

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИНСТИТУТ ПО ОПТИЧЕСКИ МАТЕРИАЛИ И ТЕХНОЛОГИИ

„Акад. Йордан Малиновски”

Емил Димитров Крумов

**ТЪНКИ ОКСИДНИ КЕРАМИЧНИ СЛОЕВЕ - МИКРОСТРУКТУРА,
СВОЙСТВА, ЛАЗЕРНА МОДИФИКАЦИЯ И ВЪЗМОЖНОСТИ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертационен труд, представен за присъждане на образователната и научна степен
“Доктор”

Професионално направление 4.2 “Химически науки”
Специалност “Физикохимия”
Код 01.05.05

Научни консултанти:

- 1. доц. д-р Кирилка Щърбова**
- 2. доц. д-р Николай Щърбов**

Научно жури:

1. доц. д-р Юлита Дикова – ИОМТ, БАН
2. доц. д-р Николай Щърбов – ИОМТ, БАН
3. проф. дн Славчо Раковски – ИК, БАН
4. проф. д-р Бранимир Банов – ИЕЕС, БАН
5. доц. д-р Красимир Темелков – ИФТТ, БАН

София, 2012 г.

Дисертационният труд е написан на 108 печатни страници и съдържа 51 фигури и 2 таблици. Цитирани са 113 литературни източника.

Дисертационният труд е обсъден на редовно заседание на Колоквиума на Институт по оптически материали и технологии „Акад. Йордан Малиновски” състояло се на 18. 07. 2012 г. , на което е взето решение за откриване на процедура по защита.

Защитата на дисертационният труд ще се проведе на 12.11.2012 г. от 10 часа в залата на Институт по оптически материали и технологии на заседание на Научното жури.

Материалите по защитата са на разположение на интересуващите се в библиотеката на ИОМТ – БАН (ул. Акад. Георги Бончев, блок 109).

1. УВОД

Бурното развитие на нанотехнологиите, през последните десетилетия, направи възможно получаването на ново поколение материали с размерност в субмикронната и нанометричната област. Като правило, под формата на наночастици, нанотръбички, влакна и тънки слоеве новите материали проявяват свойства, които се различават от тези на обемните материали. Това разкрива нови възможности за развитие на съвременната наука и за разрешаване на някои непосилни до този момент задачи в техниката. Важен клас нови функционални материали в съвременната техника са тънкослойните керамики. Това се дължи на свойствата, които те притежават – отлични якостни качества, висока износоустойчивост, химическа инертност, стабилност при висока температура и др. Предпоставка за тяхното широко приложение са и множеството разработени физични и химични методи за получаването им. В зависимост от метода и условията на отлагане, керамичните тънки слоеве имат различна структура, а следователно и различни свойства [1-5]. Това богатство, обаче, се оказва недостатъчно, за да бъдат посрещнати новите предизвикателства в областта на техниката и технологиите. Поради това не малка част от усилията на изследователите са съсредоточени върху подобряване свойствата на наноразмерните материали по отношение на конкретно приложение. В литературата са описани различни подходи за допълнителна модификация на керамични слоеве. Към тях се отнасят вграждането на наночастици от метали или редкоземни елементи в обема им [6] или дотиране с подходящи оксиди [7]. Прилагането на различни физични въздействия също се използва често за предизвикване на промяна в структурата и свойствата на тънки слоеве. Класически пример за това е термичното третиране, чрез което се цели промяна във фазовия състав, подобряване степента на кристалност и/или просто релаксация на механични напрежения в различни по химичен състав слоеве [8]. Обикновено нагриването на образците се провежда в конвенционални пещи, но може да се осъществи и посредством различни енергетични лъчения. Едно от

тях е лазерно генерираната светлина. Доказано е, че облъчването с ексимерно лазерно лъчение на синтерован Al_2O_3 води до промени в повърхностната морфология, стимулиране на фазови преходи и еволюция на различни кристални фази, а също и активация на повърхността на материала по отношение на отлагане на метали в химически бани [9, 10]. Подобни ефекти са наблюдавани и при вакуумно отложени слоеве от ZrO_2 след лазерна експонация [11]. Възможността за безтоково химическо метализиране на труднотопими материали след лазерно-индуцирана активация на повърхностна им може да бъде приложена за дизайн на тънкослойни хетерогенни катализатори или за бързо изготвяне на тестови прототипи на проводящи микросхеми [12-13]. Имайки предвид казаното до тук, настоящият дисертационен труд си поставя следната цел и задачи:

Цел и задачи

Основната цел на дисертационния труд е да се използват възможностите на импулсното лазерно лъчение за ефективна модификация на тънки керамични слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 и на тази основа да се разработи нов подход за тяхното функционализиране с потенциални приложения в микроелектрониката, сензорната техника и хетерогенния катализ.

За постигане на поставената цел е необходимо да се изпълнят следните задачи:

Да се изследва влиянието на промяната на ъгъла на падане на парите върху морфологията на растеж и основните физични свойства на слоеве от Al_2O_3 .

Да се изследва физико-химичната природа на термоиндуцираните ефекти, настъпващи при взаимодействие на ексимерно лазерно лъчение с тънки керамични слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 .

Да се проучат възможностите на ексимерно лазерно лъчение за ефективна лазерна модификация и активиране повърхността на тънки слоеве от високотопими Al, Zr и Ce-оксидни материали по отношение на отлагане на метали в безтокови химически бани.

Да се изследват възможностите за адитивно фотохимично микроструктуриране на двуслойни метал/керамични системи за получаване на проводящи микрошини и електросъпротивителни микро-нагреватели върху тънки слоеве от Al_2O_3 и ZrO_2 .

3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛНА ЧАСТ

3.1. Изготвяне на образците

За постигане на поставената в настоящата дисертация цел бяха изготвени слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 чрез физичен и химичен метод на отлагане. Използвани бяха два вида подложки - Ca-Na силикатно стъкло и пластини от неръждаема стомана с известен състав. Стъклените подложки бяха винаги свежо почистени по специално разработена в ИОМТ технология. Металните подложки бяха обезмаслявани, а част от тях бяха подлагани на допълнителни последователни процедури на химическо награвяване, измиване с дестилирана вода и сушене в безпрашни условия. Химическото награвяване на повърхността на неръждаемата стомана се извършваше във високотемпературна ецваща баня.

3.1.1. Физично парно отлагане на образци

Слоеви от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2

Част от изследваните тънкослойни керамични образци бяха получавани посредством електронно-лъчево изпарение в условията на висок безмаслен вакуум. За тази цел беше използвана полупроизводствена вакуумна инсталация Varian R&D, снабдена с криопомпа, чрез която може да се постигне остатъчно

налягане в реципиента от порядъка на 10^{-5} Па. Работното налягане по време на изготвянето на образците беше в диапазона $10^{-3} \div 10^{-4}$ Па. За изпарение бяха използвани мишени от Al_2O_3 , ZrO_2 или CeO_2 под формата на таблетки. Те бяха изготвяни посредством пресоване на прахове от търговски продукти на Fluka с чистота ,съответно 99,9% pro analysis, 99,9% и 96% purum при нормални атмосферни условия. Посредством облъчване със сноп от ускорени електрони, генерирани от електронна пушка с мощност 10 кВат, мишената от съответния материал беше стапяна и по този начин се формираше газовият поток. За да бъде избегнато термичното разлагане на материала, оксидните слоеве бяха изготвяни при ниски скорости на отлагане в интервала $0,05 \div 0,3$ нм/сек. Тези условия на кондензация бяха реализирани чрез използването на нискоинтензивни и силно дефокусирани електронни потоци. По такъв начин бяха създавани благоприятни условия за емисия на използваната за кондензация газова фаза от повърхностната област на мишената и получаването на слоеве с елементарен състав, близък до стехиометричния.

Някои образци бяха получавани при различни ъгли на падане на потока на парите спрямо нормалата към подложката, а именно 0° (нормално падане), 40° , 60° , 70° и 80° . Образци от целия набор ъгли бяха получавани в един и същ вакуумен цикъл със средна дебелина до около 2000 нм. Те бяха използвани за изследване на зависимостта на структурата и свойствата на слоевете от наклона на подложката спрямо потока на парите.

Тънки слоеве от Bi, Sb и Ag

При изпълнението на предвидените задачи бяха използвани и тънки слоеве от бисмут, антимон и сребро с наноразмерни дебелини в интервала от 8 до 200 нм. Те бяха отлагани в условията на висок вакуум от порядъка на 10^{-3} Па чрез термично изпарение в полуавтоматична програмируема вакуумна инсталация тип ПАПИ. Възпроизводимото изпарение на тези метали се осъществяваше посредством ефузионни тигли, а прецизният контрол на

скоростта на газовия поток се извършваше с помощта на кварцов осцилатор.

3.1.2. Химическо отлагане на образци от Al_2O_3 и ZrO_2

За изготвяне на изходните золни разтвори бяха използвани алуминиеви и циркониеви органични соли - алуминиев изопропоксид и циркониев изопропоксид. Тези прекурсори бяха подложени на пълна хидролизация в среда от изопропилов алкохол. Тъй като алуминиевият изопропоксид е твърдо вещество и притежава ограничена разтворимост в алкохоли, ние използвахме наситен разтвор на този прекурсор. Затова като последен етап на подготовката зола беше филтруван. Концентрацията на Zr^{+4} прекурсор в изходния разтвор беше 6%. Експериментално беше установено, че при такава концентрация в слоевете от ZrO_2 не се образуват пукнатини в следствие от натрупани вътрешни напрежения. При изготвяне на разтворите бяха използвани азотна киселина (HNO_3) и ацетил ацетон, които осигуриха стабилност на зола в продължение на един месец.

Слоеви от Al_2O_3 и ZrO_2 бяха изготвени посредством центрофужно нанасяне на вече готовите золни разтвори върху стъклени подложки и пластини от неръждаема стомана при ъглова скорост 3000 об/мин и време на въртене 30 сек. Образци с дебелина в интервала 400 – 1000 нм бяха получени чрез многократно нанасяне на единични слоеве. След всяко нанасяне слоевете са нагрявани неизотермично в пещ до 350°C , с цел калциниране за получаване на желаня керамичен материал.

Вакуумно-отложените и зол-гел керамични слоеве бяха използвани за изучаване на възможностите за контролирана лазерна модификация и активиране на тяхната повърхност по отношение на химическо отлагане на метали.

3.2. Обработка на тънките керамични образци

3.2.1. Лазерна модификация

Електронно-лъчево изпарени и зол-гел слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 бяха облъчени с УВ светлинни импулси, генерирани от ArF^* и KrF^* ексимерни лазери с дължина на вълната съответно 193 нм и 248 нм. Експонациите бяха провеждани при нормални атмосферни условия, както с единични, така и със серия от последователни импулси с продължителност 20 нсек и различна честота на повторение. Лазерната модификация беше провеждана с плътности на енергията (E_d) в интервала $0,04 \div 1,7 \text{ Дж/см}^2$ и винаги беше поддържана под прага на аблация за съответния керамичен материал. Равномерно разпределение на интензитета на лазерното лъчение върху облъчваната повърхност на образеца беше осигурявано посредством оптичен хомогенизатор, подходящ за УВ диапазон от дължини на вълните. Цялостната оптимизация на оптичната система даваше възможност за получаване на лазерни петна с квадратни контури, както и за изменение на техните размери посредством промяна на фокусното разстояние на изходната леща на хомогенизатора.

