

БЪЛГАРСКА АКАДЕМИЯ НА НАУКИТЕ

ИНСТИТУТ ЗА КОСМИЧЕСКИ ИЗСЛЕДВАНИЯ И ТЕХНОЛОГИИ

ДОЦ. Д-Р КОРНЕЛИ ГРИГОРИЕВ ГРИГОРОВ

ИЗРАСТВАНЕ И ИЗСЛЕДВАНЕ НА ТЪНКИ СЛОЕВЕ ЗА ПРИЛОЖЕНИЕ
В МИКРОЕЛЕКТРОНИКАТА И КОСМИЧЕСКОТО ПРИБОРОСТРОЕНЕ

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на дисертация за присъждане на научна степен

“Доктор на физическите науки”

Област на висше образование:

4. Природни науки, математика и информатика

Професионално направление: 4.1 Физически науки

ДАНИ ЗА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Дисертационния труд съдържа 165 страници, изложени в три глави. Включва 85 фигури, 11 таблици, 30 уравнения, 54 литературни източници и 29 научни публикации чиито резултати са отразени в дисертацията.

1. ОБЩА ХАРАКТЕРИСТИКА НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

Методите за израстване на тънки слоеве и тяхното изследване се доразвиват непрекъснато, стават все по-сложни и включват най-различни полета от физическата електроника, химията, механиката, оптиката и микроелектрониката. В този аспект, настоящият труд обхваща специфичен диапазон от методи за израстване на тънки слоеве чрез физическо парно отлагане (PVD), както и пресмятането на някои важни физически величини съпътстващи тези процеси. Разгледани са конкретни примери за израстване и изследване на бинарни и тринарни системи, керамики, слоеве за защитни покрития и такива за оптични приложения.

Дисертацията е разделена тематично на три глави, а именно:

1. Концентрационни профили и отложена енергия при израстване на тънки слоеве чрез йонно-асистирано физическо парно отлагане;
2. Физически методи за оценка и изследване на тънки слоеве;
3. Тънки слоеве за специфични приложения.

В първата глава се разглеждат въпроси свързани с отлагането на тънки покрития с високи качества – изразен кристален строеж, специфична морфология и химически състав, както и максимална плътност близка до тази на обемните материали. Тези характеристики са постигнати при ниски температури на израстване, което е крайно необходимо когато става дума за оптични покрития или такива от мултислойни системи изградени от слоеве с дебелини от няколко десетки nm. Концепцията на предложения и развит на практика физически модел позволява с изключителна прецизност да се пресметне нужното количество енергия симултантно отложена заедно с динамично израствания тънък многокомпонентен слой, с цел оптималното му уплътняване и създаване на фази с желана стехиометрия. От друга страна, моделът позволява да се оцени с голяма точност профилите на концентрация на асистиращата компонента (тази която внася енергията) и профилите на отложената енергия.

Във втора глава са изследвани структури от високо температурна свръхпроводяща керамика чрез спектрометрични и спектроскопски методи с цел разрешаването на задачи свързани с кристалната им ориентация,

зависимостта на фазовия състав от температурата, от кислородното съдържание, наличието на други фази съпътстващи преходите, интерфейсни нееднородности и други. По-голямата част от тези изследвания са осъществени с помощта на синхротронна радиация в реално време.

Третата част е посветена на методите на отлагане и изследване на монокристални слоеве от свръхтвърди нитриди, разгледана е система за сухо плазмено ецване при ниски налягания на аморфни и кристални слоеве, с цел приложение в аеронавтиката и накрая са разгледани методите и възможностите за получаване на оптически покрития за приложението им във фотокатализата, соларните фотоклетки и други специфични приложения.

2. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

1. Да се разработи физичен модел описващ най-общо израстването на тънки слоеве при йонно асистирано физическо парно отлагане за специфични приложения. За тази цел е предложен комплексен аналитичен модел базиран на процесите на взаимодействие газ-повърхност и разпределението на отложената енергия по дълбочини на израствания слой.

За постигане на тази цел беше необходимо да се решат следните задачи:

- a) Да се определят концентрационните профили на реактивните съставки;
- b) Да се определи разпределението на внесената енергия на атом от израствания слой.
- c) Да се намери ширината на активната зона в която имат място процесите на преразпределение на атомите, групирането им и формирането на компаунд с максимална плътност.

За решението на тези задачи ще се използва теорията на Ziegler, Biersack, Littmark (ZBL) за разпределение на отложената енергия и нейните моменти, докато за сечението на захват и пробег на йоните в твърдото тяло ще се базират на теорията на Lindhard, Scharff и Schiott.

2. Да се нанесат тънки свръхпроводящи слоеве от $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ върху подложки от $SrTiO_3$ с цел да се изучи кристалографската ориентация на веществото, степента на кристалинност във функция от степента на кислородното съдържание. Тъй като максималната дебелина на въпросните слоеве не надвишава 250 nm, предвид приложенията им в конкретни преходи, качеството на интерфейса е от огромно значение, затова от първостепенна важност е да се определи неговата ширина и състав.
3. Да се изследват процесите на фазовите трансформации имащи място при формирането на свръхпроводящата фаза, подреждането на кристалните равнини във функция от температурата на субстрата и степента на образуване на свръхпроводящата фаза в зависимост от абсорбцията на кислород.

За постигане на тези цели са приложени следните методи и техники на анализ:

- a) Рентгенова дифракция и криви на ротация;
 - b) Ръдърфордско Обрато Разсейване (RBS) в случайна и канализираща геометрия;
 - c) Синхротронна Рентгенова радиация в реално време;
 - d) Изработване на прототип на специална вакуумна високотемпературна камера работеща в реактивна атмосфера.
4. Да се разработят и нанесат мултислойни покрития от свръхтвърди компаунди устойчиви на корозия или по-точно пригодени за условията на аеронавтиката и космическото приборостроене. За тази цел е предвидено отлагането на слоеве от диамантно подобен въглерод и такива от монокристален алуминиев нитрид.
 5. Да се конструира специална вакуумна камера в която с кух катод и външно магнитно поле да се симулират условия на сухо ецване и корозия, такава каквато съществува в откритото пространство или по-точно в йоносферата.
 6. Да се изследват степента на корозия, морфологичните, кристални и химически промени индуцирани в слоевете.

За постигане на тези цели са приложени следните методи и техники на анализ:

- a) Профилометрия;
 - b) Енергийно-дисперсионен анализ(EDX);
 - c) Реактивно радио-честотно магнетронно разпрашване;
 - d) Кух газово-разряден катод работещ при ниски налягания;
 - e) Атомно Силова Микроскопия (AFM);
 - f) Рентгенова дифракционна спектрометрия;
 - g) Сканираща Електронна Микроскопия (SEM);
 - h) Наноиндентация;
 - i) Ръдърфордово Обратно Разсейване (RBS) в случайна и канализираща геометрия;
7. Да се изследват нов клас окисно-нитридни компаунди с цел приложението им във фотокатализата, соларните фотоклетки и създаването на самопочистващи се оптически повърхности.
8. Да се изследва зависимостта на ширината на забранената зона от съдържанието на азот и възможностите за нейното моделиране с цел повишаване ефективността на абсорбцията на светлинна енергия.

За постигането на тази цел ще бъдат нанесени тънки слоеве от титанови оксинитриди върху силициеви и кварцови подложки. Ще бъдат аналитично пресметнати многослойни структури с различен химически състав.

Следните експериментални и аналитични методи следва да бъдат използвани:

- a) Реактивно радио-честотно (RF) магнетронно разпрашване;
- b) Ръдърфордово Обратно Разсейване (RBS);
- c) Рентгенова дифракционна спектрометрия под малък ъгъл (GIXRD) ;
- d) Ъгъл на контакт (wettability);
- e) Атомно Силова Микроскопия (AFM);
- f) Оптическа спектроскопия (OS).

3. КРАТКО ИЗЛОЖЕНИЕ НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД

В глава първа са разгледани теоретичните основи на пресмятане на отложената енергия и концентрационните профили при израстване на тънки слоеве чрез PVD. Концепцията за средната енергия отложена на атом от йонна бомбардировка е характеристична за уплътняването базирана на каскадният ефект от колизионни стълкновения. Тази енергия досега бе оценявана вземайки предвид всички атоми претърпяващи отместване при каскаден режим. Тук ще въведем някои съображения отнасящи се до процеса на уплътняване в следствие на йонната бомбардировка. Подходът позволява изработването и прилагането на формализъм за количествено оценяване на оптималната степен на йонното асистиране. Ние допускаме, че при израстването на филм с йонно асистиране, не всички атоми намират най изгодната позиция в енергетичен аспект. Това води до ниска степен на пакетиране-уплътняване на слоя в сравнение с обемния материал. Обратно, тези атоми които претърпяват отместване, намират най-вероятно по-изгодни в енергетично отношение позиции, т.е. постига се по-висока плътност на подреждане. Приемаме също, че този процес на уплътняване има място в най-външните слоеве, където процесът на прегрупиране на атомите е най-вероятен и може да резултира в атермална* релаксация на атоми в ниски енергетични центрове.

Предложеният модел се базира на постулата, че филми с максимална плътност ще бъдат отложени ако средната енергия на атом от външния слой с дебелина от 1-2 константи на решетката ($1 \text{ l.u.} = (\frac{1}{2}) a_0$; a_0 – разстояние на решетката) е от порядъка на активационната енергия W на процеса на прегрупиране (rearrangement process). Последната се определя от кохезионните сили вследствие на съседните обграждащи атоми в слоя. В следващите оценки за стойност на W ние ще приемаме повърхностната енергия на свързване.

Отложената енергия на атомите на израствания слой може да бъде доставена от йоните на инертен газ, или от йони (един или повече) вземащи участие в химическия състав на слоя.

В случая когато йонното асистиране се извършва с йони на инертен газ, атомите на слоя са отложени като ниско-енергетични неутрали (няколко eV) посредством изпарение или разпрашване. Скоростите на кондензация на съставките са $v_1 \cdot s_1, v_2 \cdot s_2, \dots$, където v ($\text{cm}^{-1} \text{ s}^{-1}$) са плътностите на потока на термалните частици и s – техният коефициент на захват. Тези скорости остават

постоянни по време на израстването на филма и определят неговия състав. Трябва да отбележим, че когато дадена съставка формира химическо съединение с друга, коефициентът на захват на първата може да зависи от отношението на плътностите на потока на двете съставки. Последното трябва да се има предвид при оценка на състава на слоя.

Ако разгледаме пример на TiN_y получен при изпарение на Ti в N_2 атмосфера при съответни скорости на кондензация $v_{Ti} \cdot s_{Ti}$ и $v_{N_2} \cdot s_{N_2}$. Практически $s_{Ti} = 1$ при достатъчно ниски температури на отлагане T_d , докато $s_{N_2} = f(v_{N_2}/v_{Ti}, T_d)$. Последната зависимост може да бъде полезна при оценката на стойността на $y = (v_{N_2} \cdot s_{N_2}/v_{Ti})$ [8].

Дълбочинните профили на отложената енергия $\epsilon(x)$ на атом в изграждащия се филм се описват с уравнението:

$$\epsilon(x) = \frac{v_i \cdot E_{dam}^{tot}}{(v_1 \cdot s_1 + v_2 \cdot s_2 + \dots)} \cdot \int_0^x F_D(x) \cdot dx \quad (1.1)$$

където, v_i е плътността на йонния поток, E_{dam}^{tot} е пълната енергия отложена от един йон за отместване на атомите в слоя и $F_D(x)$ е разпределението на вероятността на отложената енергия.

