

РЕЗЮМЕ
НА
ОСНОВНИТЕ РЕЗУЛТАТИ И НАУЧНИТЕ ПРИНОСИ

от научноизследователската работа
на доц. д-р инж.Иваня Николова Маркова-Денева

Научноизследователската работа е в две основни направления в областта на *наноматериалознанието*:

I. Метални наноразмерни частици и техни композити за електрониката и микроелектрониката

Изследванията са свързани със синтез, охарактеризиране с физикохимични методи и инфрачервена спектроскопия на прахове от наноразмерни кобалтови, медни и никелови частици и техни композити с прах от алуминиев нитрид с микронен размер на зърната. Изследвано е поведението им при термообработване (синтероване), електрохимични изпитания в качеството им на електродни материали, прилагането на магнитно поле по време на синтеза, както и техните повърхностно-активни свойства (каталитични и адсорбционни).

По метода на мокрия синтез (химична редукция във водни разтвори на метални кристалохидратни и комплексни соли с $\text{NaBH}_4/\text{KBH}_4$) са получени метални сферични наноразмерни частици [1, 2, 4, 5, 19, 21, 22, 32, 33, 37]. Използвани са три вида реактори, осигуряващи различни хидродинамични условия на синтез. Синтезът е реализиран при стайна температурата и атмосферно налягане. Изследвано е прилагането на магнитно поле по време на синтеза. С помощта на мезопорести керамични носители чрез “template” техника са получени хибридни нишковидни наноразмерни частици – наножици [1, 21, 22, 41].

С инфрачервена спектроскопия в средната област на спектъра ($4000 - 400 \text{ cm}^{-1}$) са изследвани следните обекти:

- монометални (Co, Cu, Ni), двуметални (Co-Mg, Co-Li, Co-Sm, Li-Fe) и триметални (Fe-Co-Cr) наноразмерни частици със сферична форма, получени по метода на борхидридната редукция във воден разтвор на метални

кристалохидратни или комплексни соли при стайна температура и атмосферно налягане [1, 7, 12-14, 17, 18, 23-26, 28-30, 34-39];

- хибридни с нишковидна форма наноразмерни частици тип керамично ядро/метална (Ni, Co) обвивка (наножици), получени при стайна температура и атмосферно налягане по метода на борхидридната редукция във воден разтвор на метални кристалохидратни соли с помощта на носители - мезопорести керамични материали като SiO_2 и молекулярни сита тип MCM-41 (SiMCM, AlMCM) [1, 34, 36];

- алуминиев нитрид (AlN) под формата на прах с микронен размер на зърната като нов технологичен материал за електрониката, микроелектрониката и изчислителната техника [1, 8, 39, 40];

- газопоглтителни (гетери) на вредни емисии за вакуумната техника и микроелектрониката. Изготвени са чрез пресоване и синтероване на нанокomпозитни материали, при които за пръв път е използван прах от алуминиев нитрид с микронен размер на зърната в качеството на инертен пълнител и активна метална матрица на базата на синтезирани по метода на борхидридната редукция кобалтови наноразмерни частици [1, 9-11, 39];

- катализатори за химични реакции на базата на никелови сферични и нишковидни наноразмерни частици [1];

- електроди (анооди) на базата на кобалтови наноразмерни частици и техни нанокomпозити с прах от алуминиев с микронен размер на зърната за електрохимични източници на ток (никелови батерии с електролит 6M KOH) [1, 16, 20, 32, 38].

Получени са следните **резултати, които са принос** за материалознанието в електрониката и наноматериалознанието:

1. Изследвано е повърхностното състояние на синтезираните наноразмерни обекти.

2. Проследени са процесите, протичащи на граничната повърхност твърда фаза/твърда фаза (наноразмерни частици/носител), твърда фаза/течна фаза

(наноразмерни частици/реакционен разтвор) и твърда фаза/газова фаза (наноразмерни частици/околна среда).

3. При изследваните прахове от кобалтови наноразмерни частици е доказан ефектът на свиване, характерен за наноразмерните материали. Потвърдено е намаляване на обема на елементарната клетка. То се проявява като отместване към по-високи честоти на честотата на валентните трептения (антисиметрични и симетрични) на химичните връзки във формираните на повърхността на частиците атомни групи.

4. В резултат на изследванията на повърхностното състояние на наноразмерните частици е доказано :

- създаване на нови химични връзки: В-О връзки в BO_2 , BO_3 , BO_4 групи и В-Н връзки в BH_2 и BH_3 групи, разположени по повърхността на наноразмерните частици, синтезирани чрез борхидридна редукция във водни разтвори на метални кристалохидратни соли;

- наличие на N-H връзки в $-\text{NH}_2$ и $=\text{NH}$ групи и на C-N връзки в $-\text{CN}$ групи по повърхността на синтезираните наноразмерни частици, когато при синтеза са използвани комплексни етилендиаминови соли;

- наличие на Si-O връзки при хибридните наноразмерни частици, синтезирани в присъствие на мезопорест керамичен носител;

- наличие на Al-N връзки и създаване на Al-O връзки в тетраедри AlO_4 и октаедри AlO_6 в случай на нанокomпозити за газопогълщащи материали от кобалтови наноразмерни частици и прах от алуминиев нитрид;

- наличие на абсорбционни ивици, характеристични за трептения на връзката O - H в OH групи и адсорбирани молекули вода на повърхността на наноразмерните частици;

- отсъствие на абсорбционни ивици, характеристични за трептения на O-H връзки в OH групи и адсорбирани молекули вода в наноразмерните частици при прилагане на магнитно поле по време на синтеза им.