3.2.2. Отлагане на метали в химически бани

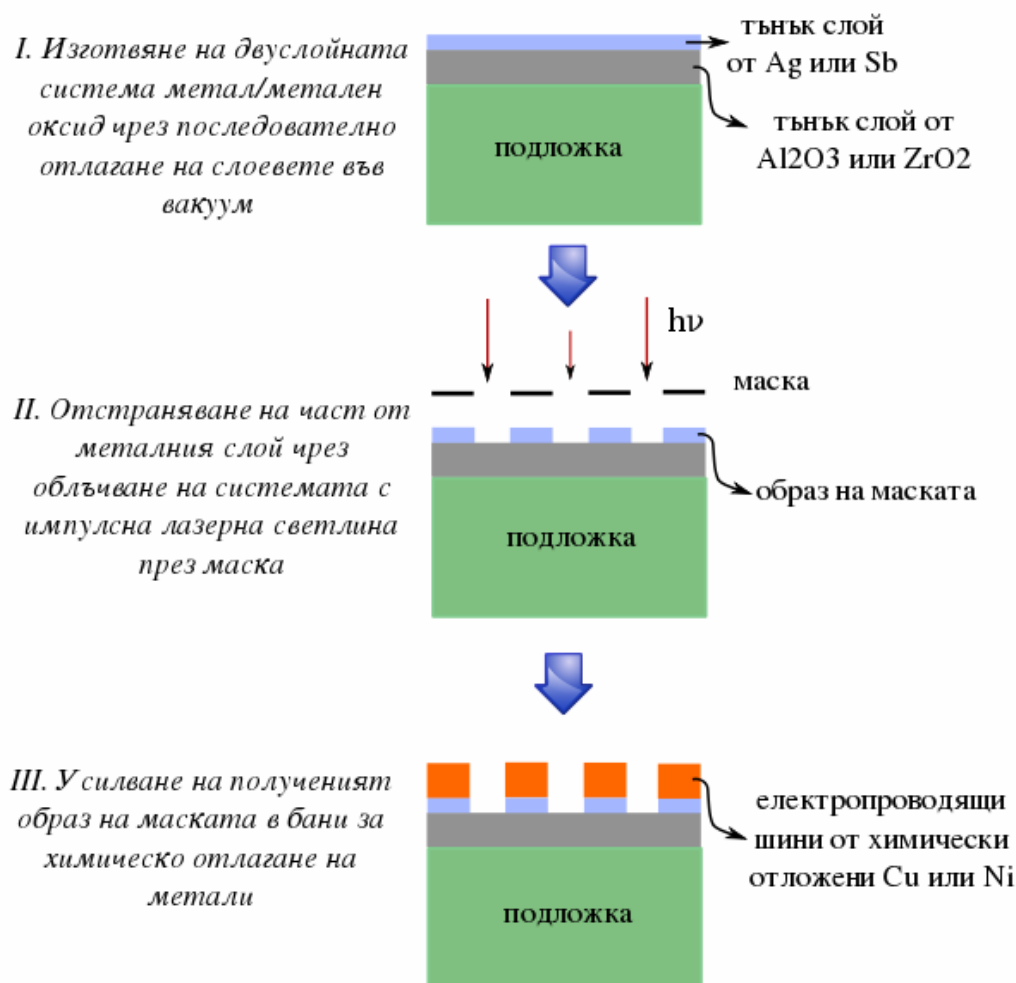
Изследвана беше активността, както на свежо отложените, така и на лазерно-модифицираните тънки керамични слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 по отношение на химично отлагане на метали в безтокови бани. Използвани бяха търговски продукти на фирмата „Mac Dermit“ за отлагане на химическа мед (Cu) или никел (Ni). Използваната медна баня е двукомпонентна с $\text{pH} = 12,6$ и е активна в температурния интервал $26 \div 32^\circ\text{C}$, а никеловата - еднокомпонентна с $\text{pH} = 5,0$ и работна температура в интервала от 84°C до 92°C . Продължителността на обработката на неекспонираните и лазерно модифицираните керамични слоеве в тези бани беше определяна емпирично, така че да могат да се проследят началните етапи на метализиране.

3.2.3. Лазерно микроструктуриране

Опитът ни върху лазерната модификация на изследваните керамични слоеве и последващото химично отлагане на метали върху тях ни послужи като основа за разработката на метод за микроструктуриране на труднотопими тънкослойни материали за целите на микроелектрониката и сензорната техника.

Методът се основава на двуслойни метал/метален оксид системи. Керамичният слой от системата беше получен чрез електронно-лъчево изпарение на Al_2O_3 или ZrO_2 върху стъклена подложка при нормално падане на потока на парите. Върху свободната му повърхност беше отложен метален слой от Sb или Ag чрез термично изпарение. Керамичните и металните слоеве бяха получавани в отделни вакуумни цикли. За целите на експеримента металните слоеве и от двата елемента бяха с дебелини 8, 10 и 12 нм. Така получените структури бяха облъчвани през подходяща метална маска с помощта на ArF^* ($\lambda=193$ нм, $\tau=20$ нсек) лазер. С оглед на технологичната приложимост на метода беше използван също и Nd:YAG ($\lambda=1064$ нм, $\tau=200$ мксек). Проведени бяха експонации, както с единични, така и със серия от импулси от двата вида лазери. Използваните енергии на лъчението бяха такива, че абсорбираната светлина да е достатъчна за изпарение на тънкия метален слой в отворите на маската. По такъв начин върху керамичния слой беше получен позитивен образ на използвания шаблон. След лазерната обработка, образците бяха третираны в химически бани за отлагане на мед или никел. Слойт от антимон или сребро в неекспонираната част от двуслойната структура представляваше съвкупност от активни центрове за банята. Поради това тя стартира отлагането на метал именно върху него и формираше електроди с висока електропроводимост, които следват конфигурацията на използваната за експонация маска. Последователните етапи на предложения от нас метод за микроструктуриране са илюстрирани на фигура 1. За да изпитаме възможностите му по отношение остротата на ръба на проводящите шини, като керамичен слой в двуслойната система беше използван и Al_2O_3 с груба повърхност, получен чрез анодизиране

на алуминиева пластинка.



Фигура 1. Основни етапи на метод за микроструктуриране на двуслойни метал/метален оксид системи

3.3. Охарактеризиране на образците

При изследване на образците беше прилаган комплексен подход, позволяващ тяхното пълно охарактеризиране с наличните техники за формиране на изображение и анализ.

3.3.1. Аналитични методи за определяне на структурата и фазовия състав на изследваните слоеве

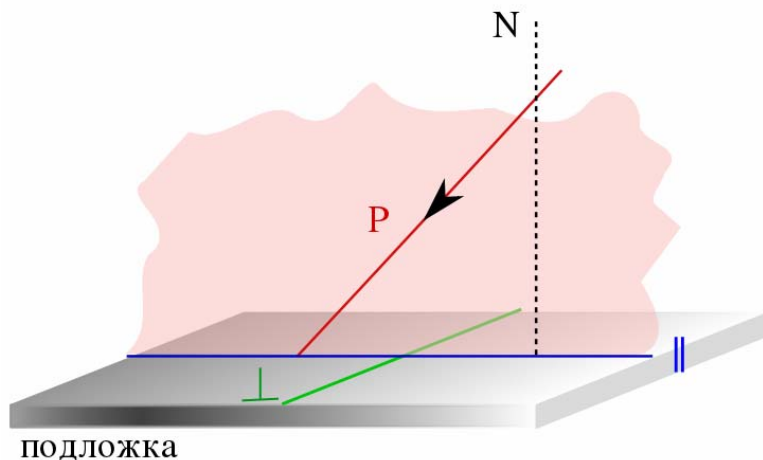
Контролът на дебелините на образците преди и след лазерна

модификация се осъществяваше с профилометър Talystep. Повърхностната морфологията, както и морфологията на растеж на слоевете, беше изследвана в сканиращ електронен микроскоп SEM Philips 515E в режим на вторично емитирани електрони (SEI). За фазова идентификация на образците беше използван рентгенов дифракционен анализ (XRD) в режим на записване на дифрактограмите, както под голям, така и под малък ъгъл (WAXRD и LAXRD). Като допълнителна методика за структурни и фазови изследвания беше приложена трансмисионна електронна микроскопия, в съчетание с електронна дифракция. С помощта на рентгенов микроанализ (SEM Philips 515M) в режим на картографиране по елементи беше проследен химичният състав на керамични слоеве преди лазерната модификация, след нея и след обработка в химическите бани. Допълнително бяха направени опити за определяне на специфична повърхност преди и след лазерна експонация на образците, прилагайки адаптиран за тънки слоеве BET метод [15].

3.3.2. Методи за определяне на физичните характеристики на слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2

Микротвърдостта (Mh) на слоевете беше определена посредством призма на Кнуп. За тази цел беше прилаган подход, при който се променяше натоварването на призмата, като се запазваше постоянна дълбочината на проникването ѝ в образеца. Измерванията на микротвърдостта по Кнуп, бяха провеждани като големият диагонал на призмата беше поставяна в две взаимно перпендикулярни направления. Едното от тях беше успоредно на проекцията на направлението на потока на парите върху повърхността на подложката, както е показано на фигура 2. По този начин беше проверено наличието на анизотропия в механичните свойства на изследваните образци, отложени под различен ъгъл спрямо потока на парите. За изчисляване на Mh беше използвана средната стойност от 10 измервания на отпечатъка на големия диагонал на призмата върху слоя. Получените резултати за микротвърдостта в успоредно и

перпендикулярно направление на дефинираната по-горе проекция на потока на парите са означени в текста, съответно с $Mh_{\parallel}$ и $Mh_{\perp}$.



Фигура 2. Направления, в които са определяни някои физични характеристики на изследваните керамични слоеве. P е направлението на падане на парите, N – нормалата към подложката

Оптическото охарактеризиране на слоевете беше осъществено посредством снемане на спектрите на пропускане и отражение с помощта на UV-VIS-NIR спектрофотометър (Cary 05E) в спектралния диапазон 250 – 800 нм. На основата на записаните спектри, използвайки метода на Swanepoel [16] беше определен коефициентът на пречупване на слоевете. Беше проведено също и изследване за оптическа анизотропия на слоевете в зависимост от геометрията на тяхното получаване. Използвани бяха записи на спектрите на пропускане с линейно поляризирана светлина, чийто електричен вектор трепти успоредно или перпендикулярно на вече дефинираното по-горе направление. Определените от тези спектри коефициенти на пречупване са означени в текста съответно с $n_{\parallel}$ и $n_{\perp}$.

Анизотропията в оптическите свойства на вакуумно отложените образци от Al_2O_3 беше изследвана и чрез допълнителен оптичен метод. Използвано беше линейно поляризирано лазерно лъчение с дължина на вълна 633 нм (He-Ne

лазер). Образецът беше поставен между два поляризатора, кръстосани под ъгъл от 90 градуса, а лазерния лъч падаше перпендикулярно на тях. Направлението на пропускане на първият поляризатор съвпада с направлението на трептене на електричния вектор на лазерния източник и сключваше ъгъл от 45 градуса с направленията от образца, в които стърсим анизотропия. Измервани бяха интензитетите на падащия и преминалия през цялата оптична система сноп светлина. Разликата между индексите на пречупване в изследваните направления може да се изчисли по следната формула:

$$\Delta n = \{2\lambda \cdot \arcsin[I_1/(I_1 + I_2)]^{1/2}\} / (2\pi d), \quad (1)$$

където d е предварително измерената дебелината на изследвания слой, I_1 и I_2 са съответно интензитетите на падналата и преминала през образца светлина, а λ е дължината на вълната на използваното лазерно лъчение.

