

**БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ
ИНСТИТУТ ПО КАТАЛИЗ****РЕЦЕНЗИЯ**

от проф. дн Славчо Кирилов Раковски

ОТНОСНО: докторска дисертация „Тънки оксидни керамични слоеве - микроструктура, свойства, лазерна модификация и възможности за приложение“ на Емил Димитров Крумов от Институт по оптически материали и технологии „Акад. Йордан Малиновски“ - Българска академия на науките за получаване на образователна и научна степен “доктор” по професионално направление 4.2 „Химически науки”, по научната специалност 01.05.05 „Физикохимия“

Дисертационният труд е написан на 108 печатни страници и съдържа 51 фигури и 2 таблици и са цитирани 113 литературни източника. Структурата на дисертацията е Увод – 3 стр, Литературен обзор – 40 стр., Експериментална част – 18 стр., Резултати и дискусия – 36 стр., Заключение – 3 стр., Научни приноси – 1 стр., Списък с публикации и участия в научни мероприятия – 2 стр. Литература – 6 стр. Дисертацията е обсъждана 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. Научни консултанти на докторанта са доц. д-р Кирилка Щърбова и доц. д-р Николай Щърбов. Резултатите по темата на дисертацията са обобщени в 4 публикации от 13 - всички в списания с импакт фактор, които са цитирани 4 пъти и носят 240 кредита. Резултатите са докладвани на 6 научни конференции в страната, 3 от които с международно участие от общо 17 и носят 168 кредита.

Няма съмнение, че дисертацията е лично дело на дисертанта, тъй като в публикациите си той е първи автор 3 и веднъж втори, в участията в научни мероприятия той е първи автор 5 пъти и втори - веднъж.

Докторант Крумов завършва средно образование в математическа гимназия “Гео Милев” - Плевен през 1993, а през 1998 - ФФ на СУ “Св. Климент Охридски” по специалността - инженерна физика със специализация - квантова електроника и лазерна техника.

Докторантът е на свободна подготовка. За периода на докторантурата е взел всички изпити, съгласно изискванията на Правилника за докторанти на ИОМТ – БАН. В момента е главен асистент в Институт по оптически материали и технологии – БАН (октомври 2010 г.)

АКТУАЛНОСТ

Керамиките са специални материали с висока температура на топене, твърдост и химическа устойчивост и според химичния си състав могат да бъдат изградени от оксиди, карбиди, нитриди и силициди. Благодарение на изключителните си свойства тези материали намира широко приложение във всички области на индустрията. Оксидните керамики са биосъвместими и поради тази причина могат да се използват и в много направления в медицината.

Получаването на керамиките със субмикронна и нанометрична размерност, когато отношението на броя на атомите на повърхността и в обема на частиците е

съизмерим, води до формирането на наночастици, нанотръбички, влакна и тънки слоеве с нови уникални свойства. Тези материали получени в наноразмерна форма разкриват нови възможности за развитие на съвременната наука и практика и за разрешаване на нови сложни задачи в техниката. Голяма част от усилията на изследователите са съсредоточени върху подобряване свойствата на наноразмерните материали и разширяване на диапазона на тяхното приложение.

Засилва се интересът към тънкослойните керамики поради огромния им потенциал като материали в микроелектрониката, сензорната техника, хетерогенния катализ, тъканното биомедицинско инженерство и др. Тънките керамични слоеве от високотопими оксиди са многообещаващи материали в редица съвременни области на науката и технологиите.

ЦЕЛ

В настоящият дисертационен труд се предлагат нови подходи за функционализиране на тънки слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 за насочено изменение на техните структури и свойства – чрез промяна на условията на получаване и тяхното физико-химично третиране. На базата на приложеното физично въздействие към изследваните слоеве е предложен оригинален метод за бърза оценка на термофизичните характеристики на тънкослойни материали с ниска електропроводимост.

Използват се възможностите на импулсното лазерно лъчение за ефективна модификация на тънки керамични слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 като се изследва влиянието на промяната на ъгъла на падане на парите върху морфологията на растеж и основните физични свойства на слоевете.

Изследва се 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 за ефективна лазерна модификация и активиране по отношение на отлагане на метали в безтокови химически бани.

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

ОБСЪЖДАНЕ НА ПОЛУЧЕНИТЕ РЕЗУЛТАТИ

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

Микроструктура

Изследвана е възможността за модифициране на микроструктурата и свойствата на тънки слоеве от Al_2O_3 посредством вакуумна кондензация върху стъклени подложки, сключващи различни ъгли с потока на парите. Наблюдава се израстване на наноразмерни колони като с нарастване на ъгъла на падане на парите наклонът на колоните се увеличава.

Микротвърдост (MT)

Образците, отложени при нормален ъгъл на падане на парите към подложката, се характеризират с най-висока MT и в двете направления ($\parallel$ и $\perp$) като при увеличаване на ъгъла на падане, стойностите на MT се понижават в резултат от нарастване на свободния обем в слоевете. Стойностите на MT в двете направления - $\parallel$ и $\perp$ се различават, като стойностите в $\parallel$ посока са по-високи от тези в $\perp$, поради появата на анизотропия в слоевете.

