

върху дисертационен труд за получаване на образователна и научна степен „доктор“

Автор на дисертационния труд: **гл. ас. Емил Димитров Крумов**

Тема на дисертационния труд: **„Тънки оксидни керамични слоеве – микроструктура, свойства, лазерна модификация и възможности за приложение“**

Рецензент: Юлита Борисова Дикова, доц. д-р, ИОМТ ”Акад. Й. Малиновски”, БАН

Дисертационният труд на Емил Крумов е написан на 107 страници и съдържа 51 фигури и 2 таблици. Цитирани са 113 литературни източника

1. Актуалност на разработвания в дисертационния труд проблем в научно и научно-приложно отношение.

Бурното развитие на науката и техниката през последните няколко десетилетия е неразривно свързано с навлизането на редица нови материали в съвременните технологии. Значителен дял сред тях заемат оксидните керамики, които се характеризират с уникално съчетание на своите химични, физични и механични свойства. Благодарение на отличните си якостни характеристики, химическа инертност и устойчивост при високи температури тези материали намират широко приложение в машиностроенето, в сензорната техника и хетерогенния катализ. Нещо повече, отличната им биосъвместимост обуславя все по-широката им употреба в медицината и стоматологията, тъканното биомедицинско инженерство и пр.

С развитието на нанотехнологиите все повече нараства необходимостта от използването на керамични покрития под формата на тънки филми, за получаването на които са разработени редица физични, химични и електрохимични методи. Разнообразието от методи дава възможност за получаване на керамични филми с желани свойства с оглед на конкретно практическо приложение. Много често, обаче, това не е достатъчно, поради което напоследък все по-усилено се търсят способности за допълнителна модификация на структурата и свойствата на тънките филми от оксидни керамики. За тази цел обикновено се използва подходящо дотиране с наначастици от метали, редкоземни елементи и оксиди със сходна структура или чрез термично въздействие посредством нагряване или облъчване с високоенергетични лъчения. В това отношение като особено перспективен метод се откроява лазерната модификация, която преди няколко години е приложена успешно върху обемни образци от синтерован Al_2O_3 . По-късно в ИОМТ (бивша ЦЛАФОП) са проведени първи опити за изучаване на лазерно индуцирани промени на повърхността и фазовия състав на вакуумно отложени керамични филми от ZrO_2 . Получените резултати са окуражаващи, което дава основание на докторанта да си постави за цел изучаването на физикохимичните промени, съпровождащи облъчването с ексимерни лазери на тънки слоеве от няколко оксидни керамики – Al_2O_3 , CeO_2 и ZrO_2 , както и на възможностите за активиране на тяхната повърхност спрямо отлагането на каталитично активни метали в безтокови химически бани. Това от своя страна би разкрило перспективи за различни практически приложения на изследваните керамични покрития.

Въз основа на гореизложеното считам, че разработваният в дисертационния труд проблем е несъмнено актуален, както в научен така и в научно-приложен аспект, имайки предвид потенциалните възможности за приложение на тънкослойните оксидни

керамики в различни области на съвременните технологии като сензорна техника, хетерогенен катализ, микроелектроника, биомедицинско инженерство и пр.

2. Познава ли дисертантът състоянието на проблема и оценява ли творчески литературния материал?

Литературният обзор е добре структуриран, написан е ясно и показва, че докторантът познава състоянието на проблема. Разгледани са кристалната структура на избраните оксиди и физикохимичните свойства на тънки слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 , както и методите за тяхното получаване и модифициране.

Разгледан е принципа на действие на ексимерните лазери и процесите на генерация на импулсно UV лъчение.

Направен е преглед на основните постижения, публикувани в литературата, от изследвания върху взаимодействието на UV импулсно лазерно лъчение с керамични материали. Описани са най-характерните фототермични промени и физикохимични явления, съпровождащи абсорбцията на лазерното лъчение.

Разгледани са методите за микроструктуриране, използвани за изготвянето на проводящи микро-шини, които се използват широко в микро-, оптоелектрониката и сензорната техника. Посочени са предимствата и недостатъците на всеки метод. На тази основа са посочени възможности за разработването на нов адитивен метод, включващ експонация с импулсно лазерно лъчение и следваща метализация.