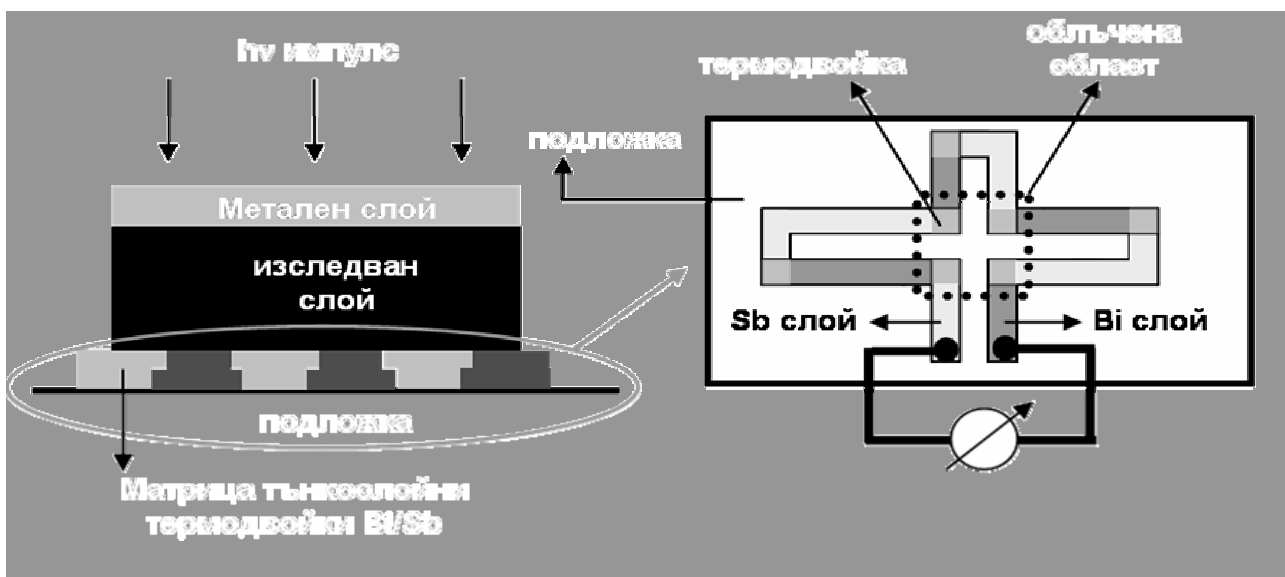
3.4. Метод за определяне термофизичните характеристики на тънки керамични слоеве с ниска електропроводност

За изследване на термофизичните свойства на тънки слоеве, и по-точно за определяне коефициента на термодифузия на тънкослойни материали с ниска електропроводност, ние използвахме методът на Кубичар. За тази цел ние трансформирахме оригиналната експериментална схема, като използвахме многослойна структура (фиг. 3). В нея изследваният слой се намираше между тънкослойни термодвойки и метален слой. Тънкият метален слой играеше ролята на топлинен източник, като поглъщаше енергията от къси единични лазерни импулси и я превръщаше в топлина. Генерираният топлинен импулс се разпространяваше през образца, като повишаваше температурата му. С помощта на тънкослойни термодвойки и записващ двулъчев осцилоскоп беше регистрирана промяната на температурата на другата повърхност на изследвания слой (фиг. 4). Като знаем дебелината на изследвания слой и

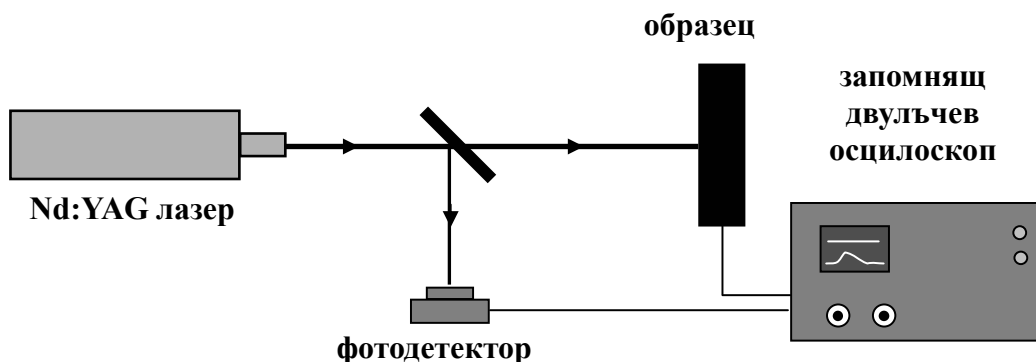
измерим времето от момента на генериране на топлинния импулс до достигане на максимална температура в областта на термодвойките, чрез израза

$$a = (h^2 / 2t_m) f_a, \quad (2)$$

където h е дебелината на изследвания материал, t_m е времето за достигане на максимална температура в областта на наблюдение, а f_a е корекционен фактор, можем да определим коефициента на термодифузия a на слоя.



Фигура 3. Схема на многослойна структура за определяне коефициента на термодифузия на тънки слоеве с ниска електропроводност



Фигура 4. Обща схема на експерименталната постановка

В експерименталната постановка моментът на генерация на топлинния импулс беше отчитан косвено чрез регистриране на лазерния импулс посредством фотодетектор. Тъй като поглъщането на светлина в твърдо тяло е бърз процес, то с достатъчно добро приближение може да се приеме, че моментите на генериране на светлинния и топлинния импулси съвпадат.

В нашите експерименти за източник на мощни светлинни импулси беше използван Nd:YAG лазер ($\lambda = 1064$ нм, $\tau = 12$ нсек), работещ в режим на Q-модулация. Преди да достигне до образеца, генерираният сноп светлина преминаваше през оптичен хомогенизатор, който формираше квадратно петно с площ от 25 мм^2 . Това е и облъчената повърхност от металния слой, която абсорбира лазерния импулс и го преобразува в топлина.

Като поглъщаща среда за инфрачервеното лъчение беше избран тънък слой от антимон (Sb). Този метал притежава относително висока температура на топене 630°C , което позволява да се провеждат експерименти в широк температурен интервал, без да се нарушава целостта на самия слой. Оптималната дебелина на тънкослойния топлинен източник се определя основно от две взаимно изключващи се изисквания към него – да притежава минимален топлинен капацитет и максимална абсорбция по отношение на използваното лазерно лъчение. Топлинният капацитет на избраният от нас Sb слой пряко зависи от неговата дебелина. Колкото по-тънък е топлинният източник, толкова по-нисък е топлинния му капацитет и следователно по-точно може да се определи коефициента на топлинна дифузия. От друга страна, антимоновия слой трябва да поглъща напълно лазерните импулси, за да не достигат те директно до тънкослойните термодвойки. Това би довело до получаване на нежелан сигнал от температурният датчик и компрометиране на експерименталните резултати. Имайки предвид това, ние определихме оптималната дебелина на слоя от Sb експериментално и тя е 200 нм.

Важен елемент от образците е температурният датчик. Много често в техниката за измерване на температура се използват термодвойки. Те

представяват два проводника от различни метали, които контактуват един с друг. В областта на контакт между двата метала се генерира термоелектродвижеща сила. Тя е толкова по-голяма, колкото използваните метали са по-отдалечени един от друг в реда на Зеебек. Двата крайни елемента в този ред са бисмут (Bi) и антимон (Sb). Като се има предвид и факта, че от двата метала лесно могат да бъдат получени тънки слоеве, то те изглежда са най-добрият избор за тази задача. Тънкослойните термодвойки са предпочитани температурни датчици в нашия експеримент, поради краткото време на реакция и малкият им топлинен капацитет, дължащи се на малките им размери. Разбира се, термодвойките, подобно на нашия топлинен източник, също имат определена оптимална дебелина и тя се определя от термоелектродвижеща сила. Установено е, че за системата Bi/Sb, дебелината, под която се наблюдава понижаване на ефективността им е 100 nm. Това е и общата дебелина на контактната област, с която избрахме да работим.

Силата на сигнала от термодвойките има пряко отношение към точността на метода. Колкото по-силен е температурният отговор на термодатчиците, толкова по-точно може да бъде измерен той. Допълнително мултиплициране на сигнала може да се постигне чрез матрица от последователно свързани термодвойки. На фигура 3 е показана предложената в експеримента конфигурация на серия от термодвойки. Те са получени чрез последователно отлагане на двата метала в отделни вакуумни цикли, като е използвана специално конструирана маска. В контактната област с площ от около $0,25 \text{ mm}^2$ антимоновият слой е над бисмутовия. Цялата система се състои от общо седем термодвойки, които са инвертирани една спрямо друга. Само еднополярните от тях, обаче, се намират в областта на лазерното облъчване. По този начин при отчитане на температурната промяна в образеца участват само сигнали от еднополярни термодвойки.

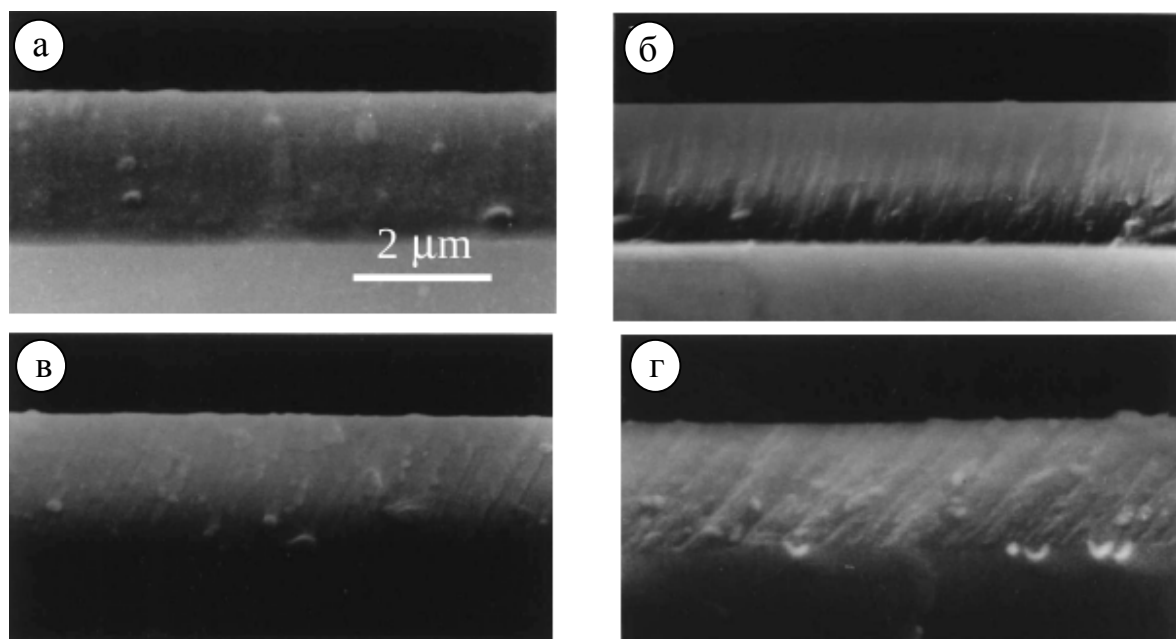
4. РЕЗУЛТАТИ И ДИСКУСИЯ

4.1. Микроструктура и основни физични свойства на тънки слоеве от Al_2O_3

Микроструктура на тънките слоеве играе определяща роля за свойствата, които те проявяват. Тя се определя както от метода, използван за получаването им, така и от условията на отлагане. При вакуумните методи към структуроопределящите фактори могат да се причислят скоростта на отлагане, съставът на остатъчната атмосфера в реципиента, видът и температурата на подложката. При химическите методи, освен подложката, влияние върху структурата на тънките слоеве оказват също съставът на използвания разтвор и условията на калциниране. В зависимост от тези условия могат да се получават както плътни слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 , така и слоеве с колонна морфология на растеж. Ще припомним, че при физично парно отлагане наклонът на колоните спрямо нормалата към подложката (β) на редица материали може да се контролира, променяйки ъгъла на падане на парите α . Предизвиканата по такъв начин промяна в структурата на слоевете е причина за съществени изменения, например, в оптичните им свойства. В настоящия дисертационен труд беше изследвана възможността за модифициране на структурата и свойствата на тънки слоеве от Al_2O_3 посредством вакуумна кондензация върху стъклени подложки, склучващи различни ъгли с потока на парите (вж. Раздел 3.1.1.). На фигура 5 (а) – (г) са представени сканиращи електронни микрофотографии на профили на растеж на слоеве от Al_2O_3 с дебелина 2 мкм, отложени при ъгли на падане на потока на парите α , съответно 0° , 40° , 60° и 70° . Както се вижда от фигурата, изследваните образци се характеризират с ясно изразена колонна структура. Колоните израстват през целия обем на слоевете и са в наноразмерната област. С нарастване на ъгъла на падане на парите се наблюдава увеличаване на наклона на колоните. Колкото по-голям е ъгъл α , толкова по-голям е и β . Нещо повече, изследваните слоеве удовлетворяват добре известното тангентно правило [17]:

