

## **РЕЦЕНЗИЯ**

**на дисертационен труд за присъждане на образователна и научна степен  
„ДОКТОР” по научна специалност 5.6. Материали и материалознание  
(Технология на полупроводниковите материали и  
електронните елементи)**

**Докторант: маг. инж. ТИХОМИР ИВАНОВ ПЕТРОВ**

**Тема на дисертационния труд:  
„СИНТЕЗ И СВОЙСТВА НА МИКРО- И НАНОРАЗМЕРНИ ПРАХОВЕ  
ЗА ЕЛЕКТРОНИКАТА”**

**Ръководител: проф. д-р инж. Ивация Маркова**

**Химикотехнологичен и металургичен университет - София,  
Факултет по металургия и материалознание, катедра „Металургия на  
цветните метали и полупроводникови технологии”**

**Рецензент: проф. дхн инж. Рахила Борисова Георгиева  
(заповед № Р – ОХ – 378/10.07.2015 г.)**

Маг. инж. Тихомир Петров е роден на 18.05.1983 г. в град Елин Пелин. Има средно специално образование – завършил е Техникум по слаботокова електротехника „А. Попов” (специалност Радио и телевизия). През 2006 г. завършва като бакалавър (инженер химик) ХТМУ – София по специалност Полупроводникови материали и технологии. През 2009 г. придобива магистърска степен по Технология на материалите и материалознание. В периода 2006 – 2010 г. работи последователно като машинен оператор („Керамиес АД” гара Елин Пелин) и ръководител на екип („Термо-профил” ЕГ г. Елин Пелин). В периода 2010 – 2013 г. е редовен докторант в ХТМУ-София, след което от август 2013 г. работи като мениджър в „Трокуттест” ООД, София. Едновременно с това, от септември 2013 г. води упражнения по специални предмети за специалност „Полупроводникови технологии” в ХТМУ – София.

Тема на дисертационния му труд е „Синтез и свойства на микро- и наноразмерни прахове за електрониката”. По материали от дисертацията е публикувана през 2012 г. една работа (Journal of the University of Chemical Technology and Metallurgy), в която маг.инж. Петров е пръв автор. Работата е цитирана през 2013 г. в чуждестранна научна публикация. В пълен текст (с ISBN) са отпечатани три статии, докладвани на международни конференции. В две от тях маг.инж. Петров е пръв автор. Материали от дисертацията са

представени на два международни и осем национални научни форума в периода 2011 – 2014 г. Във всички доклади маг.инж. Петров е пръв автор.

Дисертационният труд е с обем 123 страници. Съдържа 108 фигури и 16 таблици. Библиографската справка обхваща 139 научни публикации и издания. Материалът е оформен в две части (литературен обзор и експериментална част) – общо 6 глави. Прави много добро впечатление точното формулиране на изводи в края на всяка глава.

Обемът на литературния обзор е около 25 % от дисертационния труд. Разгледани са публикации за обширен период от време – до 2010 г. Обобщени са данни за:

- методиката на синтезиране на микроразмерен прах от AlN, както и са дискутирани свойствата на получавания по съответния метод продукт;
- приложенията на материалите на база AlN в нанокompозити за газо-погълтители, подложки за интегралната схемотехника и тънки слоеве за микроелектрониката;
- наноразмерни метални (Cu) и интерметални (Cu-Sn) прахове за електрониката – методи за синтез: химични, електрохимични, химично отлагане чрез електростатично разпръскване, директно сплавяне, отлагане на тънки слоеве от Sn/Cu<sub>6</sub>Sn<sub>5</sub> чрез електронно-лъчево изпарение, синтез с помощта на носител.

Докторантът си е поставил три цели в дисертацията, които е постигнал успешно:

- охарактеризиране с физични и спектроскопски методи на микроразмерен прахообразен AlN, подходящ за приложение в електротехниката и микроелектрониката;
- получаване и охарактеризиране на нанокompозитни материали на базата на наноразмерни частици от Co и микрорамерни частици от AlN, които могат да се използват във високовакуумната техника и микроелектрониката;
- получаване и охарактеризиране на нанокompозитни материали на базата на синтезирани метални (Cu)/интерметални (Cu-Sn) наноразмерни прахове с въглерод-съдържаща матрица, които могат да намерят приложение за направа на електроди в Li-йонни акумулаторни батерии.