Различният вид на инфрачервените спектри на наноматериалите, синтезирани при различни хидродинамични и технологични условия (тип реактор,

използвани изходни соли, рН на разтвора, вид носител, начин на внасяне на носителя към реакционния разтвор, прилагане на магнитно поле по време на синтеза) показва, че този метод е подходящ за изследвания на наноматериали. Може да се изследват протичащите процеси (адсорбция, окисление, редукция) и формирането на атомни групи на наноразмерната повърхност.

Проведените спектроскопски изследвания потвърждават възпроизводимостта на метода на борхидридната редукция при синтез на сферични и нишковидни по форма наноразмерни структури.

Получените експериментални резултати за характеристичните трептения на химичните връзки във формираните на повърхността на наноматериалите атомни групи допълват литературните данни за характеристичните честоти, при които се появяват ивици на поглъщане, отнасящи се за различни типове трептения (симетрични и антисиметрични валентни, деформационни) на химични връзки в атомните групи по повърхността на наноразмерните частици.

Получените при научните изследвания резултати имат **приложен принос** в редица области:

1. Нанокomпозитни материали за газопоглъщатели за микроелектрониката: създадена е технология за получаване на нанокomпозитни материали за газопоглъщатели (гетери) с различни състави на базата на кобалтови прахове от наноразмерни частици и прах от алуминиев нитрид []. Тези материали могат да се използват като газопоглъщащи материали на вредни емисии в микроелектрониката и вакуумната техника. Създадениите образци се характеризират с голяма адсорбционна повърхност и порестост.

Получените от изследванията с инфрачервена спектроскопия резултати са полезни при избора на подходящ състав на нанокomпозитите и температура на термообработване за създаване на нови нанокomпозитни материали за газопоглъщатели на различни вредни емисии, включително и с цел опазване на околната среда.

2. Нанокмползитни материали за електроди за електрохимични източници на ток: получени са нанокмползитни материали на базата на Со и Со-Mg, Со-Li и Со-Sm наноразмерни частици за електроди по технологията, разработена за газопоглътителите [50].

Проведените изследвания с инфрачервена спектроскопия на електроди, изготвени от тези нанокмползитни материали, преди и след електрохимични изпитания в електролит 6М КОН потвърждават механизма на протичащите електрохимични окислително - редукционни реакции с участието на водородни H^+ катиони и хидроксидни OH^- аниони върху повърхността на електродите, както и зависимостта на електрохимичното поведение на композитните наноматериали от състава и условията на изготвяне на електродите.

II. Нанокмползитни материали с матрица от порьозен силиций за оптоелектрониката

Проведени са изследвания на нанокмползитни материали на базата на порьозен силиций с наноразмерни пори като неорганична матрица, запълнени по електрохимичен и високотемпературен метод с оптично активни органични полимери [50]:

- определени са оптималните условия за получаване на порьозна монокристална силициева матрица от р- и n-тип на проводимост с хомогенно разпределени в дълбочина пори чрез електрохимично ецване на повърхността, както и оптималните условия за подобряване на омокряемостта на порите по химичен начин, гарантиращо присаждане на различни функционални групи тип силани.

- създадените порьозни силициеви матрици с наноразмерни пори са охарактеризирани с инфрачервена спектроскопия, Раманова спектроскопия, сканираща електронна микроскопия (СЕМ), микросондов анализ (EDX), рентгенова фотоелектронна спектроскопия (XPS), BET – метод; измерени са параметрите молекулна ориентация и показател на пречупване.

Получените при тези изследвания *резултати* имат следните **приноси**:

1. Монокристалната силициева матрица тип p-Si/B и n-Si/P с наноразмерни пори, равномерни по диаметър и хомогенно подредени в дълбочина, се характеризира с механична издръжливост и стабилност на повърхността и в дълбочината на порьозния слой. Дебелината на порьозния слой е в граници от 40 до 100 μm при дебелина на силициевата подложката 500 μm . Диаметърът на порите е от 10 до 50 nm.

2. Формираната морфология на порьозния слой, характеризираща се с колонна структура на порите, и достигнатата голяма специфична повърхност са благоприятни за запълване на порите с оптично активния полимер поли 3-тиофен (достигнато е запълване на порите до 75 %).

3. Инфрачервените спектри на порьозната силициева матрица доказват създаването на Si-H връзки, определящи *хидрофобен характер* на порьозната силициева матрица; Si-O връзки, създадени в резултат на окисление на нейната повърхност при контакт с въздуха, и Si-OH връзки, характеризиращи *хидрофилен характер* на порьозния слой.

4. Чрез запълване на порите на силициевата матрица с поли3-тиофен и негови комплекси са създадени нов тип нанокомпозити за оптоелектрониката, които проявяват нелинейни оптични свойства. Измереният показател на пречупване ($n = 1,23 - 2$) гарантира осъществяване на ултрабързи процеси на предаване, усилване и преобразуване на оптични сигнали в електрични и обратно за нуждите на телекомуникацията.