$$\operatorname{tg}(\alpha)=2\operatorname{tg}(\beta) \quad (3)$$

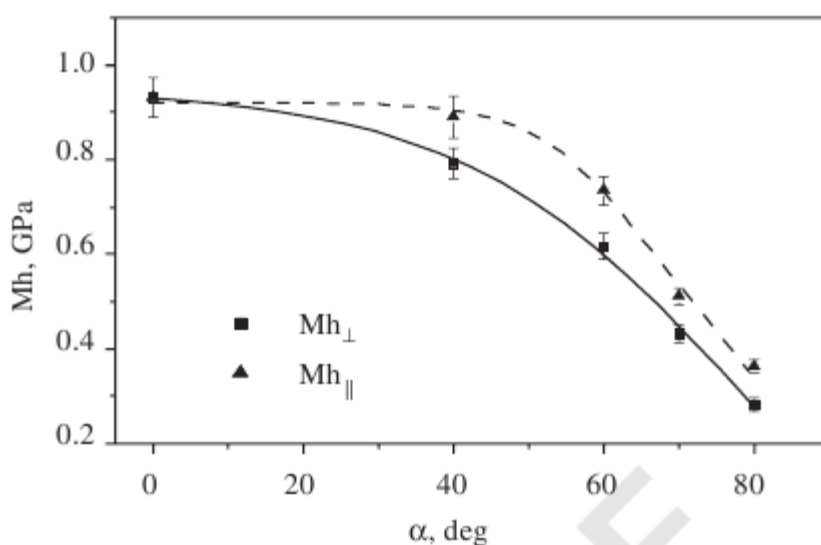
Аналогично на слоеве с друг химичен състав може да се очаква, че и при слоевете от Al_2O_3 ще се наблюдават разлики в основните им физични свойства в зависимост от ъгъла на отлагане α .



Фигура 5. Сканиращи електронни микрофотографии на аморфни тънки слоеве от Al_2O_3 , вакуумно отложени при ъгли на падане на парите спрямо нормалата към подложката: (а) 0° , (б) 40° , (в) 60° , (г) 70° .

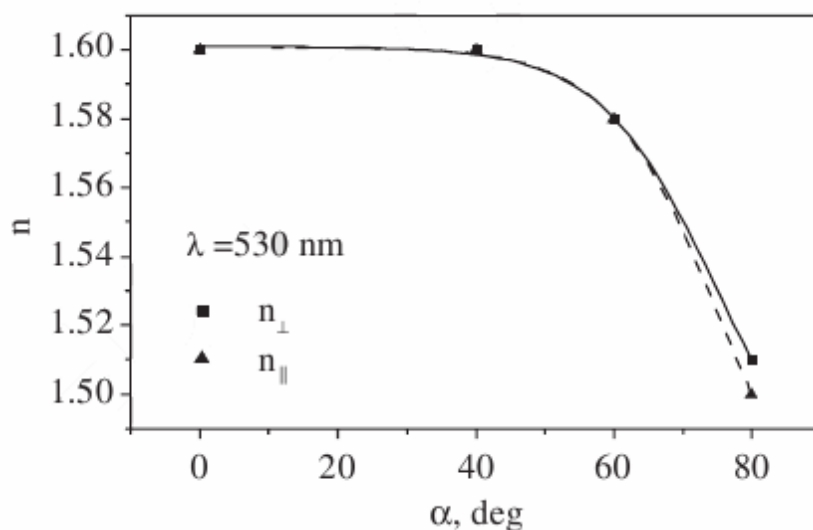
Първоначално бяха изследвани механичните свойства на слоевете. Фигура 6 показва хода на изменението на експериментално определената от нас микротвърдост по Кнуп на слоевете, в две взаимно перпендикулярни направления (вж. Глава 3 „Експериментална част“) в зависимост от наклона на подложките. От представената фигура се вижда, че образците, отложени при нормално падане на парите към подложката ($\alpha = 0^\circ$), се характеризират с най-висока микротвърдост и в двете направления. С увеличаване на α се наблюдава значително понижаване на M_h . Това поведение на микротвърдостта е

свидетелство за нарастващия свободен обем в слоевете и следователно за по-ниската плътност на материала с увеличаване наклона на отлагане. Освен това, от фигурата ясно се вижда, че стойностите на Mh в двете направления се различават, като тези на $Mh_{\parallel}$ винаги са по-високи от тези на $Mh_{\perp}$. Този резултат е доказателство за наличие на анизотропия в механичните свойства на слоевете от Al_2O_3 , отложени при $\alpha \geq 40^\circ$. Тя се изразява в по-голямата обемна плътност на тънкослойния материал в направление успоредно на потока на парите.



Фигура 6. Зависимост на микротвърдостта Mh от ъгъла на падане на парите α за тънък слой от Al_2O_3 с дебелина 1300 нм

Изследвани бяха и оптичните свойства на отложените под наклон спрямо парите образци, като бяха записани спектрите на пропускане. Тези спектри дадоха възможност да определим показателя на пречупване на всеки от слоевете на основата на регистрираните в тях интерференчни екстремуми. За тази цел беше приложена създадената в ИОМТ компютърна програма, която използва релациите на Swanepoel [16]. Фигура 7 представя зависимостта на показателя на пречупване в успоредно ($n_{\parallel}$) и перпендикулярно ($n_{\perp}$) направление на потока на падане от ъгъла α за фиксирана дължина на вълната $\lambda = 530$ нм.



Фигура 7. Зависимост на ефективния показател на пречупване (n) на тънък слой от Al_2O_3 с дебелина 1300 нм за $\lambda=530$ нм от ъгъла на падане на парите α .

Хода на графиката недвусмислено показва, че наблюдаваната структурна нехомогенност на Al_2O_3 слоеве, отложени при големи α , влияе силно върху стойността на коефициента на пречупване n и в двете изследвани направления. От фигурата ясно се вижда тенденцията за намаляване на n с увеличаване на α . Този резултат е в съгласие с получените данни за микротвърдостта по Кнуп и е още едно доказателство, че с увеличаване на наклона на падане на парите, свободният обем в слоевете расте и плътността им намалява. Графиката показват още, че изчислените стойности на показателя на пречупване на изследваните образци са в интервала 1,50 – 1,66. Сходни данни за n са получени и от други автори [18] при оптически измервания на вакуумно отложени слоеве от Al_2O_3 . Трябва да отбележим също, че тези стойности са по-ниски от показателя на пречупване за монокристален $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (корунд) [19]. Причина за разликата в n на обемен и тънкослоен Al_2O_3 може да се обясни с наличието на свободен обем в изследваните слоеве. От фигура 7 се вижда, че за отложените под ъгъл $\alpha = 80^\circ$ образци показателите на пречупване $n_{\parallel}$ и $n_{\perp}$ се различават. Това означава, че при тези условия на отлагане се получават слоеве с двойно лъчепречупване. Регистрираната разлика в n в двете направления, обаче, е от

порядъка на точността на използвания метод. Ето защо, за да проверим наличието на анизотропия в оптичните свойства приложихме друг метод с точност при определяне на Δn до третия знак след десетичната запетая. Както беше описано в експерименталната част, той се основава на измервания с линейно поляризирана монохроматична светлина. Резултатите от това изследване са показани в таблица 1.

таблица 1

α	0°	40°	60°	70°	80°
Δn	0,003	0,005	0,005	0,010	0,013

Както се вижда от таблицата, данните за Δn свидетелстват за наличието на двулъчепречупване в слоевете от Al_2O_3 , отложени при голям наклон на подложката спрямо потока на парите. Недостатък на метода, обаче е, че той не може да покаже в кое от двете изследвани направления показателят на пречупване е по-голям и в кое – по-малък. Идея за това все пак можем да получим от данни за $n_{\parallel}$ и $n_{\perp}$ от фигура 7.

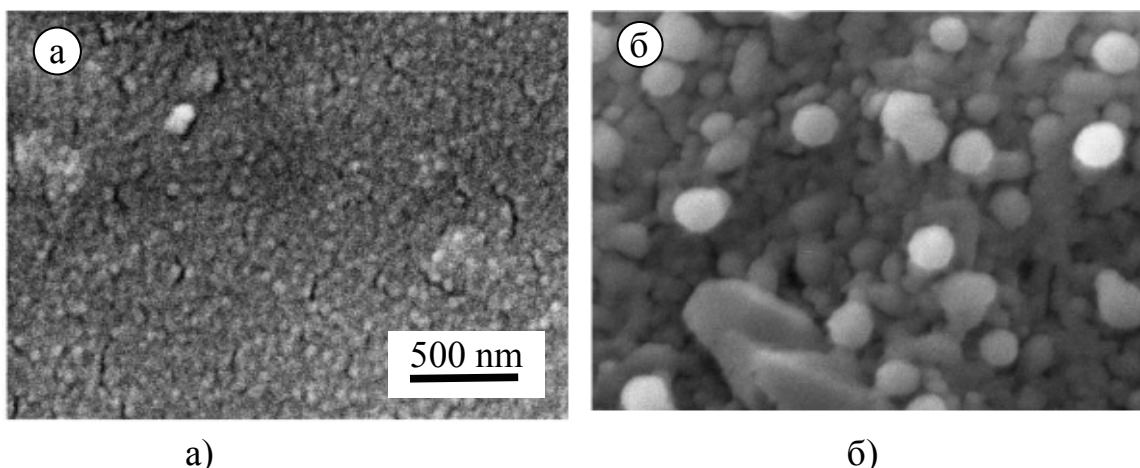
Използвайки образци от Al_2O_3 , отложен при различни ъгли на падане на потока на парите, беше изследвано и влиянието на структурата върху термофизичните свойства на тънки керамични слоеве. За целта беше приложен адаптираният от нас метод на Кубичар, описан в експерименталната част. Направените експерименти показаха, че времето за достигане на максимална температура в областта на наблюдение, за образец с дебелина 730 нм, отложен при нормално падане на парите е 1 мксек. От израз (2) за коефициента на термодифузия получаваме $2,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{сек}$. За слой с дебелина 540 нм, отложен под ъгъл $\alpha = 80^\circ$, $t_m = 2$ мксек. Изчислената стойност на коефициента на термодифузия е $0,7 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{сек}$. Тези резултати са доказателство, че образецът с по-голяма поръзност е с около четири пъти по-нисък коефициент на термодифузия. Следователно, аналогично на механичните и оптичните