Когато йонното асистиране се постига с йони които участват във състава на филма, т.е образуват химическо съединение с него, се наблюдава дълбочинно разпределение на отложените йони поради имплантация на тези съставки и поради процеса на непрекъснато динамично израстване на филма. Нека да считаме израстването на филм съставен от две компоненти които ще наречем I и A. Първата е отложена като енергетични частици с енергия E и плътност на потока v_i . Втората е отложена като ниско енергетични частици с плътност на потока v_a и коефициент на захват равен на единица. Броят на оставащите термални частици в слоя от последната компонента (на единица площ за единица време) е $N_a = v_a - v_i \cdot Y$, където $Y(E)$ е коефициента на разпръскване за тази компонента. Така, дълбочинното разпределение на отношението N_i/N_a се дава с израза:

$$\frac{[N_i]}{[N_a]} = C(x) = \frac{c}{1 - cY} \cdot \int_0^x F_R^A(x) \cdot dx \quad (1.2)$$

където, $c = v_i / v_a$ и $F_R(x)$ описва вероятностното разпределение по дълбочина на имплантираните енергетични частици. Когато оценяваме отношението N_i/N_a , максималната стойност на фактора $c / (1 - cY)$ трябва да бъде ограничена до стойност която възпрепятства отношението N_i/N_a предсказано от уравнение (1.2) да надхвърли стехиометрията на разглеждания компаунд. Над този лимит, ефект на дифузия от I-богатия обем към A-богата повърхност се наблюдава [9]. Този феномен трябва да бъде отчетен по адекватен начин.

Търсим функция $\varepsilon(x)$ описваща дълбочинните профили на разпределението на енергията отложена в отместване на атом от първоначалното му място. Тази функция трябва да отчита освен това разпределение, но и също промените в концентрацията на частиците по дълбочина x . Нека още веднъж да вземем под внимание примера от 2.2 за двукомпонентна система. Аналитичният израз за $\varepsilon(x)$ в този случай е:

$$\varepsilon(x) = c \cdot E_{\text{dam}}^{\text{tot}} \cdot \int_0^x F_D(x) dx / [1 + c \cdot \int_0^x F_R(x) dx], \quad (1.3)$$

Средната енергия на атом в тънък слой от филма с дебелина $\delta x = (x_2 - x_1) \leq 6 - 8 \text{ \AA}$ се дава достатъчно точно от уравнение (1.3) когато се интегрира за $x = (x_1 + x_2)/2$.

Пресмятането на входните величини в уравненията е базирано на теорията LSS за пространственото разпределение на енергията и на съответните моменти по дълбочини отговарящи на разпределението на йонния обхват, както и на някои елементи от транспортната теория на разпределение на йонния пробег [10-11]. LSS теорията разработена от Lindhard и сътрудници [12-14], е базирана на статистически модел на атом – атом стълкновение.

Величините от които се нуждаем за да пресметнем отложената енергия на атом в отмествания и концентрационните профили на израстващия филм са:

$E_{\text{dam}}^{\text{tot}}, \int_0^x F_R(x) dx$ и $\int_0^x F_D(x) dx$. Първата от тях се дава с израза:

$$E_{\text{dam}}^{\text{tot}} = \frac{1}{\Pi} \int_{\Pi E_d/\Lambda}^{\varepsilon} \frac{s_n(\varepsilon)}{s_n(\varepsilon) + s_e(\varepsilon)} \cdot d(\varepsilon) \quad (1.4)$$

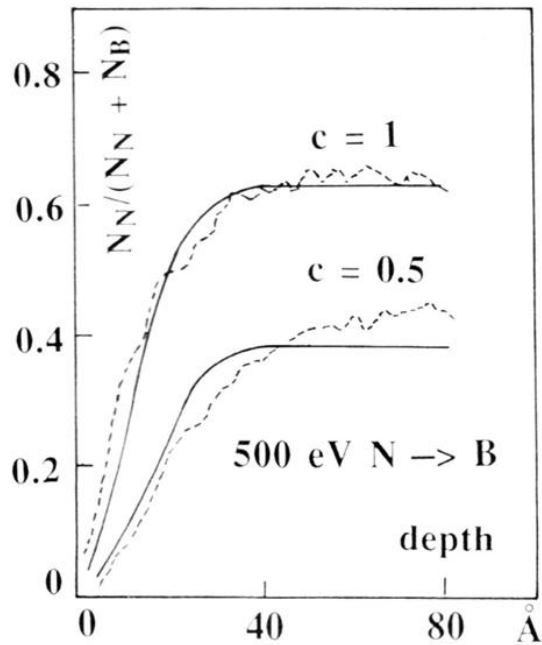
където ε е бездимензионната редуцирана енергия:

$$\varepsilon = PE = \frac{0.03253M_a}{Z_i Z_a (M_i + M_a)(Z_i^{0.23} + Z_a^{0.23})} E \quad (1.5)$$

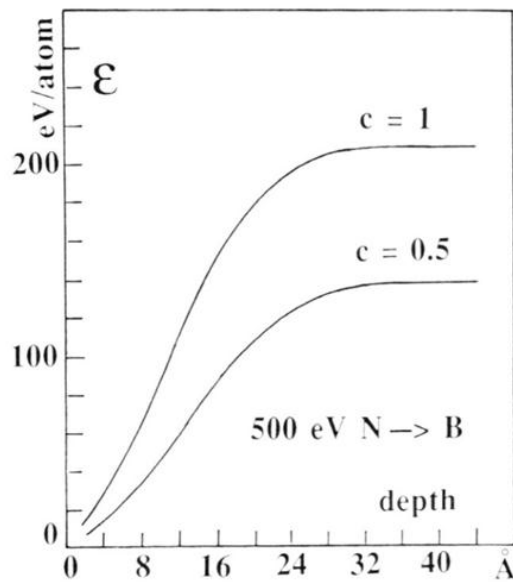
Като пример за концентрационни профили и профили на отложената енергия, ще разгледаме случай на *h*-BN тънки слоеве получени чрез йонно-асистирано PVD. В този случай, плътността на потока на атомите на бора е ν_B , докато йонната бомбардировка е осъществена с азотни йони.

Избрахме този случай, с цел да се сравнят пресметнатите концентрационни профили и профилите на отложената енергия с динамичния бинарен колизионен модел – TRIDYN [18, 19]. Бомбардиращият азотен йон при среща с повърхността се разпада на два атома N – N, като всеки един от тях притежава половината от първоначалната енергия на йона. Плътността на потока и енергията на тези частици трябва да бъде отчетена когато се пресмятат входните величини на уравненията (1.2) и (1.3). Респективно, коефициентът на разпрасване Y трябва да бъде отчетен в случай на разпрасани B атоми от азотен атом. Стойностите на Y които използваме са 0.42 и 0.12 B/N за енергии на азотния атом от 500 eV и 125 eV, респективно [20]. Когато пресмятаме концентрационните профили $C(x) = N/B$, използваната стойност на E_d е 25 eV. Пресметнатите стойности за λ са 7 Å и 19 Å за 125 eV и 500 eV азотен атом, респективно. Нашите резултати заедно със симулационните [21] дълбочинни профили са дадени на Фигура 1.1. Може да се види, че аналитичната обработка е достатъчно близка до тази получена чрез рафинирани и сравнително скъпи компютърни симулации. Фигура 1.3 показва дълбочинните профили на отложената енергия в отнемване на атом.

Предложени са аналитични изрази за оценка на концентрационните и дълбочинни профили на отложената енергия на атом от израствания слой чрез йонно-асистирано физическо парно отлагане. Входните величини на аналитичните изрази са пресметнати базирайки се на LSS теорията за сечение на захват и пробег на йоните в твърдото тяло. Сравнение на предложени аналитичен модел с компютърна симулационна програма е направено за случай на израстване на хексагонален бор-нитрид, като получените резултати показват много добро съгласие между двата подхода.



Фиг. 1.1 Дълбочинни профили на азот получени чрез компютърна симулация (пунктир) и пресметнати (непрекъсната линия) за $c = 1$ и $c = 0.5$ за 500 eV азотни атоми.

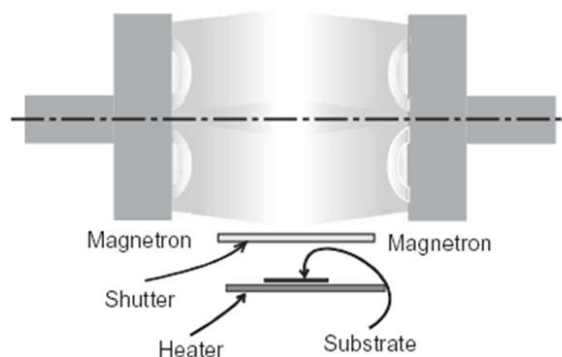


Фиг. 1.3 Пресметнати дълбочинни профили на отнемстване на отложената енергия на атом при $c = 1$ и $c = 0.5$ за 500 eV азотни атоми. $E_{\text{dam}}^{\text{tot}} = 438 \text{ eV}$.

Намерена е ширината на активната зона в която имат място процесите на преразпределение на атомите и групирането им за формиране на компаунд с

максимална плътност. Тази ширина е равна на 1 до 1.5 (l.u.) константи на съответната кристална решетка. Входните величини на аналитичните изрази са пресметнати базирайки се на LSS теорията за сечение на захват и пробег на йоните в твърдото тяло.

Глава втора разглежда физическите методи за оценка и изследване на тънки слоеве и по-точно изследването на структури от типа $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ / $SrTiO_3$ чрез Ръдърфордско обратно разсейване (RBS). Целта е изучаването на фазовите трансформации при тънки мултислойни структури от Високотемпературен Свръхпроводник - $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ (YBCO) и $La_{0.7}Sr_{0.3}MnO_3$ (LSMO) посредством синхротронна радиация. Тези трансформации и процесите на фазовите взаимодействия бяха изучени *in situ* в кислородна атмосфера и при високи температури. Това беше възможно използвайки ROBL при ESRF – (Rossendorf Beamline at European Synchrotron Radiation Facility). Температурните обхвати и особеностите на свръхпроводящите фази са описани анализирайки промените в параметрите на кристалната решетка и еволюцията на съответните отражения. Беше наблюдавано формирането на нови и неочаквани фази. **Установен е температурният диапазон за формирането на свръхпроводящата фаза на YBCO, - важен резултат липсващ досега в световната литература.** За постигането на тези цели, специална високотемпературна вакуумна камера, работеща с реактивен газ беше конструирана и адаптирана към специален гониометър. За нанасяне на високо температурни свръхпроводящи (HTC) филми, система от DC магнетрон с off-axis ориентирана мишена е използвана и илюстрирана на Фиг.2.1