Описани са по-важните методи за определяне на термофизични параметри на обемни образци и тънкослойни материали. Подробно е разгледана теорията и метода на Кубичар и сътр. и са открити предпоставки за успешното адаптиране на този метод за тънки филми с ниска електропроводност.

3. Избраната методика на изследване може ли да даде отговор на поставените цел и задачи на дисертационния труд?

За осъществяване на поставените цели и задачи в настоящия дисертационен труд са използвани голям брой разнообразни методики. Получаването на тънките слоеве от избраните оксиди е осъществено по два метода - електронно-лъчево изпарение във вакуум и чрез зол-гел метод, състоящ се в центрофужно нанасяне на разтвор от съответния прекурсор и следващо калциниране при температури от порядъка на 350°C до получаване на желания керамичен материал.

Контролът на дебелините на свежо отложените образци, както и на тези след лазерна модификация е осъществяван с профиломер Talystep. Повърхностната микроструктура, както и морфологията на растеж на слоевете, е изследвана посредством сканиращ електронен микроскоп SEM Philips 515E в режим на вторично емитирани електрони (SEI). За фазова идентификация на образците е 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 е приложена трансмисионна електронна микроскопия (TEM) в съчетание с електронна дифракция от избрана област (SAED). С помощта на рентгенов микроанализ (SEM Philips 515M) в режим на картографиране по елементи е проследен химичният състав на керамичните слоеве преди и след лазерната модификация, както и след обработка на образците в химическите бани. Проведени са и предварителни опити за определяне на специфичната повърхност на образците преди и след лазерна експонация, прилагайки метода на Bruner-Emmet-Teller (BET), модифициран за тънки филми.

Микротвърдостта (Mh) на слоевете е определена посредством измервания с призма на Кнуп. За да се провери наличието на анизотропия в механичните свойства на образци, отложени под различен ъгъл измерванията са проведени в две посоки - успоредно и перпендикулярно на проекцията на посоката на потока на парите върху повърхността на подложката.

Оптическото охарактеризиране на изследваните керамични слоеве е 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 е определен показателя на пречупване чрез разработена в ИОМТ компютърна програма. Наличието на собствена анизотропия в оптичните свойства на слоевете, отложени под ъгъл, изразяваща се в двойно лъчепречупване, е проследено чрез снемане на спектрите с линейно поляризирана светлина, чийто електричен вектор трепти успоредно или перпендикулярно на дефинираното при механичните измервания направление.

За определяне на коефициента на термодифузия на вакуумно отложени филми от Al_2O_3 е адаптиран и приложен известния от литературата метод на Кубичар, разработен за обемни материали.

По мое мнение използваните в дисертационния труд методики са добре подбрани и прецизирани и могат да дадат отговор на поставените задачи.

4. Кратка аналитична характеристика на естеството и на достоверността на материала, върху който се граят приносите на дисертационния труд.

Обект на изследване в настоящата дисертация са тънки керамични филми от високотопими оксиди - Al_2O_3 , ZrO_2 , CeO_2 , получени по два различни метода – електронно-лъчево изпарение във вакуум и химическия метод зол-гел. Изборът на двата метода е обоснован в литературния обзор като са посочени предимствата и недостатъците им. Основно предимство на използвания физичен метод за отлагане е възможността за вариране на условията на получаване в широки граници за целенасочена промяна на микроструктурата и съответно свойствата на получаваните тънкослойни покрития. В дисертационния труд това е демонстрирано при отлагането на слоеве от Al_2O_3 чрез вариране ъгъла между потока на парите и нормалата към подложката по време на изпарението от 0 до 80°. Наблюдението на образците в SEM показва, че те се характеризират с колонообразна морфология на растеж като с увеличаване ъгъла на отлагане колоните се наклоняват към подложката под определен ъгъл, който удовлетворява т.н. тангентно правило, установено емпирично при израстването на тънки филми от редица други кристални и аморфни вещества. Изследването на зависимостите на основните характеристики на слоевете от Al_2O_3 , отложени при различни ъгли показва, че микротвърдостта, показателят на пречупване и коефициента на термодифузия намаляват драстично с увеличаване ъгъла на отлагане. Нещо повече, установено е също така, че увеличаването на ъгъла води до появата на анизотропия в микротвърдостта и показателя на пречупване, която е най-силно изразена при филмите, отложени при най-голям ъгъл. За обяснение на тези резултати е допуснато съществуването на свободен обем в структурата на керамичните слоеве, който нараства с увеличаването на ъгъла на изпарение. На тази основа е направено заключението, че чрез промяна на наклона на подложката спрямо потока на парите може да се контролира съотношението плътен материал/свободен обем в слоевете. По този начин е демонстрирана възможността за контрол на поръзността на изследваните керамични слоеве – характеристика, която е изключително важна за приложението им в сензорната техника и катализата.