свойства, структурата на тънките слоеве от алуминиев оксид е от определящо значение и за термофизичните им свойства. За да оценим надеждността на получените стойности за коефициента на термодифузия на изследваните образци, ние ги сравнихме с публикуваните в литературата данни. Термофизичните параметри на обемен алуминиев оксид са добре изследвани и поради това той често се използва като еталон в различни сравнителни методи за определяне на топлорповодност или топлинен капацитет на други материали. В литературата са публикувани стойности за коефициента на термодифузия при стайна температура на различни обемни образци от Al_2O_3 . Те се намират в интервала $0,05 - 0,08 \text{ cm}^2/\text{сек}$. Сравнявайки тези данни с получените от нас резултати се вижда, че тънкослойният Al_2O_3 има с два порядъка по-нисък коефициент на термодифузия. Тази разлика може да се дължи както на експериментална неточност, така и на специфичната микроструктура на тънките керамични слоеве. За да проверим това ние анализирахме влиянието на различни фактори върху получените от нас експериментални резултати като използвахме добре развития от Кубичар и сътрудници математичен апарат. В резултат от направената оценка беше установено, че най-голямо отклонение на получените стойности предизвикват несъвършенствата на използваните в експерименталната постановка топлинен източник и температурен датчик. Те се изразяват в това, че имат реални топлинни капацитети и че генерирания от източника топлинен импулс има крайна, не нулева продължителност. Проведеният теоретичен анализ въз основа на направените от авторите предварителни изчисления показва, че посочените несъвършенства на експерименталната схема водят до завишаване на стойности на α . Иначе казано, експерименталната неточност не е причина измерената стойност на коефициента на термодифузия на тънък слой от алуминиев оксид да е значително по-ниска от тази на обемен материал. Следователно, специфичната микроструктура е от определящо значение и за термофизичните свойства на тънкослойните материали.

От получените до тук резултати можем да обобщим, че вакуумно отложените слоеве от Al_2O_3 при посочените в експерименталната част условия израстват с колонна структура. В тази структура колоните са изградени от плътен материал и граничат с области, заети от материал с по-ниска плътност или свободни пространства. Драстичното понижаване на микротвърдостта, коефициента на пречупване и термодифузията с увеличаване ъгъла на падане на парите спрямо нормалата към подложката, свидетелства за повишаване на свободния обем в слоевете. Следователно, чрез промяна на наклона на подложката спрямо потока на парите може да се контролира съотношението плътен материал/свободен обем в слоевете. С други думи, можем да контролираме поръзността на изследваните керамични слоеве – характеристика, която е изключително важна за приложението им в сензорната техника и катализа.

4.2. Лазерна модификация на керамични слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2

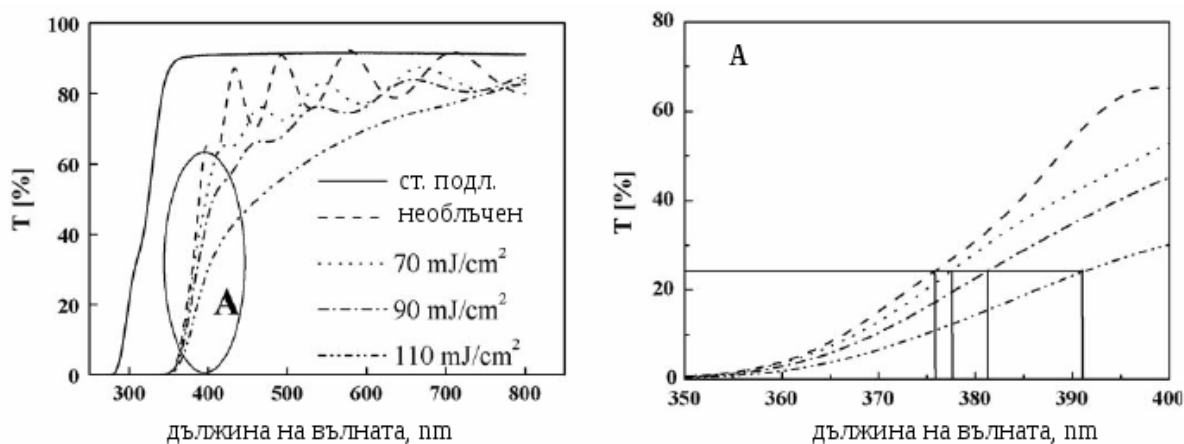
При провеждане на експериментите по лазерна модификация на изследваните керамични слоеве първоначално бяха определени параметрите на лазерните импулси, при които настъпват видими промени в образците. Установени бяха праговите стойности на плътността на лазерната енергия, при които се наблюдават първите оптически изменения в слоевете в резултат на абсорбция на лазерната светлина. Тези стойности бяха различни за трите материала. Съвсем очаквано праговата E_d беше най-ниска за слоевете от CeO_2 , тъй като той е с най-тясна забранена зона. Слоевете от ZrO_2 бяха следващите по „чувствителност“ към използваното лъчение. А в образците от алуминиевия оксид, промени се наблюдаваха при най-висок праг на плътност на лазерната енергия. В същата последователност се подреждат и енергиите, при които настъпва аблация на тънкослойните керамични материали.



Фигура 8. Сканиращи електронни микрофотогарфии на повърхностната морфология на вакуумно отложени върху неръждаема стомана слоеве от CeO_2 с дебелина 1 мкм, преди (а) и след (б) лазерно облъчване със 100 импулса, честота на повторение 10 Хц и плътност на енергията $E_d = 90 \text{ мДж/см}^2$.
Увеличение 40 000

Повърхностната морфология на тънки слоеве от изследваните оксиди, облъчени с различни енергии на ексимерното лазерно лъчение, но винаги под прага на аблация, беше наблюдавана в сканиращ електронен микроскоп. На фигура 8 са показани сканиращи електронни микрофотогарфии на повърхностната морфология на вакуумно отложени върху неръждаема стомана слоеве от CeO_2 преди (а) и след (б) лазерно облъчване с ArF^* ексимерен лазер. От фигурата се вижда, че неекспонираните слоеве (фиг.8а) се характеризират с финозърнеста структура. След лазерно облъчване (фиг.8б) морфологията на слоевете претърпява значителна промяна. Тя се изразява в увеличаване на средния размер на зърната в резултат от абсорбцията на лазерната светлина. Промени в повърхностната морфология настъпват и при останалите изследвани тънкослойни керамики в следствие от лазерната обработка. Обикновено след лазерна експонация се наблюдава израстване на нови морфологични детайли по повърхността на слоевете, които наподобяват мехурчета или пори. Очевидно тези промени свидетелстват за протичане на бързи процеси на стапяне и

втвърдяване на материала в следствие от поглъщане на ултравиолетовото лъчение.

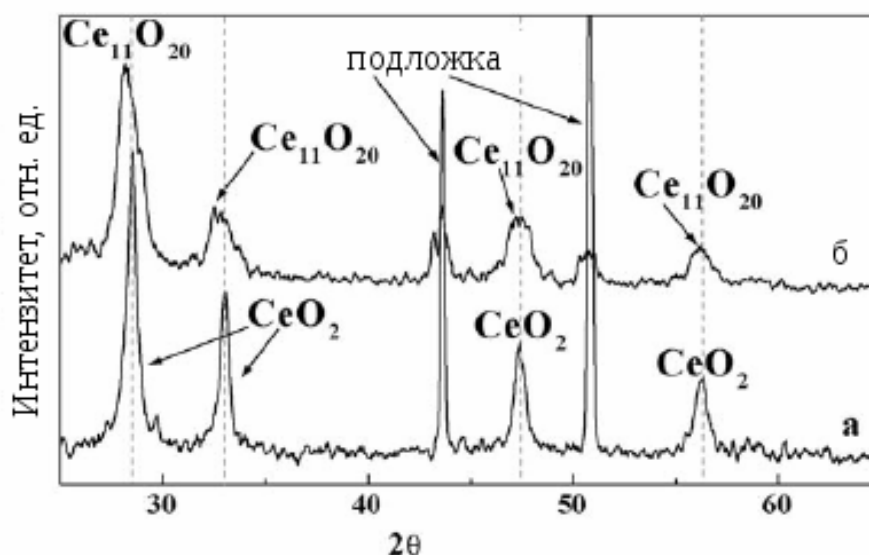


Фигура 9. Спектри на оптическа трансмисия на слой от CeO_2 с дебелина 1000 нм, вакуумно отложен върху стъклена подложка: необлъчени и облъчени образци с три импулса; честота 1 Хц; плътност на енергията $E_d = 70 - 110$ мДж/см².

Оптическото охарактеризиране е съществен етап в изследванията на керамичните слоеве. При оптическите изследвания беше използвана деполяризирана светлина в спектралния диапазон 300 – 800 нм за снемане на спектри в режим на пропускане (T) и отражение (R) на образците. На фигура 9 са показани T-спектри на вакуумно отложени слоеве от CeO_2 върху стъклена подложка. Слоевите са експонирани с три импулса при различни плътности на лазерната енергия. Ясно се вижда, че с увеличаване на E_d интерференчните екстремуми в спектрите постепенно изчезват. Следователно експонацията с ексимерно лазерно лъчение води до нарушаване на условията за интерференция в слоевете. Записаните спектри на пропускане на слоевете от цериев оксид свидетелстват още за понижаването на коефициента на пропускане с увеличаване на плътността на лазерната енергия както и за отместване на абсорбционния ръб на облъчените слоеве към по-големи дължини на вълните.

Регистрираните оптични промени са доказателство, че в резултат на поглъщането на импулсната ултравиолетова лазерна светлина в изследваните керамични слоеве се наблюдава ефект на фотопотъмняване. Той вероятно се дължи на редукция на тънкослойния материал в следствие от лазерно индуцираните процеси на стапяне и втвърдяване. Може да се очаква също и отделяне на нанофаза от собствения метал на съответната керамика, както е било наблюдавано във вакуумно отложени слоеве от ZrO_2 , претърпели ексимерна лазерна обработка [11].

За да изследваме фазовия състав на тънките керамични слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 , както и фазовите преобразувания настъпили в образците при облъчване с ултравиолетово лазерно лъчение, ние приложихме рентгено-дифракционен анализ. На фигура 10 са представени рентгенови дифрактограми от широкоъглова (а) и нискоъглова (б) дифракция на вакуумно отложени слоеве от CeO_2 върху неръждаема стомана, експонирани със 100 импулса и плътност на енергията 90 мДж/см^2 . От WAXRD спектъра ясно се вижда, че експонираните при тези условия образци са поликристални с предпочитана ориентация на кристалитите (111). Широкоъгловата рентгенова дифракция показва, че свежо отложените образци притежават същата кристална структура като тази на облъчените. За разлика от WAXRD, рентгеновата дифракция под малки ъгли (фиг. 10б) свидетелства за наличието на кислородно дефицитни кристални фази в лазерно експонираните образци, които бяха идентифицирани като $Ce_{11}O_{20}$. Възможно е да съществуват, обаче, и модификации с по-голям недостиг на кислород и дори да се отделя елементарен церий. Тъй като кислородно дефицитни фази не бяха открити в свежо отложените слоеве, може да бъде направено заключението, че в резултат на абсорбцията на ексимерна лазерна светлина настъпват процеси на частична редукция на CeO_2 .