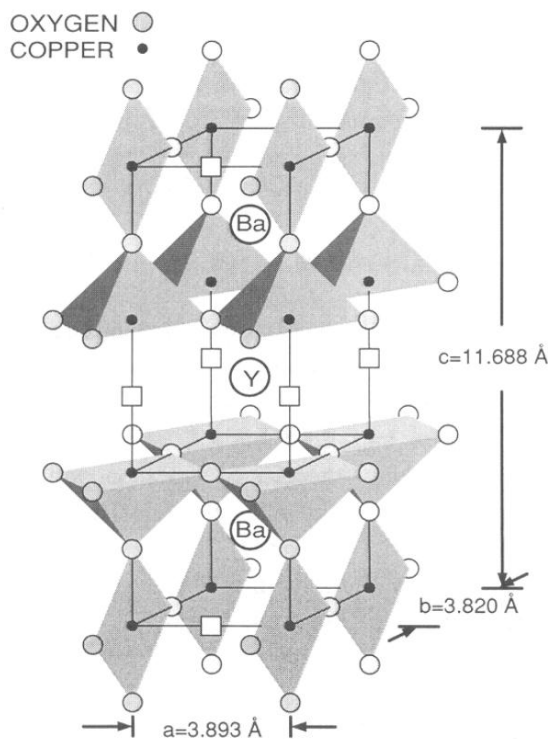
Фиг. 2.1 Балансирана DC магнетронна система с of-axis разположение на субстрата

Свръхпроводимостта видимо съществува във филми с дебелина до 10 Å, в по-ниски граници е трудно да се установи, защото такива дебелини водят до непостоянен и прекъснат кристален строеж. Магнитните и електрични свойства на мултислойната структура от S/F са силно зависими от условията на нанасяне, кристалното несъответствие с подложката (lattice mismatch) и дебелините на филмите [2]. Различни комбинации от YBCO/LSMO и LSMO/YBCO нанесени при различни експериментални условия, бяха характеризирани посредством Рентгенова Дифракция, където мощен сноп от синхротронен източник бе използван. Последното условие е необходимо за следене в реално време на фазовите преходи имащи място в еволюцията на кристалния строеж на разглежданите тънки слоеве. За изучаване на химическия състав и разпределението му по дълбочина и качеството на интерфейсите, Ръдърфордско Обратно Разсейване (RBS) е техниката която единствено може да отговори на тези предизвикателства.

Безконтактни измервания бяха осъществени с цел да се изучат електричните и свръхпроводящи свойства на филмите. Стойностите на критичната температура и плътностите на критичния ток са съответно, $T_c \sim 86$ °K и $J_c \sim 0,7 \times 10^6$ A/cm² за YBCO филмите отложени като долен слой и $T_c \sim 88$ °K и $J_c \sim 1,7 \cdot 10^6$ A/cm² за YBCO отложен като слой на повърхността.

Единична кристална клетка на YBCO е показана на Фиг. 2.2, представляваща клас перовскитни структури с кислородни дефекти на клетката и с три единични и свързани помежду си кристални единици. Перовскитите имат свойството да абсорбират или отдават кислороден атом и следователно те са нестехиометрични по отношение на този елемент. Много усилия са положени за установяване на корелация между кристалната структура и съдържанието на кислород с критичната температура T_c . С нарастването на кислородното съдържание от 6.3 до 7 атома на клетка, наблюдава се нарастване на T_c от 30 до ~90 °K. Едновременно и двете константи на решетката a и c се намаляват, докато константата b нараства. Това се случва в рамките на 1% и за трите параметъра [3].

Счита се, че транспортът на тока има място по дължина на Cu-O равнините (b -axis). Пирамидалните CuO₂ равнини, перпендикулярни на оста c са типични за тази система, както и за други високо-температурни керамични материали.



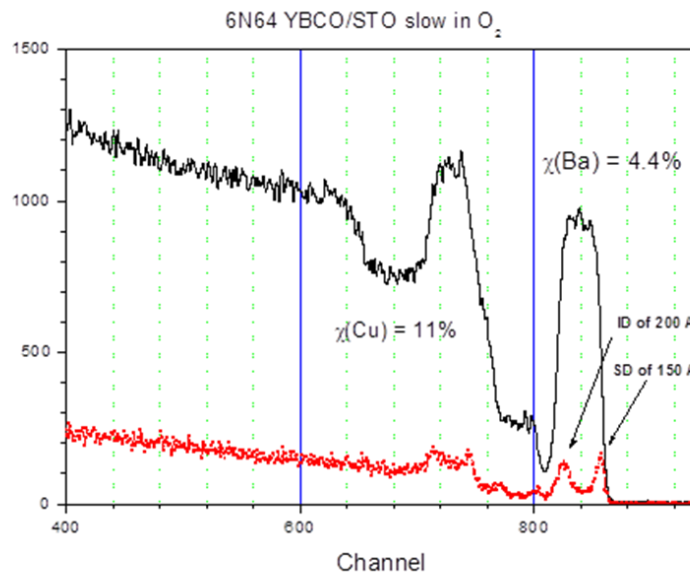
Фиг. 2.2 Структурен модел на единична $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ клетка. Квадратите представляват ваканционни кислородни центрове.

Посредством ефекта на атомно отместване и създаване на ваканции, кислородът задължително променя валентността на Cu, както и на дължината на Cu-O връзката. Увеличението на O води до намаляване валентността на Cu и до увеличаване на дължината на Cu-O връзката.

За да се изучи относителното кислородно съдържание, три типа YBCO/STO структури бяха нанесени при променлив параметър на кислородното парциално налягане и температурата на отвърщане. Първият, **образец А** е отгряван бавно в продължение на 1 час при налягане на O_2 700 mbar, **образец В** е отгрят бързо, около 20 min при същото налягане и **образец С** е отгрят при липса на кислород.

На Фиг. 2.4 са показани RBS спектри в случайна и канализираща геометрия за (00l) ориентиран YBCO/STO филм с аксиално отклонение/разширение на израстване по оста $c = 0.1^\circ$. Параметърът χ_{\min} е измерен в канализираща геометрия по оста c при 1.7MeV и неговата стойност е 4% за равнината на Ba и Y атоми, докато стойност от 11% е намерена за равнината на Cu атоми. **Тези стойности, които са най-добрите резултати**

получени в тази работа, могат да бъдат сравнени с най-добрите резултати публикувани в световната литература за магнетронно разпрасени тънки слоеве от YBCO нанесени върху субстрати от SrTiO₃. Наблюдаваната разлика в стойностите на χ_{\min} между Cu и другите катиони е свързана с факта, че по продължение на *c* – оста два различни вида от катионни редове съществуват в структурата на YBCO, т.е. Cu редове и тези на (Ba, Y). Така факта, че Cu редове имат по-ниски средни стойности на атомното число, или по-нисък линеен заряд по отношение на (Ba, Y) редове, по-слаб ефект на каналиране и следователно се очакват по високи стойности за χ_{\min} . Точните стойности на χ_{\min} измерени за YBCO филми със същото ъглово отклонение (angular spread) по отношение на *c*-оста, зависи изключително от кислородното съдържание в филма. Факт е, че по-високи стойности на χ_{\min} са наблюдавани при филми имащи по-високи стойности на *c*-параметъра които са характерични за ниска O₂ концентрация. Таблица 2.1 показва относителния елементен състав получен след прецизна RBS симулация използвайки програмата RUMP [7]. В Ba и Cu ред (Фиг. 2.4) са отбелязани два отличаващи се пика с SD (surface dislocations) и ID (interface dislocations) които отговарят на много тънки слоеве от дезорганизирана материя на повърхността и на интерфейса съответно.

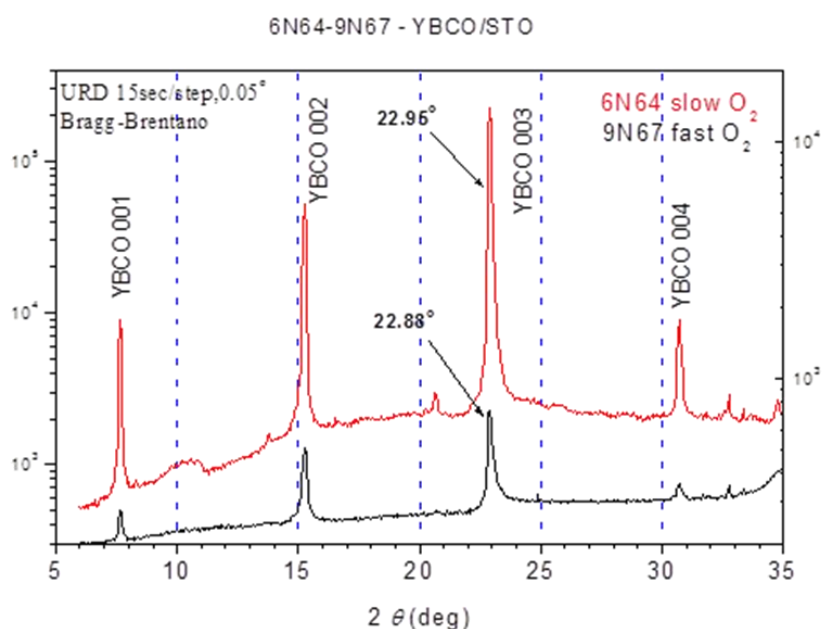


Фиг. 2.4 1.7MeV ⁴He⁺ RBS в случайна (плътна линия) и каналираща геометрия (точки) за YBCO/STO слоеве отгряти бавно в кислородна атмосфера (образец А).

Таблица 2.1. Химически състав на трите структури отгряти при различни условия

Sample	Thickness (nm)	Y	Ba	Cu	O	C	Ar
A	110	1.1	1.85	3	7	—	0.12
B	130	1.05	1.85	3	7	—	—
C	125	1.1	1.75	2.9	6.4	0.2	—

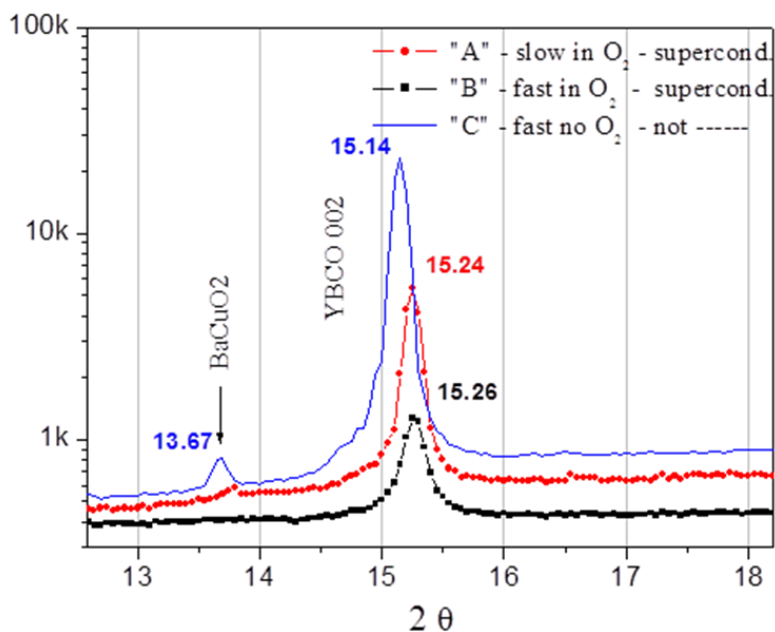
Рентгеновите анализи на *in situ* отложените YBCO слоеве показват, че всичките техни равнини (a, b) са паралелни на STO (100) субстрат – Фиг. 2.5.



Фиг. 2.5 Рентгенови спектри на YBCO/STO за образци А и В.

