

РЕЦЕНЗИЯ

на дисертационния труд

на ас. инж. Тихомир Иванов Петров на тема:

„Синтез и свойства на микро- и наноразмерни прахове за електрониката”

за получаване на образователна и научна степен „доктор”

по Научна специалност 5.6. Материали и материалознание

(Технология на полупроводниковите материали и електронните елементи)

с научен ръководител проф. д-р инж. Иваня Маркова

Рецензент: доц. д-р Елена Кашчиева, катедра „Физика”, ХТМУ, член на

Научно жури, съгласно заповед на Ректора № Р-ОХ-378 от 10.07.2015 г.

1. Кратки биографични данни за дисертанта.

Тихомир Иванов Петров е роден на 18.05.1983 г. През 2002 г. завършва средното си образование в Техникум по слаботокова електротехника „А. Попов” със специалност Радио и телевизия. От 2002 до 2006 г. е студент бакалавър по Технология на материалите и материалознание, а през 2009 г. завършва Магистърска степен по Специалност Полупроводникови материали и технологии в ХТМУ - София. Работил е като машинен оператор към “Керамикс” АД, гара Елин Пелин (10.2006 – 12.2006 г.), като ръководител на екип към “Термо-профил” ЕТ, гара Елин Пелин (06.2007 – 03.2010 г.) и като мениджър - ремонт и поддръжка към “Трокуттест” ООД, София (08.2013 – до момента). През септември 2013 г. започва работа като асистент в катедра „Металургия на цветните метали и полупроводникови технологии” при ХТМУ. От 01.03.2010 г. инж. Тихомир Петров е зачислен като редовен докторант в същата катедра по Научна специалност 02.10.17. Технология на полупроводниковите материали и електронните елементи, с научен ръководител проф. д-р инж. Иваня Маркова (Заповед № Р-ФХ-61/26.02.2010 г. на Зам. Ректор „Научни дейности” на ХТМУ). Явил се е и е издържал успешно изпит по научната специалност на докторантурата, широкопрофилни изпити по Съвременни методи в теоретичната химия и Съвременни инструментални методи в научните изследвания, специализиращ изпит по Наноматериали и изпит по английски език. Дисертантът е отчислен с право на защита от 01.07.2013 г. със Заповед № Р-ОХ-377/23.07.2013 г. на Зам. Ректор „Научни дейности” на ХТМУ.

2. Преглед на дисертационния труд.

Дисертационният труд на ас. инж. Тихомир Петров на тема „Синтез и свойства на микро- и наноразмерни прахове за електрониката” е обсъден и приет за защита на заседание на катедра „Металургия на цветните метали и полупроводникови технологии” при ХТМУ, състояло се на 29.06.2015 г.

Проблемите, свързани с получаването, изследването и приложението на микро- и наноразмерни прахове за електрониката, имат важно значение за съвременното материалознание. Ръководителят на докторанта, проф. д-р инж. И. Маркова в колектив с колеги от БАН, има натрупан сериозен професионален опит в това направление. Към цитираната литература са включени 16 техни общи публикации с пряко отношение към темата на дисертацията. Специално от литературен източник [72] личи, че научният интерес на проф. Маркова към прахове от AlN и тяхното приложение датира от 1992 г.

Обекти на изследванията на инж. Тихомир Петров са AlN микропрахове, нанокompозити на базата на Co наночастици и AlN микрочастици, метални (Cu, Sn) и интерметални (Cu-Sn) наночастици и техни нанокompозити с C-матрица.

Дисертацията е написана на 123 страници, съдържа 108 фигури и 15 таблици. В началото на работата има кратко въведение, което завършва с целите на изследванията и произтичащите от тях конкретни задачи, които са формулирани точно и отговарят на темата на дисертацията. Предвидено е да се получат два вида нанокompозити: а) от Co наночастици и AlN микрочастици с приложение в микроелектрониката и високовакуумната техника; б) от въглеродна матрица с Cu и Cu-Sn нанопрахове с приложение като електроди в Li-йонни акумулаторни батерии. Във връзка с тези приложения към целите на изследванията са включени фазово и структурно характеризиране на 3 вида AlN микропрахове, Co, Cu и Cu-Sn нанопрахове и посочените нанокompозити.

Първата част от дисертацията е свързана с литературния обзор в две глави. Първата от тях е посветена на синтеза на AlN микропрахове (чрез директно нитриране, карботермична редукция и по високочестотен плазмен метод) и на техните свойства и приложения (за нанокompозити и газопълнители, като подложки за интегралната схемотехника и тънки слоеве в микроелектрониката).

Втората глава е посветена на синтеза (чрез химични и електрохимични методи, електростатично разпръскване, директно сплавяне, електронно-лъчево изпарение и “Template” синтез) на Cu и Cu-Sn нанопрахове.

И двете глави на обзора завършват с обобщения и изводи за наличните литературни данни, от които като логично следствие са представени и целите на изследванията.