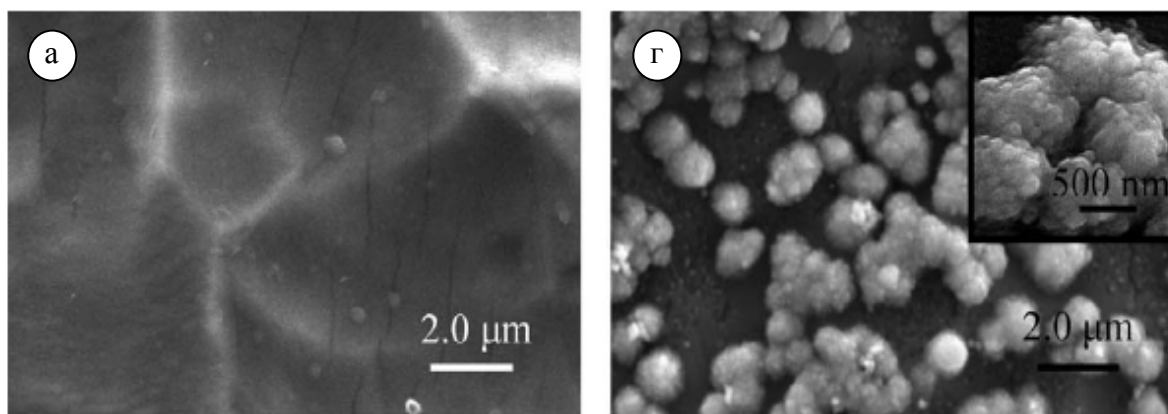
Фигура 10. Рентгенова дифрактограма на слой от CeO_2 с дебелина 1000 нм, вакуумно отложен върху подложка от неръждаема стомана, облъчен с ArF^* лазер със 100 импулса, честота на повторение 10 Хц и плътност на енергията $E_d = 90 \text{ мДж/см}^2$: WAXRD (а) и LAXRD (б) при ъгъл 2° .

Фазови трансформации в резултат от лазерната обработка бяха наблюдавани и при образци от Al_2O_3 , и ZrO_2 , получени както чрез вакуумно отлагане, така и по зол-гел метод. Рентгеновия анализ разкри, че в тези образци настъпва преход от аморфно в кристално състояние като израстват каталитично най-активните им фази - $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, с-ZrO_2 . Тук трябва да отбележим също, че за някои оксиди кислородо дефицитните им фази са каталитично по-активни от стехиометричните. Един от тях е цериевият оксид. Следователно, имайки предвид получените резултати, ексимерното лазерно лъчение успешно би могло да се прилага за активиране или повишаване на активността на каталитични материали, каквито са изследваните от нас керамични слоеве.

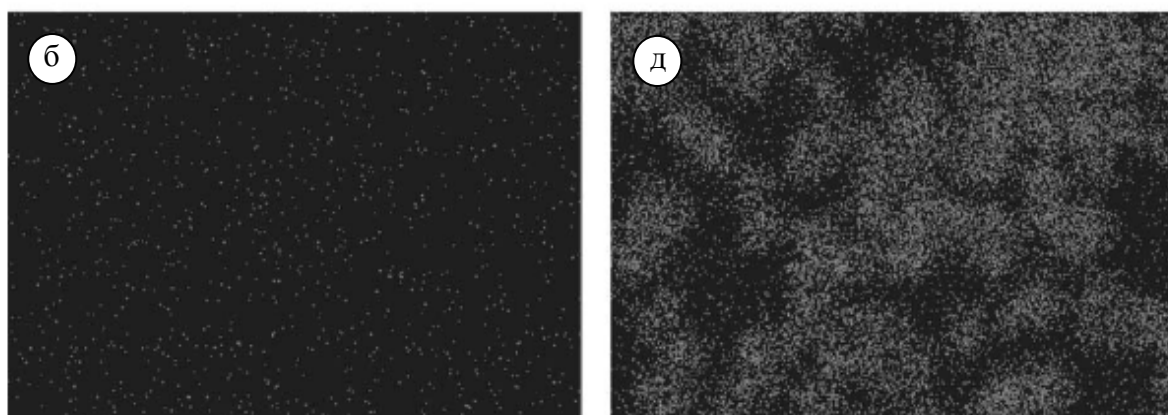
4.3. Безтоково химическо отлагане на Cu и Ni

За да проверим активността на лазерно модифицираните слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 по отношение на химическо метализиране, образците бяха обработвани в безтокови бани за отлагане на мед или никел.

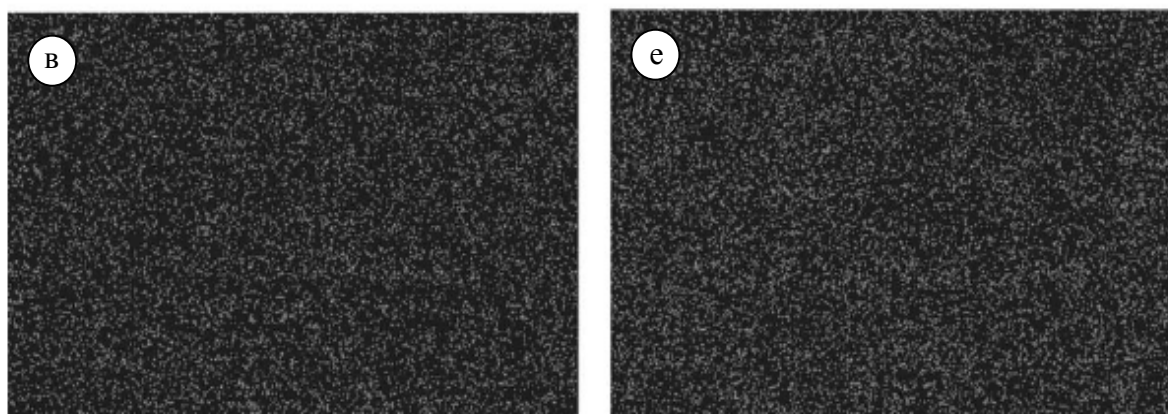
Фигура 11 обобщава резултатите от химическата метализация в медна баня на електронно лъчево отложени и лазерно модифицирани образци от CeO_2 . Показани са сканиращи електронни микрофотографии на повърхностната морфология (а, г) и съответните им рентгенови картографии по Cu (K_α) (б, д) и Ce (L_α) (в, е) при малки увеличения на образци върху неръждаема стомана – свежо отложени (а, б, в) и експонирани с 100 импулса при честота 10 Hz и плътност на енергията $0,09 \text{ Дж/см}^2$ (г, д, е). Всички образци са обработвани в медна баня за време 7 минути. На фигура 11г ясно се виждат регулярно разпределени наноструктурирани агрегати върху повърхността на лазерно модифицирания слой. В този случай картографията по мед (фиг.11д) показва висока плътност на рентгеновите импулси в областите от образца, където се намират агрегатите. Тази плътност значително превишава фоновия сигнал по Cu (фиг. 11б), следователно тези агрегати представляват химически отложена мед. Освен това фигура 11 показва (в, е), че Ce запазва равномерното си разпределение след химическа обработка, както в облъчвания (фиг.11е), така и в необлъчвания образец (фиг.11в). Следователно, изследваните слоеве демонстрират една относително добра химическа стабилност в използваната безтокова баня.



SEM micrographs



Cu (K_{α}) maps



Ce (L_{α}) maps

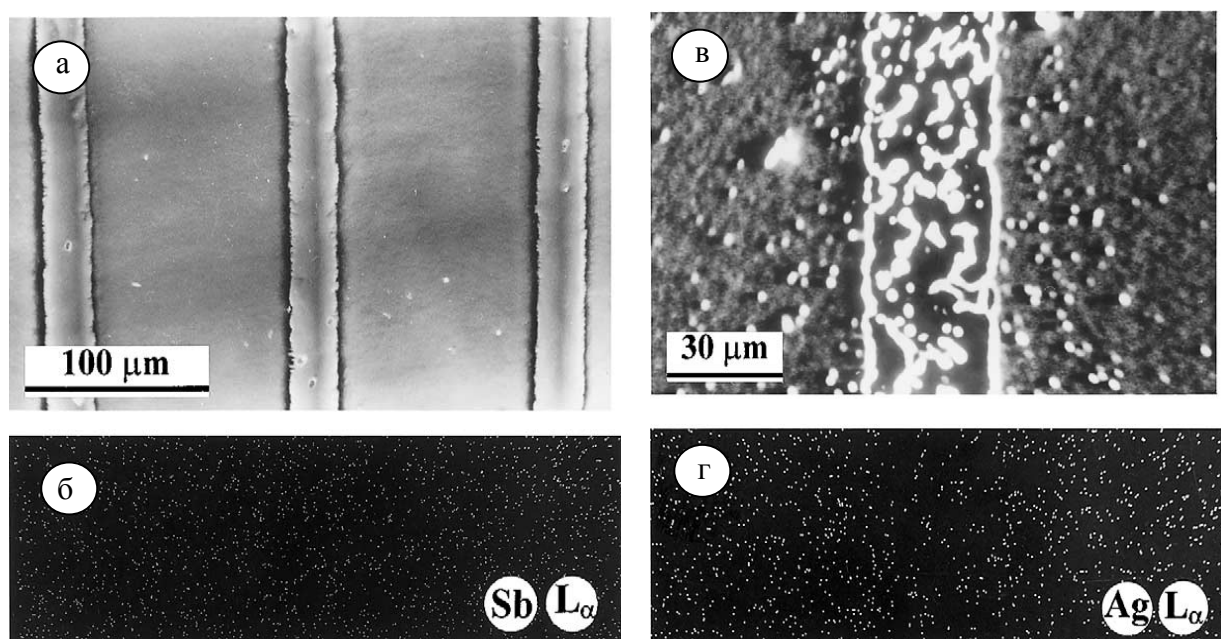
Фигура 11. Сканиращи електронни микрофотографии (а, г) и съответните изображения от рентгеновото картографиране по елементите Cu (K_{α}) (б, д) и Ce (L_{α}) (в, е) на необлъчени (а–в) и облъчени (г–е) със 100 импулса, честота 10 Хц и плътност на енергията $E_d = 90 \text{ мДж/см}^2$ слоеве от CeO_2 , третиран в Си химична баня 7 мин. при температура 30.8°C .

Подобни експерименти бяха проведени и по отношение на химическо отлагането на никел върху лазерно модифицираните CeO_2 слоеве. Беше установено, че тази баня е силно агресивна към образците и причинява деструкция на слоевете. Лазерно модифицирани слоеве от циркониев и алуминиев оксид, обаче, успешно бяха метализирани в никелова баня. Намерени бяха условия на лазерна обработка, при които върху лазерно активираната повърхност на такива образци се отлагат никелови клъстери.