Отражение (002) на YBCO филмите за трите образци, А, В и С са показани на Фиг. 2.7. Както може да се види от химическия състав на трите образци, показан в Таблица 2.1, единствената разлика в състава е това на кислородното съдържание. Отместването на θ -2 θ при отражение (002) между слоеве А и В е

почти незначително - 0.02° , но при сравнение с образец С, отместването е 0.1° - 0.12° . Тук е мястото да се отбележи, че независимо колко прецизна е RBS симулацията, разлики в кислородното съдържание между образци с близки концентрации на леки елементи е много трудно да бъдат разграничени, както е случаят за образци А и В. Противоположно, образец С има относителна концентрация на кислорода 6.4 атомни процента и не е свръхпроводящ.

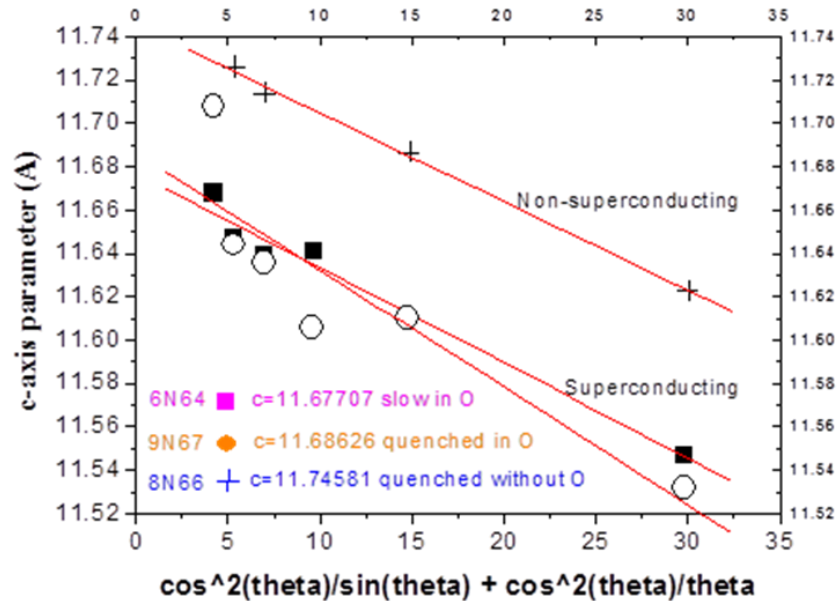


Фиг. 2.7 Увеличени XRD спектри на YBCO (002) отражение за трите типа структури – YBCO/STO

2θ	"c" Å
15.14	11.75
15.24	11.68
15.26	11.67

От по-горната илюстрация става ясно, че отместване на 2θ към по-малките ъгли е характерно за увеличаване на параметъра c на кристалната решетка, което от своя страна говори за ваканции на кислород. Последното води до загуба на свръхпроводящите свойства на свръхпроводниковата керамика.

Това важно заключение е подкрепено и с измерване на зависимостите на Нелсън – Релей, показани на Фиг. 2.8 от които зависимости с голяма точност е определен параметъра c на кристалната решетка.



Фиг. 2.8 Пресметнати константи на решетката за трите вида YBCO/STO структури въз основа зависимостта на Нелсън Релей.

Както се вижда, пресметнатите константи за c -параметъра за филмите А, В и С са 11.67, 11.68, и 11.75 Å респективно. Тези отмествания са свързани с кислородното съдържание в кристалната решетка, където по-големият параметър отговаря на по-ниско кислородно съдържание. Когато става дума за отместване на пикове от тяхната оригинална позиция, ние изключваме повърхностната зона и се отнасяме към обемния стехиометричен материал.

Подобно отместване на позицията на пикове, спрямо оригиналното им положение в обемния материал, може да се наблюдава при несъответствие в параметрите на клетката (lattice mismatches) на слоя със субстрата. Както беше споменато, при сравнение на канализирания RBS спектър със случайния такъв, високите стойности на χ_{\min} се срещат при филми характеризиращи се с високи стойности на c параметъра, което означава ниска кислородна концентрация в кристалната решетка.

Посредством високо-прецизна RBS симулация беше намерено, че независимо колко добро е качеството на даден слой, съществува интерфейсна област на нехомогенност с дебелина от 20 до 40 nm във всички изследвани наши структури, както и при други автори [8]. Като пример, Таблица 2.2 и Таблица 2.3 показват разпределението на относителната дълбочинна концентрация на елементите за образци В и С.

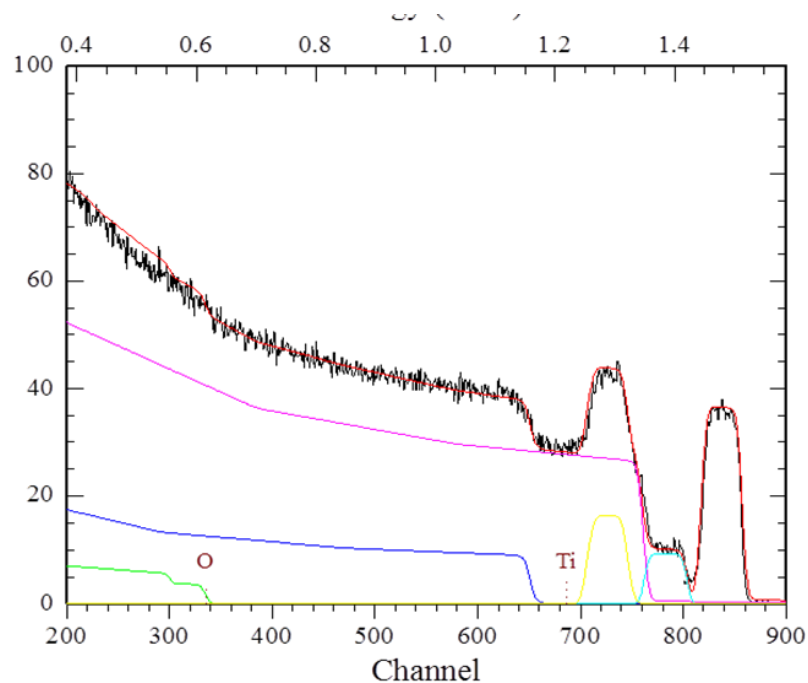
Таблица 2.2. Относителна стехиометрия на образец В за различни дълбочини на базата на RBS симулация.

Sample B (nm)	Y	Ba	Cu	O	Ar	Sr	Ti
130	1.1	1.85	3	7	0.12		
5	—	0.6	2	4	—	1.5	2.5
2	—	1	—	2.5	—	1	2.5
10000	—	—	—	2.9	—	1	1

Таблица 2.3. Относителна стехиометрия на образец С за различни дълбочини на базата на RBS симулация.

Sample C (nm)	Y	Ba	Cu	O	C	Sr	Ti
125	1.1	1.75	2.9	6.4	0.2	—	—
25	0.5	0.8	1.8	4	—	1	1
10000	—	—	—	3	—	1	1

За да се направи една по детайлна и увеличена картина на твърдотелните процеси имащи място на интерфейса, високо прецизна симулация бе извършена, като областта близка до интерфейса със стронциевия титанат е анализирана с точност буквално под 100 Å. По долу на Фигури 2.9 е показана високо прецизна симулация, като на Таблица 2.4 – детайлното разпределение на елементите в близост до интерфейса.



Фиг. 2.9 1.7MeV $^4\text{He}^+$ високо прецизна RBS симулация на образец А

Таблица 2.4 Високо прецизно елементно разпределение по дълбочина за образец С отгрят в отсъствие на кислород.

Depth [nm]	Y	Ba	Cu	O	C	Sr	Ti
100	1.1	1.8	3	6	0.4	-	-
26	1	1.8	2.8	6	-	-	-
14	-	0.6	1.8	2	1.6	1	0.2
8	-	0.8	1	3	1	-	-
10000	-	-	-	3	-	1	1

От таблица 2.4 става ясно, че интерфейсен слой с дебелина около 20 nm от BaCuO_2 се формира когато съдържанието на кислород е недостатъчно в работната атмосфера и съответно слой не притежава

желаните свръхпроводящи свойства. Както ще се види по-долу този феномен е допълнително изследван и доказан **чрез синхротронна радиация в реално време.**

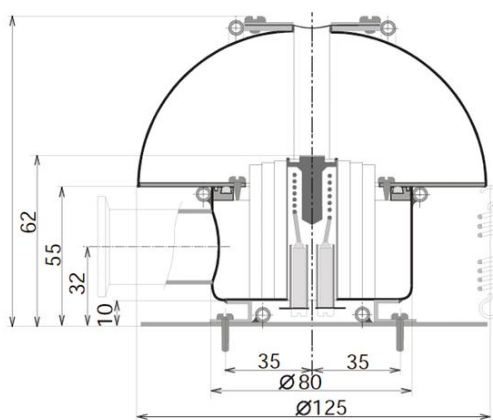
Три типа структури YBCO/STO бяха нанесени при различни условия и характеризирани с цел разрешаването на множество въпроси относно механизмите на израстване, фазовите трансформации и фазови взаимодействия. За измерването качеството на кристалинност на филмите, бе оценен параметърът χ_{\min} въз основа на RBS спектри измерени в случайна и канализираща геометрия. В случай на аксиално каналиране по продължение на с-оста на израстване, бяха намерени стойности от 4.4% за Ва и У атоми и 11% за Си атоми респективно. Точните стойности на χ_{\min} за слоеве със същото ъглово отклонение по с-оста ($\sim 0.1-0.8^\circ$) зависят от кислородното съдържание. Всъщност, филми с високи χ_{\min} параметри имат по-високи стойности на с параметъра, характерно за ниска кислородна концентрация.

Високото качество на кристалинност за всички изучени структури бе доказано от изявените (00l) отражения и от ниските стойности на FWHM параметър за YBCO (005). Интерфейсна област с ширина от 20 – 25 nm е формирана на интерфейса със STO субстрат предимно от бариери и медни окиси. Ширината на тази област е сравнително малка, когато достатъчно кислород е осигурен по време на процедурата на отгряване.

Фазовите трансформации протичащи при високо-температурното формиране на свръхпроводящите фази на $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-\delta}$ са изучени с помощта на **синхротронна радиация в реално време.** Същността на изследването се състои в температурно третиране на кристални YBCO слоеве анализирани в реално време чрез синхротронно разсейване на Х-лъчи. Изучаването на дифракционните спектри по време на отгряване, позволява определяне на времето и съответната температура за формирането на свръхпроводящата фаза. Същевременно, може да се определи областта на температурната и фазова стабилност чрез увеличаване времето на експеримента. При запис на спектри при различни температури може да намерим еднозначно точната температурна област на формиране на свръхпроводящото състояние. Изучаваната структура е 40 nm „закален“ във вакуум YBCO слой нанесен върху SrTiO₃ субстрат. Този експеримент е замислен да симулира процеса на кислородно насищане и следене формирането на свръхпроводящата фаза, така както това би се случило в конвенционална вакуумна система. Поредица от спектри са

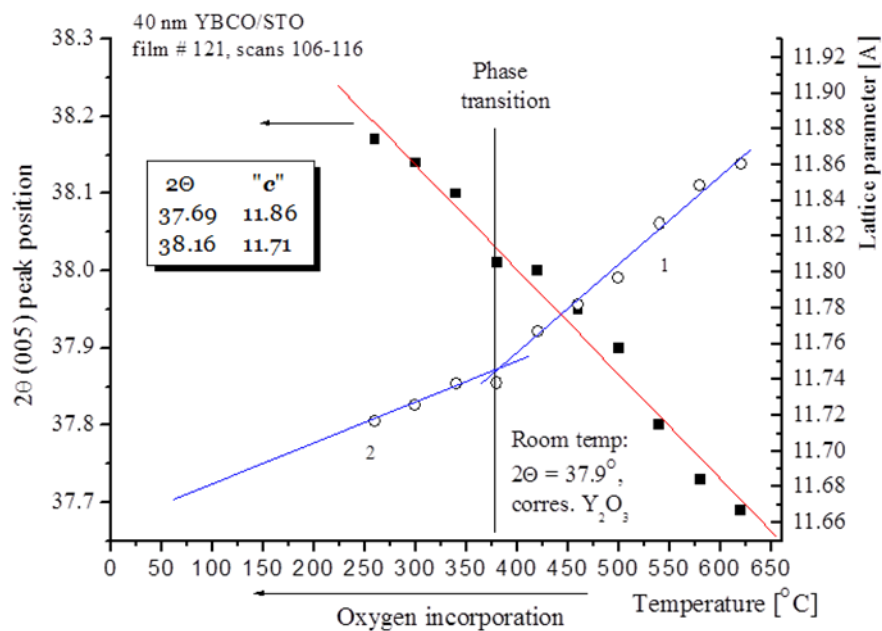
измерени от 650°C до стайни температури при налягане на кислорода от 900 mbar, като кислородното съдържание е свързано с изменението на константата на кристалната решетка на слоя.