Оптични свойства

Отложените под наклон спрямо парите образци, са изследвани чрез измерване на коефициентите на пречупване $\eta_{\parallel}$ и $\eta_{\perp}$. Слоевете регистрирани по интерференчните екстремуми се различават, което означава, че се получават слоеве с двойно лъчепречупване.

Термофизични свойства

Изследвано е влиянието на структурата върху термофизичните свойства на керамичните слоеве като е приложен метода на Кубичар.

Оказва се, че структурата на тънките слоеве от алуминиев оксид е определяща, както за техните механични и оптични свойства, така и за термофизичните им такива.

Коефициентът на термодифузия на обемен алуминиев оксид е литературна величина и той е с два порядъка по-нисък от измерения за тънкослойният Al_2O_3 . Тази разлика се свързва със специфичната микроструктура на тънкослойния материал.

Драстичното понижаване на микротвърдостта, коефициента на пречупване и термодифузията с увеличаване ъгъла на падане на парите спрямо нормалата към подложката, свидетелстват за повишаване на свободния обем в слоевете.

Чрез направените изследвания се установява, че чрез промяна на наклона на подложката спрямо потока на парите може да се контролира съотношението плътен материал/свободен обем в слоевете. С други думи, може да се контролира порьозността 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 са определени параметрите на лазерните импулси, при които настъпват видими промени в образците. Съвсем очаквано праговата E_d да е най-ниска за слоевете от CeO_2 , тъй като тук забранена зона е най-тясна. Слоевете от ZrO_2 са следващите по „чувствителност“ към използваното лъчение. В образците от Al_2O_3 , промени се наблюдават при най-висок праг на плътност на лазерната енергия. В същата последователност са и енергиите, при които настъпва аблация на тънкослойните керамични материали.

Повърхностна морфология

Със СЕМ са изследвани тънки слоеве, облъчени с различни енергии на ексимерното лазерно лъчение под прага на аблация. След лазерно облъчване морфологията на слоевете претърпява промяна: увеличава се средния размер на зърната, израстват нови морфологични детайли, които наподобяват мехурчета или пори, резултат от протичане на бързи процеси на стапяне и втвърдяване на материала.

Оптично охарактеризиране

Спектрите на пропускане на слоевете от CeO_2 , свидетелстват за понижаването на коефициента на пропускане с увеличаване на плътността на лазерната енергия и за отнемстване на абсорбционния ръб на облъчените слоеве към по-големи дължини на вълните.

В резултат на поглъщането на импулсната ултравиолетова лазерна светлина в изследваните слоеве се наблюдава ефект на фотопотъмняване, дължащо се на лазерно индуцирани процеси на стапяне и втвърдяване и частична редукция на CeO_2 , установена с рентгенова дифракция.

Фазови трансформации

Наблюдавани са при образци от Al_2O_3 , и ZrO_2 , получени чрез вакуумно отлагане и по зол-гел метод. Рентгеновия анализ показва, че настъпва преход от аморфно в кристално състояние като израстват фазите на $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$, $c\text{-ZrO}_2$, които са каталитично

най-активните структури. Получените резултати показват, че ексимерното лазерно лъчение успешно може да се прилага за активиране или повишаване каталитичната активност на керамични слоеве.

4.3. Безтоково химическо отлагане на Cu и Ni

Лазерно модифицираните слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 и CeO_2 са изследвани за химическо метализиране с отлагане на мед или никел.

При химическата метализация в медна баня на електронно лъчево отложени и лазерно модифицирани образци от CeO_2 се наблюдава равномерно разпределение на ноструктурирани агрегати върху повърхността на лазерно модифицирания слой като изследваните слоеве показват относително добра химическа стабилност в използваната безтокова баня.

При химическо отлагането на никел върху лазерно модифицираните CeO_2 слоеве се установява, че тази баня е силно агресивна към образците и причинява деструкция на слоевете, докато лазерно модифицираните слоеве от Al_2O_3 , ZrO_2 , успешно се метализират в никелова баня. Намерени са 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

Предложен е нов адитивен метод за микроструктуриране и получаване на проводящи шини върху керамични тънки слоеве. 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. Основните фактора, които определят оптималната дебелина на тънкият метален слой са възможността за активиране на химическата баня и ефективното поглъщане на лазерното лъчение. Установено е, че при метални слоеве с дебелина под 8 nm е 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 nm се наблюдава по-ефективната абсорбция на лазерна светлина, но адхезията на отложеното Cu или Ni покритие намалява. Проведените експерименти за химическото метализиране на двуслойните системи показват, че оптималната дебелина на металния слой се намира в интервала от 8 до 10 nm. Използвайки Sb и Ag тънки слоеве с дебелини в този интервал, върху вакуумно отложен ZrO_2 са получени проводящи покрития от химическа мед с дебелина 500 nm и специфично съпротивление 6,8 мкОм см. Практически бездефектни са 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 при оптимална дебелина е достатъчен един импулс от Nd:YAG лазер с плътност на енергията 0,57 Дж/см². Поради по-високата отражателна способност в сравнение със Sb, за лазерното изпарение на Ag са необходими серия импулси с плътност на енергията между 0,48 и 0,60 Дж/см².