Експериментите по лазерна модификация са проведени с вакуумно отложени слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 , както и с образци, получени по зол-гел метод. Като източник на високенергетично лъчение са използвани ArF^* и KrF^* ексимерни лазери с дължина на вълната съответно 193 нм и 248 нм в импулсен режим. Експонациите са проведени както с единични, така и със серия от последователни импулси с продължителност 20 нс и различна честота на повторение. За всеки вид от изследваните оксиди са определени оптимални параметри на лазерните импулси, при които настъпват видими промени в образците. Лазерната модификация е проведена с плътности на енергията (E_d) в интервала $0,04 \div 1,7 \text{ Дж/см}^2$, които при всички случаи са под праговата енергия за аблация на съответния керамичен материал. Съвсем логично E_d е най-ниска за слоевете от CeO_2 , които се притежават най-тясна забранена зона и най-висока за слоевете от Al_2O_3 , при който забранената зона е най-широка. В същата последователност са и енергиите, при които настъпва аблация на тънкослойните покрития от изследваните оксидни керамики.

Промените в повърхностната морфология на изследваните слоеве, предизвикани от лазерната експонация са проследени посредством сканираща електронна микроскопия. Установено е, че началната финозърнеста структура на свежо-отложените образци се променя като размерът на зърната нараства и се появяват допълнителни морфологични детайли под формата на пори и мехурчета. В дисертацията е допуснато, че наблюдаваните морфологични промени са резултат от протичането на бързи процеси на стапяне и втвърдяване на материала.

Предизвиканата от лазерната експонация драстична промяна в морфологията на изследваните керамични слоеве е свързана и с оптични промени, което е регистрирано чрез снемане на спектрите на пропускане и отражение преди и след облъчването на образците. Оптичното охарактеризиране на слоеве от CeO_2 показва, че с увеличаване плътността на лазерната енергия коефициентът на пропускане намалява и абсорбционният ръб се измества към по-големите дължини на вълната, т.е. наблюдава се ефект на фотопотъмняване.

Резултатите от проведения рентгено-дифракционен анализ показват, че наблюдаваните морфологични и оптични промени са свързани с фазови преходи като при образците от CeO_2 се наблюдава частична редукция и формиране на кислородно-дефицитни фази на цериеви оксиди. При слоевете от Al_2O_3 и ZrO_2 , получени чрез вакуумно отлагане и зол-гел метод се осъществява преход от аморфно в кристално състояние като са идентифицирани нови фази, съответно от $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и c-ZrO_2 . Получаването на тези фази е важна предпоставка за провеждане на експериментите по метализация на лазерно модифицираните слоеве, тъй като е известно, че $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ и c-ZrO_2 са каталитично най-активните фази на разглежданите оксиди в процесите на обезвреждане на вредни газове, както и по отношение на химическото отлагане на метали от разтвори на безтокови бани.

Проведени са и първоначални опити за определяне на специфичната повърхност на слоеве от Al_2O_3 , получени по зол-гел метод чрез прилагане на т.н. BET метод, адаптиран за тънки филми. Показано е, че вследствие на лазерната експонация специфичната повърхност на образците нараства от $9,6 \text{ м}^2/\text{г}$ при свежо-отложените до $24,1 \text{ м}^2/\text{г}$ след лазерната модификация.