За постигане на тази цел специална вакуумна камера беше конструирана и предвидена за монтаж на гониометър, работеща с кислородна атмосфера и високи температури – Фиг. 2.11. Сферичен отвор от polyamide - картон, прозрачен за рентгеновото лъчение е предвиден като входно-изходно пространство за X-радиацията, който е устойчив на високи температури и не оставя остатъчни продукти.



Фиг. 2.11 Вакуумна камера с нагревател оперираща в кислородна атмосфера при температури близки до 800°C, конструирана за работа на гониометър на синхротронно лъчение. Всички размерни единици са в “mm”.

Пресметнат е параметърът c на кристалната решетка във функция от температурата, който еднозначно е свързан с кислородното съдържание. На Фиг. 2.12 е представена еволюцията на YBCO (005) отражение във функция от температурата на отгряване. Правата линия отговаря на отместването на позицията на пик (005) във функция от температурата. Това отместване е свързано с поглъщането на кислород в кристалната решетка, водещо до преход от една фаза към друга. **Става дума за преход от тетрагонална фаза, наречена още „зелена“ към орторомбична, която всъщност е желаната свръхпроводяща фаза.** Знае се, че последната фаза се характеризира с точни граници на изменение на параметъра c на кристалната решетка, като за $\text{CuK}\alpha$ дължина на вълната ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$) тази стойност е $c = 11.68 \text{ \AA}$. Нашите изследвания показват, че границите на изменение на този параметър са от 11.686 \AA до 11.745 \AA . Тези изменения са пресметнати базирайки се на известната формула на Нелсън-Релей и са представени по-горе на Фигура 2.8.



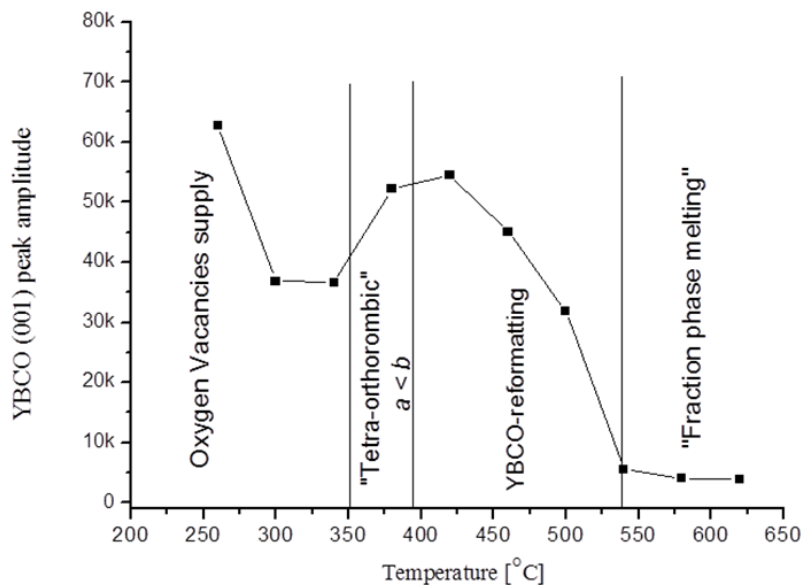
Фиг. 2.12 Еволюция на пик (005) вследствие кислородна абсорбция и съответната вариация на параметъра на кристалната решетка c .

Важно е да се отбележи за дясната ордината на Фиг. 2.12, че границата при която параметърът c преминава от тетрагонална към орторомбична фаза е $c = 11.73 \text{ \AA}$.

Възможно е да се различат два механизма на преход. Първият е високотемпературен при който се формират закалени фази от Y_2O_3 и $BaCuO_2$ и съществуват заедно с пореста YBCO фаза с разтворен кислород до 6.36 атомни процента. Такава смес има критична температура в границите на 30-40°K. Тези фази и връзки съответно, изчезват впоследствие и ново отражение (111) се появява при 33.74°. Вторият механизъм на преход настъпва при температури по-ниски от 400°C и се отнася до допълнително накислородяване на орторомбичната клетка. Много вероятно е чрез дифузионен процес кислородните атоми да заемат свободните ваканционни центрове между пирамидалните CuO_2 равнини (Фиг.2.2). Експериментът беше провеждан до температури 260°C и при тази температура параметърът c на кристалната решетка е равен на 11.71 Å. Отговарящото кислородно съдържание е 6.7 според Jorgenson et al [9]. Тази стойност отговаря на свръхпроводящ филм с висока степен на кристалинност. Ако екстраполираме линия 2 до стабилни температури ще получим параметър на решетката равен на 11.67 Å, отговарящ на $Y_1Ba_2Cu_3O_7$.

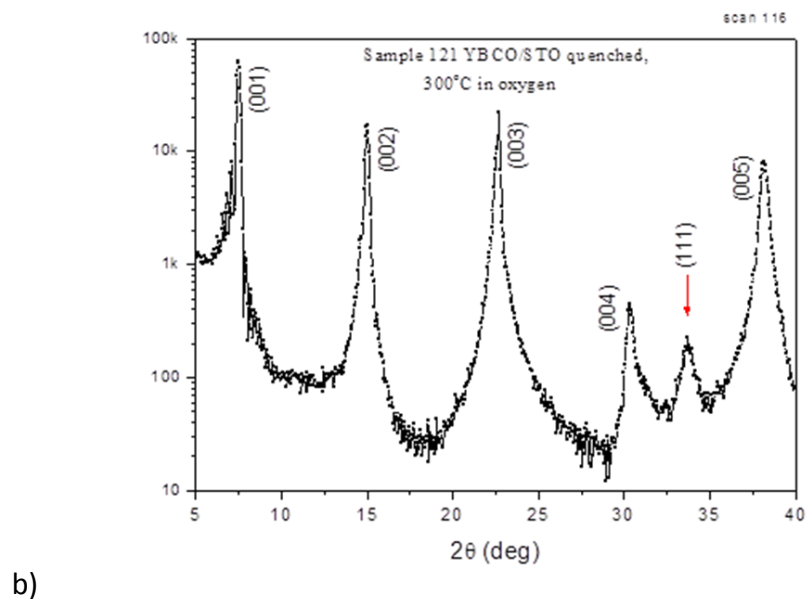
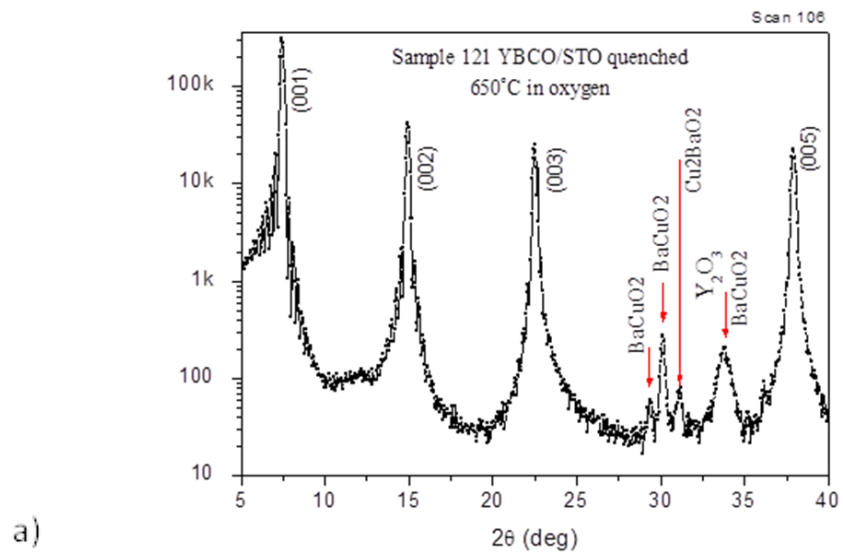
На Фиг. 2.13 четири температурно-фазови прехода са разграничени. Първият сме го нарекли „фаза на разтворените фракции“ и той се характеризира с много нисък пик на амплитудата в температурния интервал 620-540°C. В тази област закалената YBCO фаза, заедно с други кубични фракции се разтопяват и са подложени на трансформации. Във втория преход наречен “YBCO – реформатиране“ относително бързи процеси на модификации от кислородна дифузия водят до реформатиране на единичната YBCO клетка, свободна вече от други примеси. След тази температурна област, настъпва разделяне на осите a и b и се осъществява тетрагонално-ромбичен фазов преход. **Приключването на този сравнително бърз процес на реформатиране на клетките, перфектно съвпада с намерените две области на преход въз основа еволюцията на (005) YBCO пик, показана на Фиг. 2.12.** Последната област е наречена „Запълване на кислородните Ваканции“ и е „най-студената“ част на процеса, където само незначителни процеси на кислородна дифузия водят до допълнителни промени в параметрите на кристалната решетка, подобрявайки нейното

качество, респективно увеличавайки критичната температура на прехода в последствие.



Фиг. 2.13 Температурна еволюция на YBCO (001) отражение и съответните области на преход/фазови трансформации

На Фиг. 2.15 (а, b) е представена извадка от серия данни снети на SR-XRD експеримент, отнасящи се до запис при 650°C – Фиг. 2.15 (а) и последен запис от тази серия при най-ниската температура от 300°C, при която има място формирането на свръхпроводящата фаза на YBCO. Трябва да се отбележи, че когато тънък свръхпроводящ филм се нанася при недостатъчна кислородна атмосфера, други фази могат да бъдат формиранни, такива като BaCuO_2 , Cu_2BaO_2 и/или Y_2O_3 . Тези фази на графиките са отбелязани със стрелки. Всички други YBCO (001) равнини са отместени на ляво към ниските стойности на 2θ в сравнение с орторомбичната свръхпроводяща фаза. Още повече отражение (004) липсва. В края на процеса всички отражения на фазата на BaCuO_2 изчезват и (004) YBCO пик се появява. При завършване на процеса на наислородяване или формиране на свръхпроводяща фаза, всички (001) позиции отговарят на отражения представляващи фаза $\text{Y}_1\text{Ba}_2\text{O}_{6.68}$, отговарящ перфектно на запис № 39-486 от PDF базата данни с параметри на орторомбична кристална решетка - $a = 3.82 \text{ \AA}$, $b = 3.889 \text{ \AA}$, $c = 11.7 \text{ \AA}$.