Посредством рентгеново картографиране по елементи е установено, че в системата Sb/ ZrO_2 не се наблюдава съществена промяна в разпределението на антимона след лазерното експониране. 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 .

Проведените експерименти разкриват, че по-ефективен при експониране е ArF^* ексимерния лазер. Установено е, че експонирането с ултравиолетово лазерно лъчение с единичен импулс и плътност на енергията в интервала $0,25 - 0,30 \text{ Дж/см}^2$ винаги е съпроводено с почти пълното отстраняване на съответния метал от двуслойната система. Посредством EDS анализ, в осветените области са регистрирани само следи от съответния метал. Експериментите по химическо отлагане на Cu показват, 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.

Изследвани са образци от системата Ag/Al_2O_3 , изготвена чрез последователно отлагане на слоевете във вакуум. След термичното вакуумно отлагане на 10 нм слой от сребро върху Al_2O_3 , образците се експонират с помощта на $Nd:YAG$ лазер. Оказва 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 се използва Ni баня. Намерено е, че елементите на маската успешно са копирани и усилены чрез химическо отлагане на никел върху двуслойната структура.

Никеловото покритие реализира загладяващ ефект върху първоначалната морфология на Al_2O_3 , а осветената област от образеца е изключително груба, резултат от ецващото действие на химическата баня, но разкрива доброто качество и острота на ръба на получената Ni шина. При картографирането по елементи EDS анализът показва отсъствието на алуминий под никеловото покритие. Това се дължи на голямата дебелина на химически отложения Ni . Това е и причината постоянно токовото измерване на съпротивлението на проводящите шини да покаже стойност от порядък на $5 \times 10^{-6} \text{ Ом.см}$, която е много близко до тази на чист обемен никел. За получаване на метални шини с по-високо електрично съпротивителни, подходящо за приложението им като микронагреватели, биха могли да се използват комбинирани безтокови химически бани.

Върху подобни груби повърхности са експериментирани различни по сложност схеми на проводящи шини. При всички случаи са получени качествени структури. Следователно предложеният 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 освен копиране през маска и „директен запис“ на желаната микросхема чрез фокусиран лазерен сноп.

Методът е достатъчно гъвкав за изготвяне на проводящи шини по отношение на формата и вида на проводящото покритие, липсата на отпадъчен материал, сравнително кратко технологично време за изготвяне на прототипи.

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 е, 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.

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 е разкрита възможност за контрол на порьозността и свойствата на вакуумно отложени тънки керамични слоеве.

Демонстрирана е възможността за приложение на ексимерното лазерно лъчение като инструмент за повърхностна модификация на керамични слоеве, отложени по различни методи. Установено е значително повишаване на специфичната повърхност на лазерно експонираните. Доказано е, че в резултат на приложената лазерна обработка, настъпва частична редукция на слоевете и/или израстване на каталитично най-активни фази за изследваните керамики.

Намерено е, 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 са 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

Демонстрирана е възможността за контролиране на порьозността и основните физични свойства на тънки керамични слоеве чрез вариране на ъгъла на падане на потока на парите спрямо подложката.

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.

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.

За пръв път е реализирана лазерно стимулирана метализация на тънки керамични слоеве в безтокови химически бани.

Предложен е нов подход за дизайн на катализатори, съчетаващ в себе си лазерна модификация на керамични материали и химическо отлагане на каталитично активни метали.

Разработен е оригинален адитивен метод за микроструктуриране на тънкослойни системи на основата на лазерна обработка и химическо метализиране.

Докторантът е усвоил и разработил редица нови методи и подходи и по този начин е изпълнил изискванията за повишаване на образованието си създаване на нови продукти със забележителни свойства.

ПРЕПОРЪКИ И ЗАБЕЛЕЖКИ

При писането и оформянето на работата има направени правописни и граматични грешки.

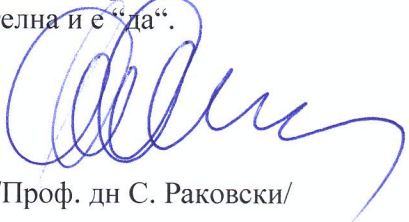
Получените данни, обаче, са надеждни и с високо качество, а направените дискусии, изводи и отбелязаните приноси показват, че докторантът е постигнал значими резултати в своето израстване.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Настоящият дисертационен труд, напълно покрива изисквания на Закона за развитие на академичния състав и Правилника за неговото приложение и докторант Емил Димитров Крумов заслужава да получи образователна и научна степен “доктор” по професионално направление 4.2 „химически науки”, по научна специалност 01.05.05 „Физикохимия“. Призовавам уважаемите членове на НЖ да присъдят исканата степен на кандидата. Моята оценка за дисертацията е положителна и е “да”.

15.10.2012, София

ПОДПИС:



/Проф. дн С. Раковски/