съвременни устройства, така и научни заради важните физични въпроси, които се повдигат. Тук виждам както доказване с нови средства на съществени нови страни на съществуващи научни проблеми и теории, така и създаване на нови класификации и методи за изследване (съгласно исканата номенклатура). Авторефератът е изготвен съгласно изискванията,

3. Публикации на дисертанта

Дисертацията се основава на 3 статии, публикувани в чужбина. Представени са и три участия на конференции, които не вземам под внимание (коментар е даден по-долу). Две от статиите са в списания с ИФ – J. Phys. D и Micromachines (ново списание, което ще получи ИФ през юли т. г.). Третата статия е в Sensors and Transducers - също ново списание, което още няма ИФ.

За 3 години работа този публикационен принос е повече от добър. Няма данни за цитати, но няма и как да има, след като работите са току що публикувани.

4. Слабости при писането и оформянето на работата

Вероятно поради липса на достатъчно опит и кратките срокове дисертантът е допуснал пропуски, които трябва да се избягват при по-нататъшната му дейност. Подглавите са номерирани неправилно, а уравненията са номерирани в текста, което много затруднява четенето. Някои от фигурите са с толкова лошо качество, че информацията в тях е неразбираема. Има изречения, които звучат просто грешно – например “ инфлексната точка е точка с нулева температурна зависимост на честотата”, стр. 64. Представените три участия на конференции не носят никаква информация нито като заглавия на изнесени доклади, нито като данни за публикване (том, страница). Сигурен съм, че конференцията VEIT публикува сборници и поне там можеше да се даде такава информация, дори и миналогодишният сборник още да не е публикуван.

5. Общо впечатление за работата

Представена е докторска дисертация, която по сложност на решаваните въпроси и значимост на получените резултати напълно удовлетворява утвърдените изисквания. Дисертантът респектира с усърдие и находчивост, позволили му да се справи с нелеките проблеми в един толкова кратък срок.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на извършения анализ на дисертационния труд и направените изводи препоръчвам убедено на почитаемото научно жури да присъди на Карекин Дикран Есмерян научната и образователна степен “доктор\”.

5.02.2014 г.

/проф. дфн. Веселин Страшилов/