Втората част на дисертацията съдържа четири глави и е посветена на експерименталните резултати и тяхната дискусия. Получени са данни за състава и структурата на AlN микропрахове с помощта на химичен анализ, BET метод, TEM, SEM, XRD, ИЧ спектроскопия и XPS. Дискутирано е получаването, определянето на плътността и сорбционните свойства, както и структурата (чрез ИЧ спектроскопия) на газопоглътящи нанокompозити на базата на Co наночастици и AlN микрочастици.

Преди разглеждане на втория вид нанокompозити с въглеродна матрица са представени данни за компонентите им: описан е синтезът на металните (Cu, Sn) и интерметални (Cu-Sn) наночастици чрез борхидридна редукция, отделено е внимание на изходните разтвори на металните соли и редуктора NaBH_4 и на процеса на модифициране на C-пяна. Определени са специфичната повърхност и порестостта на нанокompозитите, елементният (EDS) и фазовият им (XRD) състав, а с помощта на циклична волтамперометрия е направено електрохимично характеризиране на моделни електроди на тяхна основа.

В края на дисертационната работа са представени основните изводи и научно-приложни приноси, след които е включена много полезна информация за възможните области на приложение на синтезираните наночастици и композитите на тяхна основа като газопоглътители и електродни материали за електрохимични източници на ток. От списъка с използваната литература личи, че голяма част от всички 139 цитираните източници, са публикувани след 2000 г. Не е представен списък на научната продукция на докторанта по темата на дисертацията.

3. Анализ на резултатите, представени в дисертацията.

Данните от изследванията в дисертацията имат научно-приложен характер:

- Чрез физикохимични и спектрални изследвания на AlN прахове е потвърдено, че съдържанието на кислород в тях (повърхностната концентрация на Al_2O_3) е ниско, те са с добра топлопроводимост и са подходящи за диелектрични подложки с висока плътност за микроелектрониката.

- Установено е, че AlN прах, получен в ХТМУ, има размер на зърната от 3 до 10 μm , специфична повърхност $0.63 \text{ m}^2/\text{g}$ и съдържание на кислород 1.70 мас. %.
- Доказано е наличие на Al-N връзки в „as prepared” AlN прах и Al-O връзки при термично обработен прах, при който енергията на свързване при O-N атоми е по-голяма от тази за Al-N атоми.
- Чрез пресоване и спичане са получени нанокомпозити за газопогълтители на базата на матрица от Co наночастици и инертен пълнител AlN (Aldrich) микрочастици от 10 до 30 мас. %. Описани са условията на борхидридна редукция за синтез на аморфни Co наночастици, както и тези – за нанокомпозитите (изходни компоненти, пресоване при налягане 100 MPa и синтероване в азотна атмосфера при температури от 550 до 850 $^{\circ}\text{C}$, свързващ компонент на базата на SrO_2 , B_2O_2 , BaO, ZrO_2 , Al_2O_3 , CaO, MgO, Cu_2O и омокряне с етилов алкохол). На всички получени нанокомпозити е определена плътността, изследвани са сорбционните свойства и структурата с помощта на ИЧ спектроскопия.
- Синтезирани са нанокомпозити на базата на въглеродна пяна и метални (Cu)/интерметални (Cu-Sn) наночастици. Проведените електрохимични тестове чрез циклична волт-амперометрия на тези нанокомпозити като работни електроди в три експериментирани електролита (1M KOH, разтвор на 0.8% H_2O_2 в 1M KOH и разтвор на 1.6% H_2O_2 в 1M KOH) доказват, че 1M KOH е най-подходящ за изпитанията на образците при нанокомпозит с Cu наночастици. Електрохимичното поведение на C/Cu-Sn нанокомпозити зависи от типа на въглеродната матрица: при матрица от C-пяна и C-прах се наблюдават 40-50 nm Cu-Sn частици, като при C-пяна те агрегират слабо, при C-прах образуват хомогенен филм, а при графитна матрица се наблюдават 50-60 μm графитови частици, покрити с филм от Cu-Sn частици. Трите композита от Cu-Sn наночастици и C-съдържащи материали (графит, C-прах и C-пяна) са потенциални анодни материали, алтернатива на графита в литиево-йонните акумулатори.

4. Оценка на съответствието между автореферата и дисертацията.

Сравняването на автореферата и дисертационната работа показва добро съответствие между представената в тях информация.

Основните експериментални данни и тяхната дискусия са включени в автореферата, като по този начин в съкратена форма могат да се оценят изследванията, проведени в рамките на дисертацията. Както беше посочено, като пропуск трябва да се отбележи, че в дисертацията не е включен списък с научната продукция на дисертанта, а такъв е представен само в автореферата.

5. Характеристика и оценка на приносите на дисертационния труд.