4.4. Микроструктуриране на двуслойни металокерамични системи на базата на Al_2O_3 и ZrO_2

В Раздел 3.2.3 от експерименталната част на настоящия дисертационен труд беше предложен нов адитивен метод за микроструктуриране и получаване на проводящи шини върху керамични тънки слоеве (фиг. 1). Съществено значение за успешната реализация на този метод е избора на подходяща дебелина на металния слой. От нея зависят както прецизността на копиране на маската, така и качеството на отложеното по химичен път проводящо покритие. Два са основните фактора, които определят оптималната дебелина на тънкия метален слой. Единият е възможността за активиране на химическата баня, а другият – ефективното поглъщане на лазерното лъчение. Установено беше, че при метални слоеве с дебелина под 8 нм беше необходима висока енергия на лазерния импулс за ефективното му отстраняване и формиране на качествен образ на маската. При използването на метални слоеве с дебелина по-голяма от 10 нм, въпреки по-ефективната абсорбция на лазерна светлина, води до ниска адхезия на отложеното Cu или Ni покритие. Проведените експерименти от химическото метализиране на двуслойните системи недвусмислено показаха, че оптималната дебелина на металния слой се намира в интервала от 8 до 10 нм. Използвайки Sb и Ag тънки слоеве с дебелини в този интервал, върху вакуумно отложен ZrO_2 , успешно бяха получени проводящи покрития от химическа мед с дебелина 500 нм и специфично съпротивление 6,8 мкОм см. Практически

бездефектни бяха покритията от Cu върху системите Sb/ZrO_2 и Ag/ZrO_2 , при които дебелината на антимоновия и сребърния слой са съответно 8,5 nm и 10 nm. Експериментите по облъчване на тези системи показаха, че за отстраняване на Sb слой с оптимална дебелина е достатъчен един импулс от Nd:YAG лазер с плътност на енергията $0,57 \text{ Дж/см}^2$. Поради по-високата отражателна способност в сравнение с Sb, за лазерното изпарение на Ag бяха използвани серия импулси с плътност на енергията между $0,48$ и $0,60 \text{ Дж/см}^2$.

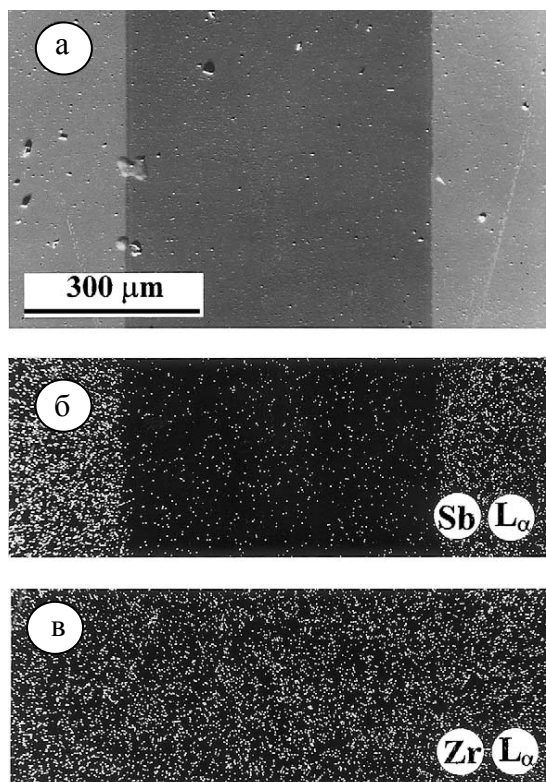


Фигура 12 Сканиращи електронни микрофотографии на Sb/ZrO_2 (а) и Ag/ZrO_2 (в), облъчени съответно с 1 импулс и серия импулси от Nd:YAG, както и рентгеновите картографии по Ag (г) и Sb (б)

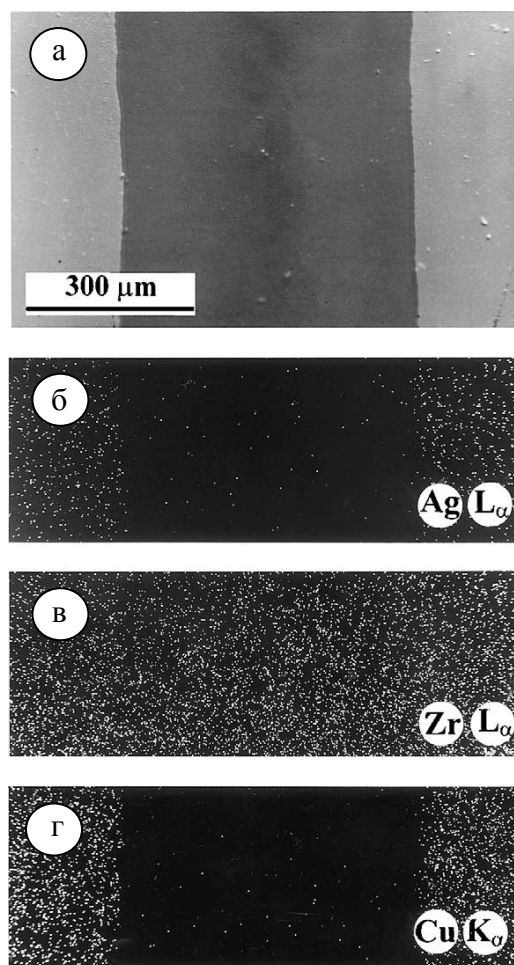
На фигура 12 са показани повърхностите на изследваните системи метал/ ZrO_2 , експонирани с помощта на Nd:YAG лазер през хромена маска. Както се вижда от микрофотографиите, образа маската успешно беше проектирана върху образците използвайки лазерни импулси с посочените по-горе параметри. Посредством рентгеново картографиране по елементи (фиг.12б) беше установено, че в системата Sb/ZrO_2 не се наблюдава съществена промяна в разпределението на антимон след лазерната експонация. Вероятно, в образците

протича лазерно стимулирана дифузия на Sb в керамичния слой. Това предположение се подкрепя и от резултатите от измерванията с профиломер, които свидетелстват за нарастване дебелината на слоя от ZrO_2 с около 25% областите на лазерна експонация. Подобни са резултатите и за Ag/ZrO_2 . Макар да се забелязва известна промяна в концентрацията на рентгеновите импулси от картографирането по елементи (фиг. 12г), дължащо се на лазерно изпарение на метала, вероятно тук също протича лазерно стимулирано вграждане на сребро в керамичния слой.

Проведените експерименти разкриха, че по-ефективен в експонациите беше използваният от нас ArF^* ексимерният лазер. Установено беше, че експонациите с ултравиолетово лазерно лъчение с единичен импулс и плътност на енергията в интервала $0,25 - 0,30 \text{ Дж/см}^2$ винаги бяха съпроводени с почти пълното отстраняване на съответния метал от двуслойната система. Доказателство за това са фигури 13 и 14, където са показани изображения на морфологията на Sb/ZrO_2 (фиг. 13а) и Ag/ZrO_2 (фиг.14а) системи, както и съответни картографии по цирконий и антимон или сребро. Както се вижда от фигури 13в и 14в, разпределението на Zr остава непроменено в облъчените области. Това доказва, че при използваните условия на лазерна обработка слой от ZrO_2 не се разрушава. Посредством EDS анализ, в осветените области бяха регистрирани само следи от съответния метал. Експериментите по химическо отлагане на Cu показаха, че тези следи не са достатъчни за стартиране на химическите бани и експонираните области не се металлизират в тях. Очевидно, използваната плътност на енергията в този случай е недостатъчна, за да предизвика протичането на фототермични процеси в образеца, които от своя страна да доведат до активиране на повърхността на керамичния слой по отношение на безтоково отлагане на метали, както беше показано в предходните глави на дисертацията.



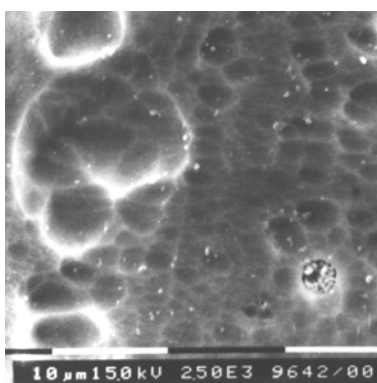
Фигура 13. Сканиращи електронни микрофотографии на (а) микроструктурирани Sb/ZrO_2 чрез ексимерен лазер и съответните картографии по Sb (б) и Zr (в)



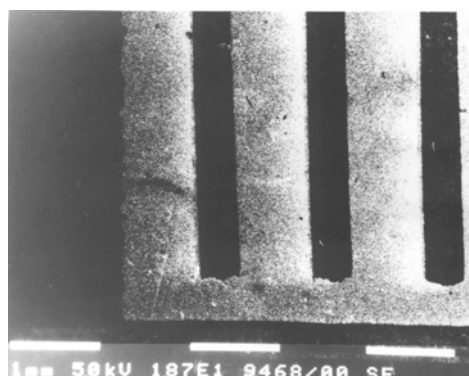
Фигура 14. Сканиращи електронни микрофотографии на (а) микроструктурирани Ag/ZrO_2 чрез ексимерен лазер и обработени в Си баня и съответните картографии по Ag (б), Zr (в) и Cu (г)

Изследвани бяха и образци от системата Ag/Al_2O_3 , изготвена чрез последователно отлагане на слоевете във вакуум. Наблюдавани бяха подобни ефекти в резултат на лазерната обработка и последващо метализиране. Тази система беше използвана и за оценка на възможностите на метода. За тази цел

беше използван слой от Al_2O_3 с груба повърхност, получен чрез анодиране на пластини от алуминиева ламарина. Морфологията на такъв слой е показана на фигура 15. След термичното вакуумно отлагане на 10 нм слой от сребро върху Al_2O_3 , образците бяха експонирани с помощта на Nd:YAG лазер. Оказа се, че при тази система за ефективното отстраняване на среброто са необходими 50 импулса при 1 Hz с плътност на енергията около $0,5 \text{ Дж/см}^2$. За химическото метализиране на така получената структура беше използвана Ni баня, а резултатите от химическата обработка са представени на фигура 16. От изображението, получено в сканиращ електронен микроскоп, (фиг. 16) ясно се вижда, че елементите на маската са копирани и усилены успешно чрез химическо отлагане на никел върху двуслойната структура.



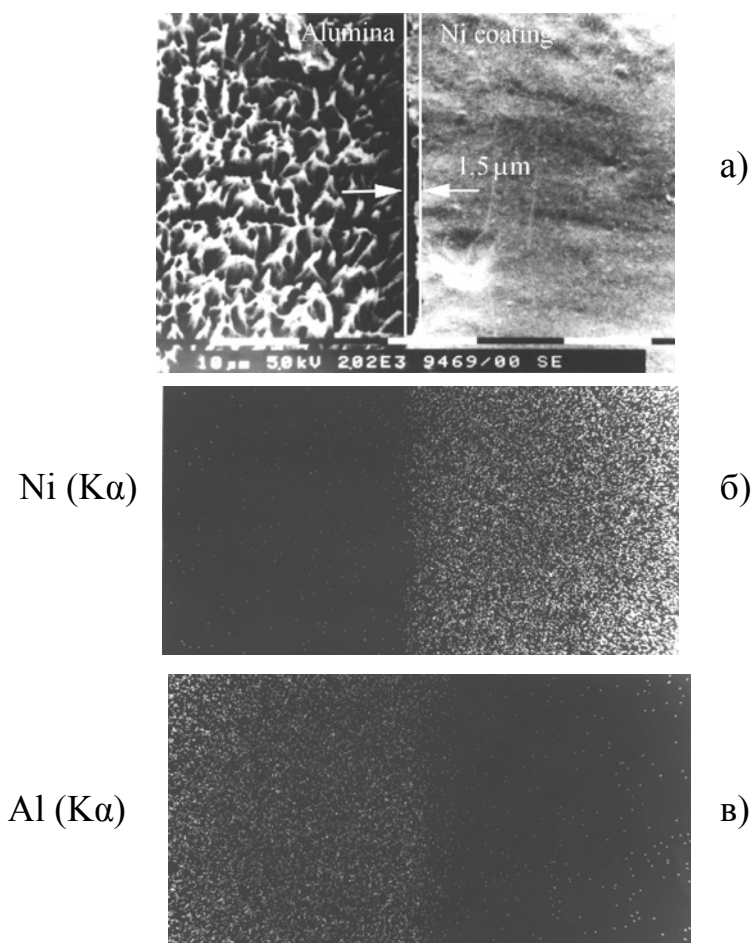
*Фигура 15. Анодирана Al
Пластинка*



*Фигура 16. Анодиран Al пластинка
лазерно микроструктуриране и
усилване в Ni баня*

Установено беше, че химическата обработка предизвиква различни морфологични промени в изследваните образци. Фигура 17 представя сканираща електронна микрофотография при по-високо увеличение на границата облъчана/необлъчана област от образец третиран в химическа баня. Вижда се, че никеловото покритие има заглаждащ ефект върху първоначалната морфология на Al_2O_3 . От друга страна осветената област от образца е

изключително груба, което се дължи на ецващото действие на химическата баня върху свободната повърхност на Al_2O_3 слой. Нещо повече, фигура 17 разкрива доброто качество и острота на ръба на получената Ni шина.