Докторантът е синтезирал от азот и амоняк микроразмерен прахообразен AlN при 1800 °C в електросъпротивителна пещ. Полученият продукт е сравнен с продукт от Украйна и търговски продукт на фирмата ALDRICH (САЩ) по редица показатели:

- съдържание на кислород, водород и азот (определено е чрез химичен газов анализ);
- специфична повърхност на частиците от AlN (определена е чрез BET – метод);
- морфология и структура на частиците от AlN (изследвани са чрез сканираща и трансмисионна електронна микроскопия);
- фазов състав (определен е чрез рентгено-дифракционен анализ);
- състояние на повърхността на частиците (изследвано е чрез инфрачервена FT – спектроскопия в средната инфрачервена област на спектъра в интервала  $400 - 4000\text{ cm}^{-1}$  и чрез стандартна техника в интервала  $400 - 1200\text{ cm}^{-1}$ );

С помощта на рентгенова фотоелектронна спектроскопия са определени енергиите на свързване на вътрешните s – електрони с ядрата на азотните и кислородните атоми и на p – електроните с ядрата на атомите на алуминия, като е измерена и атомната концентрация.

С помощта на инфрачервена спектроскопия е показано, че прахът от AlN на фирмата ALDRICH (САЩ) е с най-висока чистота, поради което той е използван за създаване на нанокомпозити с кобалтови наноразмерни частици за приложение в газопогълтители и диелектрични подложки. Използваните кобалтови наноразмерни частици са получени от  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  чрез борхидридна редукция. Те са с 12 – 36 % хидридно свързан водород. Имат неправилна сферична форма, като размерът на зърната е под 100 nm. и специфичната им повърхност е висока.

Чрез последователно формоване, пресоване и синтероване са изготвени моделни образци от газопогълтители (гетери) на основата на микроразмерен прахообразен AlN (инертен пълнител) и кобалтови наноразмерни частици (като активна матрица). Изследването на сорбционните свойства на гетерите по отношение поглъщането на водород и въглероден оксид в температурния интервал от 200 до 500 °C е показало, че те са близки до индустриално произведени руски газопогълтители. Установено е, че поведението на композити, в които участват кобалтови наноразмерни частици с кристална боратна обвивка е различно от това на композити съдържащи аморфни кобалтови наноразмерни частици.

Синтезът на метални (Cu, Sn) и интерметални (Cu-Sn) наноразмерни частици е осъществен чрез борхидридна редукция с  $\text{NaBH}_4$ . Използвани са смеси от водни разтвори на  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  при масово съотношение в изходната реакционна смес 1:1. При протичане на окислително-редукционния процес в ролята на комплексообразувател е използвана лимонена киселина. Тя оказва влияние и върху морфологията и специфичната повърхност на образуващите се наноразмерни частици. В реакционната смес се внася и въглеродсъдържащ носител – въглеродна пяна (търговски продукт). Тя предварително се сенсibiliзира (с калаен дихлорид) и активира (с паладиев

дихлорид) последователно в две отделни вани. При обработката с калаен дихлорид йоните на двувалентния калай се абсорбират върху стените и в порите на пяната. Те се окисляват до четиривалентен калай от йоните на двувалентния паладий, който се редуцира до елементарен паладий. Именно той е катализатор на следващият редукиционен процес с участието на  $\text{NaBH}_4$ , при който в порите на въглеродната пяна се образуват наноразмерните частици. Проведени са изследвания за модифициране на въглеродната пяна чрез импрегниране с разтвор на  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и смес от разтвори на  $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ .

Получените нанокомпозити на базата на металните/интерметалните прахове с въглеродна матрица са изследвани и охарактеризирани по различни показатели с използването на разнообразни методи:

- с помощта на BET-метод е определена специфичната повърхност;
- чрез живачна порометрия е охарактеризирана порестата структура на модифицираната и немодифицираната въглеродна матрица и наноразмерните частици Cu-Sn;
- с помощта на електронна микроскопия (SEM/TEM) са изследвани морфологията и структурата на въглеродната пяна;
- синтезираните наноразмерни частици от Cu, Sn и Cu-Sn са изследвани с помощта на електронна микроскопия (SEM);
- с помощта на електронна микроскопия (SEM) е изследван композит тип С-пяна/наноразмерни частици получен при различни условия;
- с помощта на електронна микроскопия (SEM) е изследвана въглеродна пяна модифицирана с 10 % разтвор на стеаринова киселина в хексан;
- чрез рентгено-дифракционен анализ е определен фазовия състав на Cu, Sn и Cu-Sn наноразмерните частици и на въглеродната пяна (и стрита на прах) в отсъствие и присъствие на лимонена киселина;
- с помощта на енергийна дисперсионна спектроскопия е определен елементния състав (Cu, Sn, O) на повърхността на наноразмерните частици;
- състоянието на повърхността е изследвано с ИЧ спектроскопия.