В дисертацията са посочени подробно научно-приложните приноси на проведените изследвания, които в обобщена форма се определят като:

- Получаване на нови тип материали и използване на нови методи за синтез: чрез «template» техника по метода на борхидридната редукция с C-базиран носител са синтезирани Cu, Sn и Cu-Sn наночастици, при което за първи път са получени директно нанокомпозити с C-матрица и метални/интерметални наночастици (принос 1).
- Модифициране на известни продукти: модифицирана е C-пяна (търговски продукт) за реализиране на «template» синтез на наночастици чрез борхидридна редукция с NaBH_4 (принос 2).
- Потвърждаване на известни експериментални и теоретични данни на други автори: а) потвърдени са възможностите на ИЧ спектроскопия за изследване на наноматериали, а получените в дисертацията резултати са допълнение на наличните в литературата данни (принос 3); б) данните от XRD анализа потвърждават, че при отношение $\text{Cu}:\text{Sn}=40:60$ в системата Cu-Sn се образува Cu_6Sn_5 фаза, която определя добрите електрохимични свойства на материала.
- Създаване на нова хипотеза: предполага се, че поради добрите си електрохимични характеристики, моделните електроди от нанокомпозити с C-матрица и Cu-Sn наночастици са подходящи за анодни материали, алтернативни на графитовите електроди в литиево-йонните акумулаторни батерии (принос 4).

6. Мнение за публикациите по темата на дисертацията.

По темата на дисертацията инж. Тихомир Петров е представил една публикация в Journal of Chemical Technology and Metallurgy, която е цитирана вече един път от чуждестранни автори.

Дисертантът е съавтор и на три научни съобщения в пълен текст, включени в материалите от международни конференции в Германия (2011 г.), Австрия (2012 г.) и Испания (2013 г.).

Освен в тези три научни форума, инж. Тихомир Петров е представил още общо осем постера: четири постера - от участието си в Научни сесии на ХТМУ (18.05.2011 г., 18.05.2012 г., 17.05.2013 г., 22.05.2014 г.), два постера от Конференция с международно участие, посветена на 60 години от създаването на ХТМУ (4-5 юни 2013 г.) и два постера от Конференции Nanoscience and Nanotechnology (22-23.11.2012 г. – ТУ, София и 21-23.11.2013 г., БАН и ТУ, София). Докторантът е първи автор в публикацията, в два от докладите в пълен текст и във всички постерни съобщения. Това е указание за неговия съществен личен принос при провеждане на експериментите, дискусиите върху резултатите от изследванията и написването на научните съобщения.

7. Критични бележки и коментари.

Дисертацията на инж. Т. Петров остави у мен много добро впечатление като съчетание от поставени цели, подходи при реализирането им, оформянето на резултатите, дискутирането им и направените изводи.

Забележките, които представям, се отнасят основно до начина на оформяне на резултатите и не нарушават цялостната ми положителна оценка за проведените изследвания:

- В дисертацията свойствата на AlN прах са описани няколкократно по еднакъв начин (стр. 8, 16 и 19). Описани са подробно и три метода за получаване на AlN прахове (директно нитриране, чрез карботермична редукция и високочестотен плазмен метод). Считам, че това не е било необходимо, тъй като докторантът не е имал за цел и не е участвал в получаване на такива прахове, а само при тяхното физикохимично, фазово, микроструктурно и структурно характеризирание. Освен това би било коректно да се представи повече информация за синтеза на AlN прах в ХТМУ: в коя катедра и от кой научен колектив е бил проведен.

- Навсякъде в текста на Литературния обзор, под всички фигури, би трябвало да се цитират източниците, от които е взаймствана съответната фигура.

- Литературни източници 78, 102, 103, 104, 105, 106 и 107 изобщо не са цитирани в текста.

Към дисертанта имам следните въпроси:

- Какво е наложило използването на SAED при изследване на Co наночастици и каква допълнителна информация е получена с помощта на тази аналитична техника (фиг. 15)?
- Как се обяснява разликата в точността, с която е определена плътността на обработени при различни температури нанокomпозити, получени на базата на Co наночастици и AlN микрочастици (Таблицы 6, 7 и 8)?

8. Лични впечатления за дисертанта.

Не познавам лично инж. Тихомир Петров. Първите ми впечатления от него са от предзащитата на дисертацията му, на която той се представи много добре. По време на докторантурата си, освен научно-изследователски умения, той е натрупал педагогически опит като асистент в катедра „Металургия на цветните метали и полупроводникови технологии“. Изработването на дисертацията несъмнено ще има положително влияние върху професионалното му развитие.

9. Общо заключение.

Давам висока оценка на дисертацията на ас. инж. Тихомир Иванов Петров на тема „Синтез и свойства на микро- и наноразмерни прахове за електрониката“ с научен ръководител проф. д-р инж. Иваня Маркова. Задачата на докторантурата е решена успешно както в образователно, така и в научно отношение. Работата отговаря напълно на изискванията на Закона за развитие на Академичния състав в Република България (ЗРАСРБ), на Правилника за прилагането му, както и на Правилника на ХТМУ за придобиване на образователната и научна степен „доктор“.

Имайки предвид гореизложеното, предлагам на Научното жури да гласува за присъждане на ас. инж. Тихомир Иванов Петров на образователната и научна степен „доктор“ по Научна специалност 5.6. Материали и материалознание (Технология на полупроводниковите материали и електронните елементи).

07.09.2015 г.

София

Рецензент:

Е. Кашчиева

/доц. д-р Е. Кашчиева/