Фигура 17. СЕМ на анодирана Al пластинка след микроструктуриране и усиляване в никелова баня (а) и съответните картографи по Ni (б) и Al (в)

При картографирането по елементи EDS анализа разкрива отсъствието на алуминий под никеловото покритие. Това се дължи на голямата дебелина на химически отложения Ni. Количеството на натрупания по химичен път материал е достатъчно голямо, че електронният сноп при условията на наблюдение не успява да го пролъчи и да получи сигнал от стоящия под него дебел керамичен слой. Това е и причината постоянно токовото измерване на съпротивлението на проводящите шини да покаже стойност от порядък на 5×10^{-6} Ом.см, която е много близко до тази на чист обемен никел. За получаване

на метални шини с по-високо електрично съпротивление, подходящо за приложението им като микронагреватели, биха могли да се използват комбинирани безтокови химически бани.

Върху подобни груби повърхности бяха експериментирани различни по сложност схеми на проводящи шини. При всички случаи бяха получени качествени структури. Следователно предложеният от нас метод за адитивно микроструктуриране може да бъде приложен върху тънкослойни керамики с различна развита повърхност, без това да се отрази съществено на качеството и прецизността на получените проводящи схеми. Също така методът позволява да бъде разширен като освен копиране през маска, може да бъде използван и „директен запис“ на желаната микросхема чрез фокусиран лазерен сноп.

Предимствата на предложения метод са: гъвкавост при изготвянето на проводящи шини както по отношение на формата така и по отношение проводящото покритие; липсата на отпадъчен материал; сравнително кратко технологично време за изготвяне на прототипи.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Резултатите от изследванията на вакуумно отложени под ъгъл тънки слоеве от Al_2O_3 разкриват наличието на общи тенденции в промяната на микроструктурата и свързаните с нея основни физични свойства, наблюдавани и при други тънкослойни материали. Установено беше, че чрез промяна на наклона на подложките спрямо потока на парите може да се контролира морфологията на растеж на Al_2O_3 слоеве върху тях. Беше показано, че с увеличаване ъгъла на отлагане, силно се изменят механичните, оптичните и термичните им свойства. Понижаването на микротвърдостта, показателя на пречупване и коефициента на термодифузия на наклонено отложените керамични слоеве свидетелства за повишаване на свободния обем в тях. С проведените експерименти и получените резултати беше разкрита възможност за контрол на поръзността и свойствата на вакуумно отложени тънки

керамични слоеве.

Демонстрирана беше възможността за приложение на ексимерното лазерно лъчение като инструмент за повърхностна модификация на керамични слоеве, отложени по различни методи. Установено беше значително повишаване на специфичната повърхност на лазерно експонираните. Доказано беше, че в резултат на приложената лазерна обработка, настъпва частична редукция на слоевете и/или израстване на каталитично най-активни фази за изследваните керамики. Намерено беше, че посредством облъчване с ексимерно лазерно лъчение успешно може да се активира повърхността на тънки слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 по отношение на отлагане на метали в безтокови химически бани. Установени бяха условия за лазерна модификация, както на вакуумно отложени така и на зол-гел слоеве от изследваните оксидни керамики, които да предизвикат отлагане на химическа мед и никел при последваща обработка в безтокови бани.

Въз основа на лазерната обработка на тънкослойни материали и химическото отлагане на метали е предложен нов метод за получаване на микроструктури върху тънки керамични слоеве. Методът е гъвкав и позволява бързо изготвяне на проводящи микросхеми със задоволителна острота на ръба, като в същото време осигурява минимален разход на материал.

Получените резултати разкриват огромния потенциал на лазерната обработка за функционализиране на тънкослойни керамики и за разработката на нови приложни материали.

НАУЧНИ ПРИНОСИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Демонстрирана е възможността за контролиране на поръзността и основните физични свойства на тънки керамични слоеве чрез вариране на ъгъла на падане на потока на парите спрямо подложката.
2. Разработен е метод за определяне коефициента на термодифузия в тънки слоеве с ниска електропроводност. Методът позволява бърза качествена оценка на термофизичните свойства на такива материали в зависимост от тяхната микроструктура.
3. За пръв път е приложено ексимерно лазерно лъчение за модификация на тънки керамични слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 . Изследвани са ефектите в тези тънкослойни материали, съпровождащи абсорбцията на ултравиолетовата светлина.
4. За пръв път е реализирана лазерно стимулирана метализация на тънки керамични слоеве в безтокови химически бани.
5. Предложен е нов подход за дизайн на катализатори, съчетаващ в себе си лазерна модификация на керамични материали и химическо отлагане на каталитично активни метали.
6. Разработен е оригинален адитивен метод за микроструктуриране на тънкослойни системи на основата на лазерна обработка и химическо метализиране.

Литература

- [1]. I. Vrejoiu, D.G. Mateia, M. Morara, G. Epurescu, A. Ferrarib, M. Balucanib, G. Lameicab, G. Dinescu, C. Grigoriua, M. Dinescu, *Materials Science in Semiconductor Processing* 5 (2003) 253–257
- [2]. A.Aryasomayajula, S.Canovic, D.Bhat, M.H.Gordon and M.Halvarsson, *Thin Solid Films* 516 (2007) 397-401.
- [3]. Yanming Shen, Shuying Shao, Hua Yu, Zhengxiu Fan, Hongbo He, Jianda Shao, *Applied Surface Science* 254 (2007) 552–556
- [4]. S.Blittersdorf, *Chemical Vapor Deposition* 9 (2003) 194-198.
- [5]. C. Garzella, E. Comini, E. Tempesti, C. Frigeri, G. Sberveglieri, *Sensor Actuator B* 68 (2000) 189-196
- [6]. S.Neralla,D.Kumar, S.Yarmolenko and J.Sankar, *Composites: Part B* 35 (2004) 157-162.
- [7]. S.H. Jeonga, I.S. Baea, Y.S. Shina, S.-B. Leea, H.-T. Kwakb, J.-H. Boo, *Thin Solid Films* 475 (2005) 354 – 358.
- [8]. Ch.Pflitseh, A.Muhsin, U.Bergmann and B.Atakan, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006) 73-81.
- [9]. A. J. Pedraza, M. J. Godbole, M. J. DeSilva, D. H. Lowndes, *MRS-Proc.* 285, 203 (1994)
- [10]. К.Колев, Взаимодействие на ексимерно лазерно лъчение със синтерована алуминиево окисна керамика,София, БАН, ЦЛАФОП, 2002
- [11]. K. Starbova, V. Mankov, N. Starbov, D. Popov, D. Nihtianova, K. Kolev, L.D. Laude, *Applied Surface Science*, Volume 173, Issues 3–4, 29 March 2001, Pages 177-183
- [12]. Perego, P. Villa, *Catalysis Today* 34 (1997) 281-305
- [13]. J. Bohandy, B. F. Kim, F. J. Adrian and A. N. Nette, *J. Appl. Phys.* 63, (1988) 1558

- [14]. A. Pique, D. B. Chirsey, R. C. Y. Auyeung, S. Lakeou, R. Chung, R. A. McGill, P.K. Wu, M. Duignan, J. Fitz-Gerald and H. D. Wu, SPIE Proc. 3618, (1999) 330.
- [15]. K. L. Saenger, J. Appl. Phys. 65 (4) (1989) 1447.
- [16]. R. Swanepoel, “ Determination of the thickness and optical constants of amorphous silicon”, J. Phys. E: Sci. Instrum. 16, 1214-1222, (1983).
- [17]. A. G. Dirks, H. J. Leamy, Thin Solid films 47, 219 (1977).
- [18]. K. K. Shih, D. B. Dove, J. Vac. Sci. Technol. A 12(2), 321(1994).
- [19]. A.Schutze and D.T.Quinto, Surface and Coatings Technology 162 (2003) 174-182.

Списък с публикации и участия на научни мероприятия

Публикации

1. **Krumov E**, Starbov N, Starbova K, Perea A, Solis J. Laser assisted modification and chemical metallization of electron-beam deposited ceria thin films. *Appl Surf Sci* 2009;256(3):683-7.
2. **Krumov E**, Pirov J, Starbov N. Laser assisted surface microstructuring of metal/ceramic bilayered thin film systems. *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials* 2005;7(3):1359-64.
3. **Krumov E**, Mankov V, Starbova K. Nanosized columnar microstructure and related properties of electron gun deposited Al_2O_3 thin films. *Vacuum* 2004;76(2-3):211-4.
4. K.Starbova, **E.Krumov**, D.Popov, G.Schlaghecken and E.W.Kreutz “Photochemical Processing of Vacuum Deposited Alumina Thin Films”, *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, 7, №3 (2005) 1353-1357.

Участия на научни мероприятия

1. E. Krumov, N. Starbov and K. Starbova, A. Perea, J. Solis, “Laser assisted modification of e-gun deposited ceria thin films for catalytic application”, 9-th Workshop “Nanostructured Materials Application & Innovation transfer”, Nanoscience & Nanotechnology, 28 – 30 November 2007, Sofia, Bylgaria
2. E. Крумов, Й. Пиров, Н. Щърбов и К. Щърбова, “Лазерно индуцирано безтоково отлагане на каталитично активни метали върху зол-гел тънки слоеве от 2”, X Зимен семинар на младите учени и докторанти, 14 – 16 декември 2007, Творчески дом на БАН, Витоша

3. E. Krumov, J. Pirov, N. Starbov and K. Starbova, "Laser Induced Electroless Deposition Of Metal On ZrO_2 And Al_2O_3 Thin Films", 14-th ISCMP, 17 – 22 September 2006, Varna, Bulgaria
4. E. Krumov, J. Pirov, N. Starbov, Laser assisted surface microstructuring of metal/ceramic bilayered thin film systems, International Symposium on Irradiation Induced Phenomena ISIIP'05, Trjavna, June 15-19, 2005
5. K.Starbova, E.Krumov, D.Popov, G.Schlaghecken and E.W.Kreutz, "Photo-chemical processing of vacuum deposited alumina thin films", International Symposium on Irradiation Induced Phenomena ISIIP'05, Trjavna, June 15-19, 2005
6. E. Krumov, D. Popov, N. Starbov, "LASER ASSISTED SELECTIVE CHEMICAL METALIZATION OF Al_2O_3 THIN FILMS", Национална конференция "115 години Университетска неорганична химия", 23 ноември 2004, София