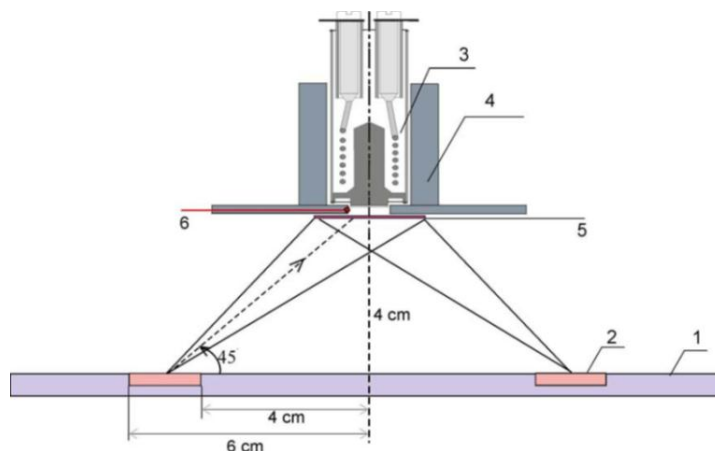
Фиг. 2.15 а) YBCO/STO запис на SR-XRD в началото на кислородната абсорбция при температура 650°C и б) в края на кислородната абсорбция

Проведеният SR-XRD експеримент помага в огромна степен за установяване на температурната област на съществуване на свръхпроводящите фази чрез анализ на параметъра на кристалната решетка c и еволюцията на характеристичните отражения на тънки слоеве от

$Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$, симулирайки по този начин условията на реалния растеж при производствени условия. Температурният обхват на фазовите трансформации (от тетрагонална към орторомбична) беше потвърден от еволюцията на амплитудата на (00l) отражения и от единичния клетъчен параметър. Допълнително по време на този процес, нови и неочаквани оксидни фази бяха наблюдавани и потвърдени също от високо прецизен RBS симулационен анализ. Тези фази бяха забелязани също в наши по-ранни работи и бяха локализирани в тънка интерфейсна зона с ширина 20 nm [11].

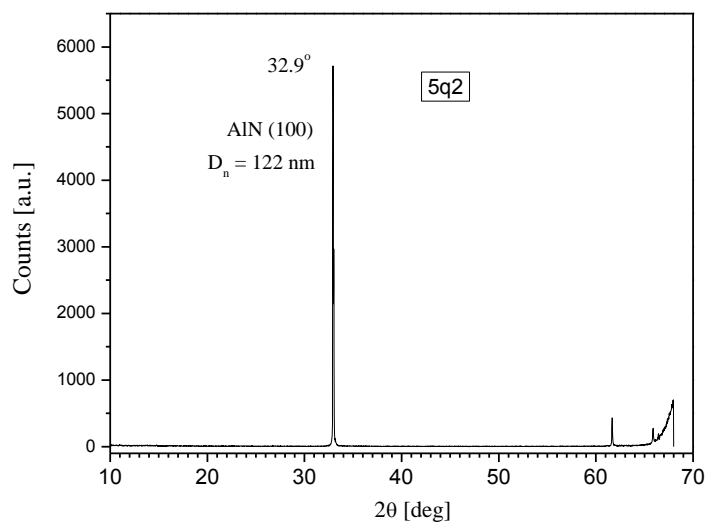
В трета глава са разгледани изследвания и специфични приложения на високо качествени слоеве от алуминиев нитрид, корозионната устойчивост на мултислойни структури и възможностите за моделиране на оптичните свойства на титанови оксинитриди. Последният клас компаунди има решаващо значение за увеличаване ефективността на фотокатализата и соларните клетки, наред с други високо-технологични приложения.

Високо-текстурирани свободни от замърсявания AlN тънки слоеве са отложени върху (100) силиций чрез радио-честотно реактивно магнетронно разпръскване при ниски температури. Схема на разрез илюстрираща мишената и носителя на образците (sample holder) заедно с вграден нагревател са показани на Фиг. 3.1.



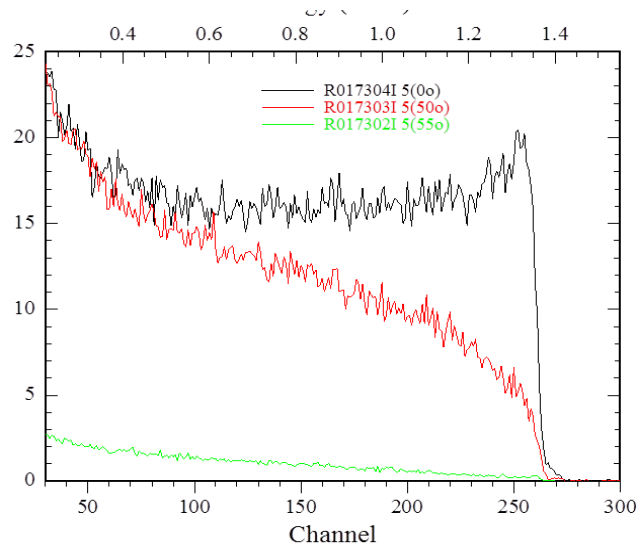
Фиг. 3.1. Сечение на носителя на образците с нагревател и мишена; 1 – Al мишена, 2 – ерозионна зона, 3 – нагревател, 4 – holder (INOX), 5 – образец, 6 – фиксирана термодвойка.

Получените слоеве могат да бъдат разделени на две групи според газовата смес в която са израснали – отложени в среда на чист азот и такива в газова смес (50/50%) от азот и аргон. Всяка група от своя страна се състои от образци нанесени при стайни и високи температури, с и без междинен слой от чист алуминий. Независимо от четирите фактора – газова смес, температура, буферен слой или време на отлагане, слоевете се характеризират със силно отражение при $32.94^\circ \pm 0.1^\circ$ съответстващо на равнина (100) и $35.98^\circ \pm 0.2^\circ$ – респективно на (002). **Силно изразените дифракционните линии (100) и (002) свидетелстват за високо текстурирани фази подобни на единичен кристал.** На Фиг. 3.4 е показан пример за кристалната ориентация и степента на монокристалност на получените слоеве. Вследствие на изработен геометричен модел е намерено че той се състои от колонна структура като ъгълът между тях и повърхността на подложката е равен на 55° . Анализът на стойностите на CDR води до предположението, че филмите са изградени от колони със средна височина 150-180 nm и ширина около 35 nm.



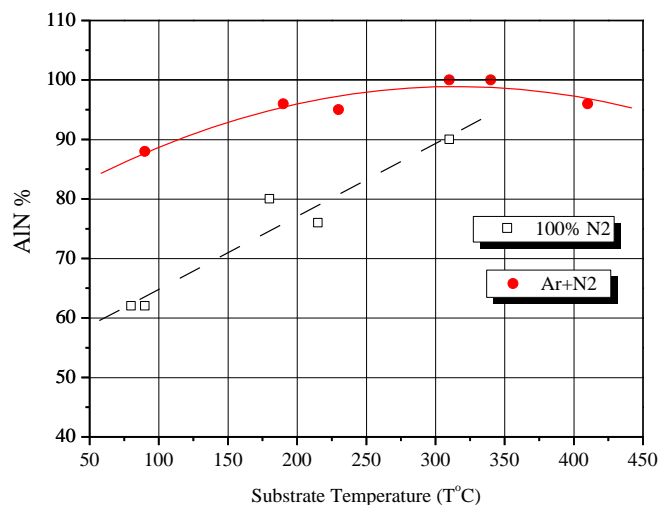
Фиг. 3.4 XRD спектър на монокристален образец *5q2*

За определяне наклона на колоните се основава единствено на спектрите RBS, взети в така наречената канализираща геометрията – Фиг. 3.5.



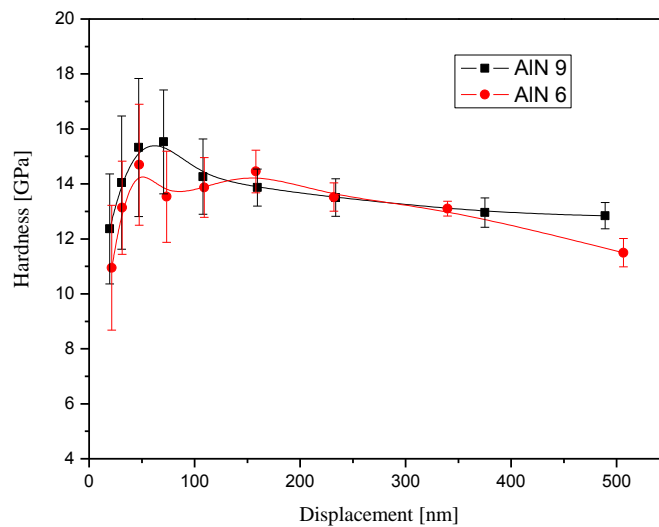
Фиг. 3.5. RBS на образец AlN-15 в случайна и каналираща геометрия; зеленият спектър отговоря на минимум χ_{\min} параметър при 55° спрямо нормалата

Разгледано е влиянието на самостоятелната поляризация индуцирано от високо-честотната плазма върху качествата на слоевете, както и влиянието на химическия състав и структура от съдържанието на газовата смес. Влиянието на температурата на субстрата върху химическите и структурни качества, заедно с предходните фактори е отразено на графика 3.9 която проследява еволюцията на чистата фаза AlN едновременно от три фактора.

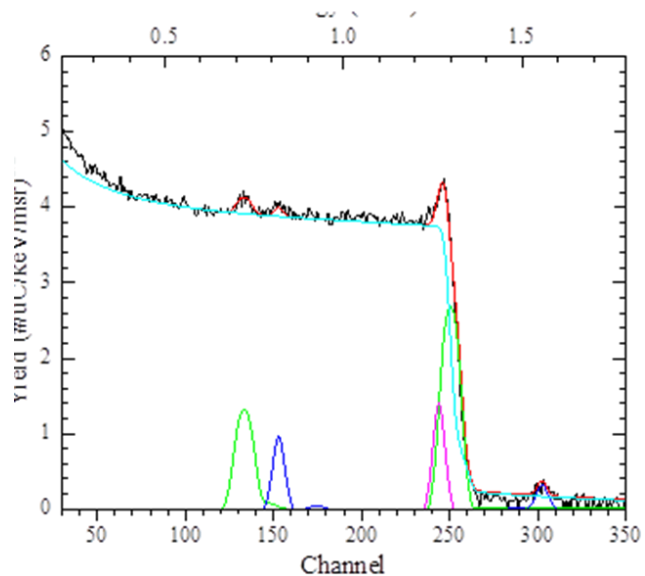


Фиг. 3.9 Процентна концентрация на чистата фаза от AlN във функция от субстратната температура при постоянно налягане на работния газ.

Искаме да отбележим, че не сме очаквали толкова чиста диференциация на влиянието на различните газове среди върху крайния състав на чистата фаза на AlN. Ще се позовем тук на факта, че работното налягане по време на процеса на нанасяне бе в границите 2-3 mTorr, независимо дали чист N₂ или смес от N₂ и Ar са използвани. Вижда се ясно от графиката, че е практически невъзможно да се получат високи стойности на процентното AlN съдържание в филма при температури близки до плазмените само когато се използва азотна среда като работен газ. Съставът на работния газ повлиява също така и на микротвърдостта на получените слоеве - Фиг. 3.15. Измерената твърдост за AlN-6 е 14.2 GPa, а за AlN-9 – 15.4 GPa. Тези два образеца са много подходящи за сравнение, тъй като те имат еднаква кристалографска ориентация, но са нанесени при различни условия - AlN-9 е получен в аргон-азотна атмосфера и температура 200°C. Фигура 3.15 илюстрира красноречиво този факт. RBS спектър с диференцирана симулация (слой по слой) на образец AlN-9 е показан на Фиг. 3.16. Съставът му е 96% чист AlN и минимална концентрация на чист Al (3-4%). **Този образец е един от най-чистите и надхвърля по качество тези използвани като еталони в X-ray спектрометрията.** Буферен слой от чист алуминий с дебелина 60 nm беше отложен преди нанасянето на образец AlN-9.