Изследванията на възможностите за химическа метализация на лазерно модифицираните слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 са проведени в безтокови бани за отлагане на Cu и Ni . Изборът на тези метали не е случаен, а се дължи на нарастващия напоследък интерес към тях като заместители на широко използваните в катализаторите твърде скъпи благородни метали Pt , Au и др.

Посредством рентгеново картографиране по елементи е демонстрирано, че при химическата метализация в медна баня на вакуумно отложени и лазерно модифицирани слоеве от CeO_2 се наблюдава равномерно разпределение върху повърхността на наноразмерни частици от отложена Cu . При това, изследваните слоеве показват относително добра химическа стабилност в използваната химическа баня. Опитите по отлагане на Ni върху модифицираните CeO_2 слоеве, обаче не са успешни, тъй като използваната баня е силно агресивна към образците и причинява деструкция на слоевете. В същото време е установено, че лазерно активираните слоеве от Al_2O_3 и ZrO_2 са стабилни в същата Ni баня като при подходящо подобрени условия на лазерна експонация върху повърхността им се отлагат клъстери от Ni .

Резултатите от успешната лазерна модификация и следваща метализация на повърхността на изследваните тънки керамични слоеве създават основа за разработването и прилагането на нов адитивен метод за микроструктуриране и получаване на проводящи шини, който би могъл да се използва и за други труднотопими тънкослойни материали с евентуални приложения в микроелектрониката и сензорната техника.

Същността на метода се състои в лазерна експонация на двуслойна система Me/ керамичен слой през подходяща маска и копирането и върху повърхността чрез изпарение на металния слой в облъчените области. При следващата обработка в безтокова химическа баня останалият върху неосветените части метал катализира отлагането на Cu или Ni и се получава проводящо покритие, което представлява позитивен образ на използваната маска. Изследвани са системите Sb , $\text{Ag/Al}_2\text{O}_3$, ZrO_2 . Ключов момент за успешното прилагане на метода е определянето на дебелината на металния слой, която определя както прецизността на копиране на маската така и качеството на отложеното по химичен път проводящо покритие. В резултат на проведените експерименти е определена оптимална дебелина в интервала 8-10 нм, която осигурява ефективно поглъщане на лазерното лъчение и същевременно достатъчно количество зародиши за стартиране на химическата баня. Установено е също така, че експонацията с ексимерен ArF^+ в импулсен режим е много по-ефективна от тази с Nd:YAG лазер за успешно отстраняване на металния слой и получаване на по-остър ръб на детайлите в получената проводяща шина. Качеството на получените микроструктури е оценявано чрез сканираща електронна спектроскопия и рентгеново картографиране по елементи. Получени са успешно микро-шини от Cu с добра острота на ръба и специфично съпротивление $6,8 \text{ мОм/см}^2$. Много добри резултати показва и използването на Al_2O_3 , получен чрез анодиране на пластини от алуминиева ламарина, които се характеризират със силно развита повърхност.

5. В какво се заключават научните или научно-приложните приноси на дисертационния труд?

Основните приноси в дисертационния труд могат да се класифицират както следва:

Обогатяване на съществуващи факти с нови познания:

- Показано е, че тънките вакуумно отложени филми от Al_2O_3 се характеризират със зърниста структура и колонообразна морфология на растеж, която се влияе значително от условията на получаване. Варирането на ъгъла между потока на парите и нормалата към подложката води до драстични изменения в микротвърдостта, показателя на пречупване и коефициента на термодифузия. По този начин е демонстрирана възможността за контролиране на поръзността и основните физически характеристики на изследваните керамични слоеве.

- Разработен е метод за определяне коефициента на термодифузия за тънки слоеве чрез адаптиране на известен от литературата метод, прилаган досега за обемни материали. Методът позволява бърза качествена оценка на термофизичните свойства и може да се прилага за тънки слоеве от други вещества с ниска електропроводност.