Охарактеризирането на получените на базата на порести нанокомпозитни материали моделни електроди е осъществено с помощта на триелектродна електрохимична клетка, в която работен електрод е моделният електрод:

- във водни разтвори на чист калиев хидроксид и на смес от калиев хидроксид и водороден пероксид са снети волтамограми на въглеродната пяна и на различни композити - въглеродна пяна/медни наночастици, въглеродна пяна/калаени наночастици и въглеродна пяна/ Cu-Sn наноразмерни частици;
- в електролит, представляващ смес от водни разтвори на литиев хлорид и калиев хидроксид, са снети волтамограми на порести наноразмерни

- композитни материали на базата на въглеродна пяна и (Cu,Sn)/интерметални (Cu-Sn) наноразмерни частици;
- снети са зарядно-разрядни криви на порести нанокompозитни материали на базата на въглеродна пяна/интерметални (Cu-Sn) наноразмерни частици, като аноди в литий-йонни батерии и са сравнени с отнасянията на аноди от сплав от мед и калай;
  - изследвано е влиянието на типа на въглеродната матрица (графит, въглеродна пяна, въглероден прах) върху електрохимичното поведение на композити с интерметални (Cu-Sn) наноразмерни частици. Показано е, че и трите варианта на композити могат да бъдат потенциални материали за изготвяне на аноди в литиево-йонните акумулатори.

Показано е, че инфрачервената спектроскопия може да се използва като метод за изследване на повърхността на микроразмерни частици от AlN (инертен пълнител) и на наноразмерни кобалтови частици. С помощта на инфрачервената спектроскопия може:

- да се контролира чистотата на AlN;
- да се следи процеса на термообработка на частиците от кобалт и на изготвени на тяхна основа газопогълтители;
- да се установи какви химични връзки се създават и какви атомни групи се образуват;
- да се изследва граничната повърхност на електрод от кобалтови наночастици след електрохимични изпитания (инфрачервените спектри на използван и неизползван електрод са различни).

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Маг. инж. Тихомир Иванов Петров има разностранна подготовка, която му е помогнала да осъществи успешно целите, поставените в дисертацията. Използвани са съвременни експериментални техники и апаратура. Работа, публикувана през 2012 г., е цитирана през 2013 г. от чуждестранен автор.

В дисертационния труд се съдържат няколко научно-приложни приноса:

- синтезирани са Cu, Sn и интерметални (Cu-Sn) наноразмерни частици, които са използвани за получаване на композити с въглеродна матрица. Изготвените на тяхна основа моделни електроди имат добри електрохимични характеристики. Това би могло да ги направи подходяща алтернатива на графитовите електроди в Li-йонни акумулаторни батерии;
- разработени са начини за модифициране на търговската въглеродна пяна;

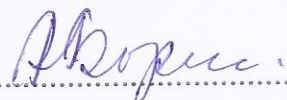
- разработените от дисертанта композити на базата на матрица от AlN (микронен размер) и получените от дисертанта кобалтови наночастици могат да се използват за изготвяне на газопогълтители;
- показано е, че инфрачервената спектроскопия може да се използва като метод за изследване на повърхността на наноразмерни материали.

Авторефератът отразява точно и ясно основните моменти от дисертацията. Допуснати са незначителни технически грешки (отбелязала съм ги в предоставения ми екземпляр), които лесно могат да се отстранят преди отпечатването му.

Нямам лични впечатления от дисертанта, но представеният дисертационен труд показва, че маг. инж. Тихомир Иванов Петров притежава качества и умения за самостоятелно провеждане на научни изследвания.

Предоставеният ми за рецензия дисертационен труд отговаря напълно на изискванията на Закона за развитие на академичния състав в Република България и на Правилника за прилагане на ЗРАСРБ В ХТМУ-София. Наукометричните показатели са достатъчни за придобиване на образователна и научна степен „Доктор”.

Изложеното по-горе, ми дава основание за положителна оценка на дисертационната работа и убедено предлагам на почитаемото научно жури да предложи да се присъди на маг. инж. Тихомир Иванов Петров образователна и научна степен „Доктор” по научна специалност 5.6. Материали и материало-знание (Технология на полупроводниковите материали и електронните елементи).

Рецензент: ..... 

/проф. дхн инж. Рахила Борисова/

София, 19.08.2015 г.