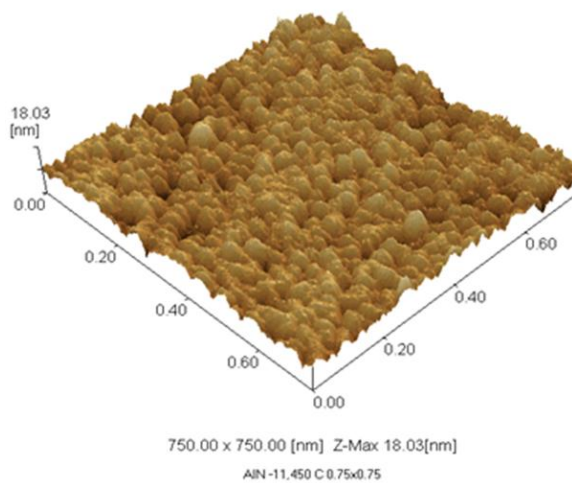


Фиг. 3.15 Профил на микротвърдост за образци AlN-6 и AlN-9



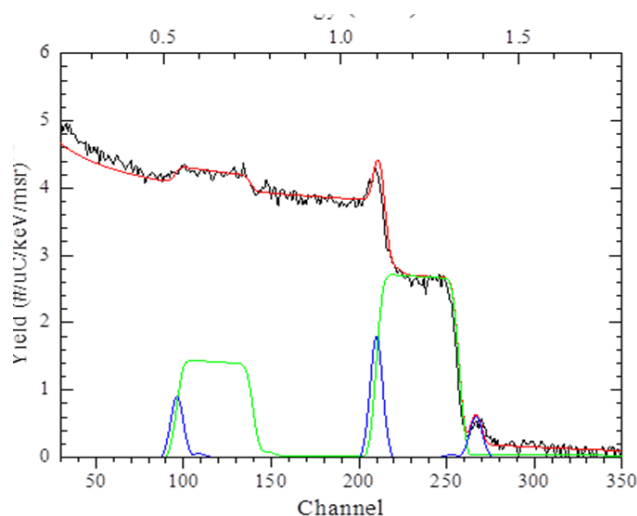
Фиг. 3.16 RBS спектър на образец AlN-9 заедно със симулационната крива (червена). Състои се от 150 nm AlN и 60 nm Al буферен слой

Атомно-силова микроскопия на един от най-чистите образци с микротвърдост от 16 GPa (Таблица 3.1 от Дисертацията) е показана на Фиг. 3.17.



Фиг. 3.17 AFM 3-D изображение в динамичен мод на образец AlN-11. Средно-квадратична грапавост – 2 nm, характеризиращ се с плътно пакетирани структура.

Тук е мястото да дискутираме параметрите на нанасяне водещи до получаване на AlN с най-високо качество по отношение на кристалинност и химическа чистота. Нека да се насочим към образец AlN-11, който е ситуиран в най-високата част на графиката представена на Фиг. 3.15. От кристалографска гледна точка, той е съставен от плътно опаковани високо текстурирани колони, перпендикулярни на повърхността на подложката. Рентгеновата дифракцията разкрива само наличието на (002) равнини. Дебелината на колоните е около 35 nm, стойност която еднозначно се потвърждава от статистическите резултати получени от AFM изображението на слоя, представено на Фиг. 3.17. От друга страна, RBS спектъра и неговата симулация (Фиг. 3.18), разкриват че слой е с дебелина 700 nm състоящ се от 100% AlN. Като особеност тук се наблюдава и незначително включване на Ar, което е неравномерно разпределено по дълбочина на слоя, както логично може да се предполага. Той е концентриран в интерфейсна зона с дебелина от 20 nm, състояща се от чист Al и 3% аргон. Този феномен може да се обясни с относително високата температура на израстване на слоя (300°C), водеща заедно с уплътнителният ефект на йонната аргонова бомбардировка до плътна кристална структура в която липсват дефекти, евентуални центрове на аргонови уловки. Така, единствената зона с ниска плътност и без организирана текстура е интерфейсната зона.



Фиг. 3.18. 2.4 MeV 4He^+ RBS спектър в случайна геометрия на образец AlN-11, отложен в $\text{Ar}+\text{N}_2$ атмосфера при 310 °C за 2 часа. Гладката червена линия представя RUMP симулирания спектър.

Представени бяха резултати върху израстването на слоеве от AlN с висока степен на кристалинност и чистота на кристалните фази. При фиксирани параметри като мощност на мишената, работен газ и геометрия на нанасяне, кристалната структура, химическия състав, морфологията и твърдостта на получените филми са изследвани във зависимост от състава на работния газ и температурата на субстрата. Резултатите показват ясна зависимост на химическия състав и структура на филма от съдържанието на работната смес и температурата на подложката. Влиянието на аргона в работната смес оказва значителен ефект върху израстването на високо текстурирани филми от AlN. Два типа кристална ориентация е наблюдавана отговаряща на AlN (100) и AlN (002), отнасяща се към един и същ клас химични съединения – хексагонален AlN, тип wurtzite, където равнината (002) резултира от ротацията на равнина (100). В контекста на настоящите изследвания, беше установено, че преференциалната ориентация на филмите зависи главно от геометрията на разпрашване и не зависи от вида на газовата смес и температурата на израстване.

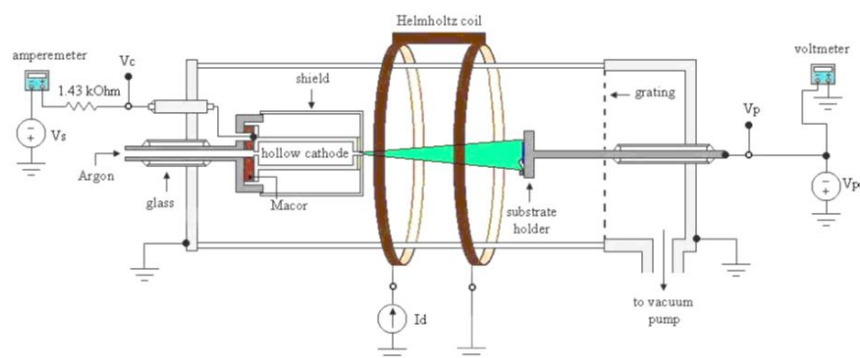
Наблюдавана е линейна зависимост на фазовия състав от температурата на субстрата при израстване в азотна атмосфера и параболична такава при смес от аргон и азот. Последната зависимост е значително отместена към по-високите стойности на процентно съдържание на фазата AlN като достига до 100% при температури около и над 300°C.

Всяко тяло изведено в орбита, или пресичащо йоносферата е подложено на тежки изпитания по отношение силното корозионно влияние на заредените енергетични частици. В този аспект, когато става дума за активни повърхности на измервателни уреди, наложителна е количествена оценка на щетите, т.е. на деградивните структурни промени, които от своя страна променят отчитаните сигнали. Наложително е подобряване на свойствата на тези повърхности или използването на защитни покрития със специфични свойства.

Представени са детайлни изследвания на структурните, морфологични и химически промени на различни типове покрития вследствие корозията. Процесът на корозия е реализиран чрез разряд в кух катод захранван от неутрален газ (Ar) при относително ниски работни налягания от 5 mTorr (налягане близко до йоносферната плътност). Като обект на корозията са разгледани високо ориентирани кристални покрития от алуминиев нитрид (AlN) и поликристални филми от диаманто-подобен въглерод (DLC) като и

двата слоя са отложени върху силициеви субстрати. Целта на това обстойно изследване е да се даде информация за възможното използване на такъв тип студен плазмен източник за моделиране на корозионните процеси, за създаване на микро-машинни устройства (MEMS) и в най-общ план, изучаване процесите на взаимодействие газ-повърхност.

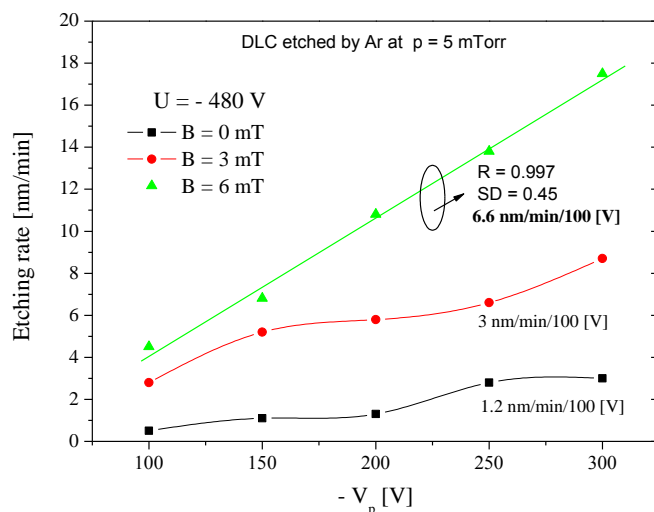
Разработена е и изучена газоразрядна система от кух катод (HC) от гледна точка на нейното практическо и фундаментално приложение. Визира се нейното използване и като инструмент за ецване и изучаване на нови материали и системи. От физична гледна точка може да се опише като комплексна система (Фиг. 3.19) където запалването на разряда на DC плазмата се извършва в кух цилиндър завършващ с фино отворстие.



Фиг. 3.19 Експериментална постановка. Затворът на субстрата не е илюстриран.

Целта на експеримента е сравняването на два различни по състав и структура материала DLC (diamond-like-carbon) и AlN и възможността за сухо, nereактивно ецване. DLC е проводящ аморфен материал и тъй като съдържа въглерод, той се характеризира с нисък коефициент на разпращане. Състои се от смес на хибриднизиранни sp^2 , sp^3 и sp^1 връзки което предполага, че неговата структура силно зависи от експерименталните условия на нанасяне. AlN от своя страна, е с високо ориентирана кристална структура близка до тази на монокристалите. Той е твърд материал с типични стойности на нано-твърдостта надхвърлящи 16 GPa, докато стойностите на твърдостта на диамантено-подобния въглерод варират между 9 и 13 GPa. Друго важно свойство на тънките слоеве от AlN, открито от нашата група, е възможността да се управлява кристалната ориентация, което прави този материал уникален за специфични приложения. Неговата природа на компаунд разкрива някои интересни и

неочаквани резултати за поведението му при енергетично йонно бомбардиране, или така наречената суха корозия. Той е високо-диелектричен материал, което не се предполага да повлияе значително върху начина му на разпрашване, но както ще стана ясно по-късно, този факт играе решаваща роля за обяснение на корозионните му свойства. На Фиг. 3.20 са показани скоростите на ецване (ER) за диаманто-подобен въглерод под формата на тънки слоеве във функция от поляризацията на субстрата или от ускоряващото напрежение $-V_p$ [V], при различни магнитни полета. Кривите снети при 0 и 3 mT са видимо разделени една от друга и показват от 3 до 5 пъти увеличаване на разпрашването вследствие свиване на плазмата. Кривите са в общи линии паралелни една на друга с лек наклон говорещ за увеличаване на коефициента на разпрашване. Струва си да се отбележи, че третата крива при $B = 6$ mT показва незначително отместване към по-високи стойности на ER до 150-170 V, но след този праг на ускоряващото напрежение, влиянието на магнитното поле се изразява в значително увеличение на скоростите на ецване.