Получаване и доказване на нови факти:

- За пръв път е приложено ексимерно лазерно лъчение за модификация на тънки керамични слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 , получени чрез електронно лъчево изпарение във вакуум и зол-гел метод.
- За пръв път е реализирана лазерно стимулирана метализация на тънки керамични слоеве в безтокови химически бани за отлагане на каталитично активните метали Cu и Ni. Получените резултати разкриват възможности за прилагането на нов подход за дизайн на катализатори за обезвреждане на отровни газове в околната среда.
- Разработен е оригинален адитивен метод за микроструктуриране на тънкослойни системи на основата на лазерна обработка и химическо метализиране. Методът е гъвкав и позволява бързо изготвяне на проводящи микросхеми със задоволителна острота на детайлите при минимален разход на материали.

6. До каква степен приносите в дисертационния труд са личен принос на докторанта?

Приносите в дисертационния труд са в значителна степен заслуга на докторанта, тъй като в 3 от научните трудове, включени в дисертацията, той е първи автор и в 1 публикация е на второ място. Основание за това твърдение е не само мястото на докторанта в авторския колектив на публикуваните трудове, но и моите лични впечатления. Познавам Емил Крумов още от постъпването му на работа в Института, свидетел съм на неговото научно израстване и мога да оценя личния му принос.

7. Преценка на публикациите по дисертационния труд: брой, характер на изданията (международни, национални и пр.) в които са отпечатани. Какво е отражението им науката – използване и цитиране от други автори, в други лаборатории и др.?

Дисертационният труд е разработен на базата на 4 научни труда, публикувани в реномирани международни списания с Импакт фактор, а именно: Applied Surface Science – 1 работа, Vacuum -1 и 2 в Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. Резултатите са докладвани на 4 международни и 2 национални конференции. Върху трудовете включени в дисертацията са отбелязани 4 цитата в литературата. Съществено е да се отбележи, че докторантът е съавтор в още 9 публикации, повечето от които в списания с Импакт фактор и които са намерили отражение в литературата 18 пъти.

8. Резултатите от дисертационния труд използвани ли са вече в практиката? Мотивирани препоръки за бъдещо използване на научните и научно-приложните резултати.

Резултатите от дисертационния труд не са намерили досега практическо приложение, но са предпоставка за по-нататъшно успешно разработване на проводящи микрошини, катализатори за обезвреждане на вредни газове и др.

9. Авторефератът правилно ли отразява основните положения и научните приноси на дисертационния труд?

Авторефератът отразява правилно основните резултати и приноси на дисертационния труд.

10. Други въпроси, по които рецензентът счита, че трябва да вземе отношение.

Дисертационният труд е написан добре, но могат да се направят и някои критични бележки като напр. наличие на доста правописни грешки, недостатъчно добро качество на някои фигури (напр. Фиг. 29 и 30) и пр. Има и някои по-съществени пропуски, а именно: не са представени данни за основните характеристики на слоевете, получени по зол-гел метода, което би позволило да се направи полезно сравнение със свойствата на вакуумно отложените керамични образци. Според мен изследването би било по-пълно ако беше показан ефекта от лазерната модификация, както и резултати от следваща метализация на образци, отложени при по-големи ъгли между потока на парите и подложката и които притежават по-висока порьозност. Последната забележка може да се разглежда и като препоръка за бъдеща работа при продължаване на изследванията. Като цяло смятам, че представеният материал и публикациите, на които се основава са напълно достатъчни по обем и съдържание за защита на дисертационния труд.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Въз основа на гореизложеното считам, че дисертационният труд отговаря напълно на изискванията на ЗРАСРБ и Правилника за прилагането му в ИОМТ, поради което го оценявам с **положителна** оценка. Това ми дава основание с убеденост да препоръчам на членовете на Уважаемото Научно Жури да присъдят на гл. **ас Емил Димитров Крумов** образователната и научна степен „Доктор”.

17 октомври 2012 г.

Рецензент:



/доц. д-р Юлита Дикова/