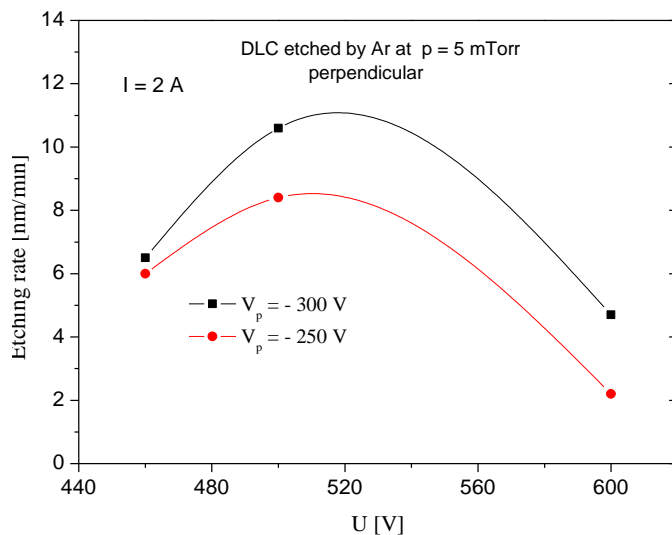
Фиг. 3.20 Скорости на ецване на DLC при различна сила на магнитното поле.

Тук е мястото да се отбележи, че магнитното поле нараства пропорционално – 0, 3, 6 mT, докато диференцираната скорост на ецване на всеки 100 V, (Фиг. 3.21) нараства по експоненциален закон – 1.2, 3.0, 6.6 nm/min/100 V:

$$dR/dV = A * \exp(B/t) + y_0 \quad (3.3)$$

където B е силата на магнитното поле, R е скоростта на ецване, A – предекспоненциален фактор отчитащ динамиката на плазмените процеси, y_0 – коефициент отчитащ скоростта на ецване без приложено магнитно поле, t – константа. Тази зависимост, с висок коефициент на корелация $R=1$, по неоспорим начин предсказва динамиката на скоростите на ецване. **Ясно е, че множество фактори могат да повлияят на йонната ефикасност, но Фиг. 3.20 по неоспорим начин показва, че ускоряващото напрежение води до линейно нарастване на скоростите на ецване, докато приложеното паралелно магнитно поле има експоненциален ефект. И двата фактора заедно определят крайния резултат.**

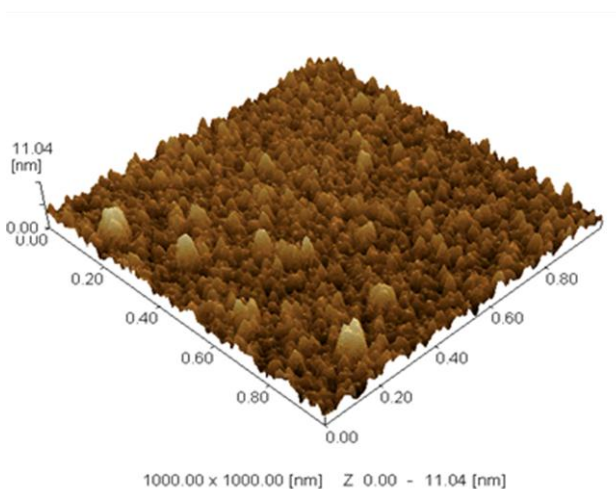
На Фиг. 3.23 по подходящ начин е показано влиянието на мощността на плазмата при постоянно магнитно поле $B = 3$ mT, за различни ускоряващи напрежения V_p ; - 250 V и - 300 V. На тази графика, три района могат да бъдат разграничени; първият е под -480 V където различната поляризация на субстрата има почти нулев ефект върху ER, защото броят на напускащите частици от HC са ограничени поради ниската плазмена йонизация; вторият е над -480 V където вероятността на йонизация е максимална.



Фиг. 3.23 Скорости на ецване във функция на катодната поляризация при постоянно магнитно поле $B = 3$ mT.

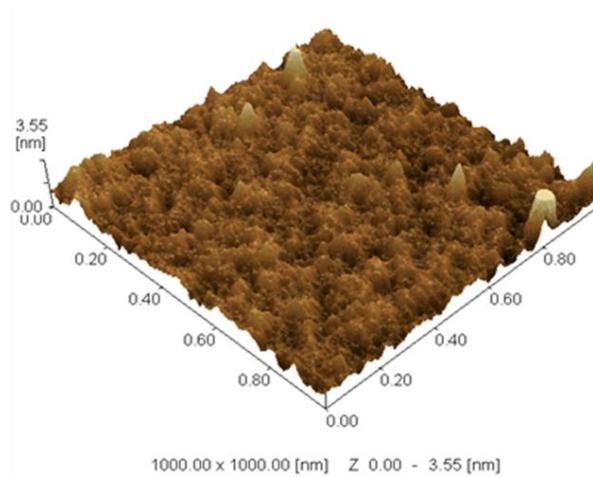
Тук отстоянието на кривите е максимално и даже поляризация от -50 V дава значителен принос. Третият район се отнася за катодни напрежения по-високи от - 540 V; в този случай катодната поляризация надвишава няколкократно поляризацията на анода, което силно ограничава плътността на частиците, вземащи участие в процеса.

AFM изображение на не третираният образец е представен на Фиг. 3.26 в скала 1000x1000 nm. Неговата средно квадратична грапавост (rms) е получена след допълнителна статистическа обработка на повърхността чрез отделен софтуер и е 1.2 nm при среден диаметър на зърната 14 nm.



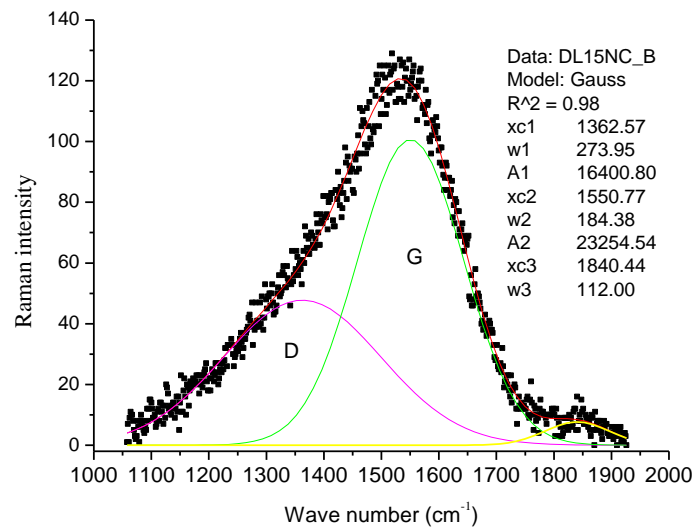
Фиг. 3.26 AFM изображение на не-третиран DLC филм в динамичен мод.

На Фиг. 3.27 е показано AFM изображение на третираната част от DLC филма, като неговата повърхностна (rms) грапавост е **0.4 nm** и **среден размер на зърната – 30 nm**. Или грапавостта е намалена 3 пъти, а пресметнатият диаметър на зърната е удвоен. Изнесените резултати показват, че използването на така конструираната техника на ецване, редуцира формираната иглено-подобна структура на филма довеждаща до изглаждане на повърхността му. Както ще видим по-нататък, този ефект, далече не е само структурен, но води и до специфични химически промени.



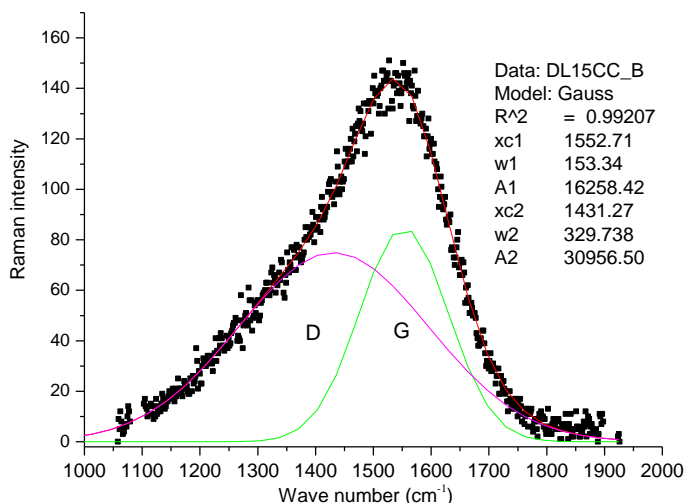
Фиг. 3.27 AFM изображение на третиран DLC филм в динамичен мод.

Фиг. 3.28 илюстрира Раманови спектри на току-що нанесен филм заедно с тяхната деконволюция чрез Гаусова апроксимация. Това е типичен Раманов спектър с добре обособени G и D поляризационни модове. **Отношението $I(D)/I(G) = 0.71$ поддържа схващането, че доминиращите връзки са главно sp^2 групирани в дезорганизиранни вериги и клъстери.** Дискутираните стойности и форма на спектрите дефинират DLC като смес от нано-кристален графит и sp^2 а-С.



Фиг. 3.28 Раманов спектър на не-третиран DLC тънък слой отложен върху Si.

D мод се появява при енергии около 1362 cm^{-1} , докато G мода – при 1550 cm^{-1} . Интересна особеност е появата на малък пик (shoulder) локализиран при 1840 cm^{-1} , който наблюдаваме за първи път. Той може да бъде отнесен към тетраедричния аморфен въглерод (ta-C), или към водородо-наситени sp^3 центрове a-C:H. Знае се също, че π връзките са по-ниско енергетични от σ връзките, които имат по-висока степен на поляризация, така че този пик може още да се асоциира с C=C верига.



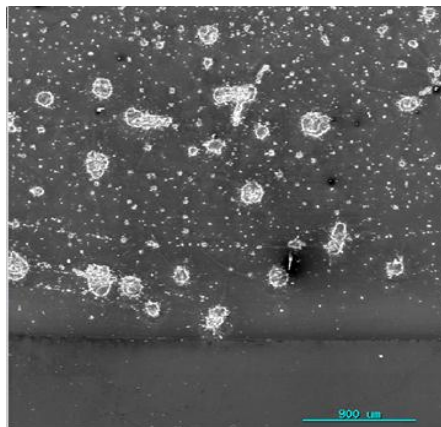
Фиг. 3.29 Раманов спектър на третиран DLC тънък слой отложен върху Si.

Фиг. 3.29 илюстрира Раманови спектри на третиран филм заедно с деконволюцията им чрез Гаусова апроксимация, при следните експериментални условия; катодно напрежение $U = 460\text{ V}$, разряден ток $I = 110\text{ mA}$, напрежение на поляризация $V_p = -200\text{ V}$, и магнитно поле $B = 6\text{ mT}$ ($I = 4\text{ A}$). Тези параметри водят до средна скорост на ецване (ER) = 13.3 nm/min . Това означава, че почти 1300 \AA от слоя са разпрашени, като същевременно съществува зона под повърхността с дълбочина от 25 \AA модифицирана от йонния каскаден режим.

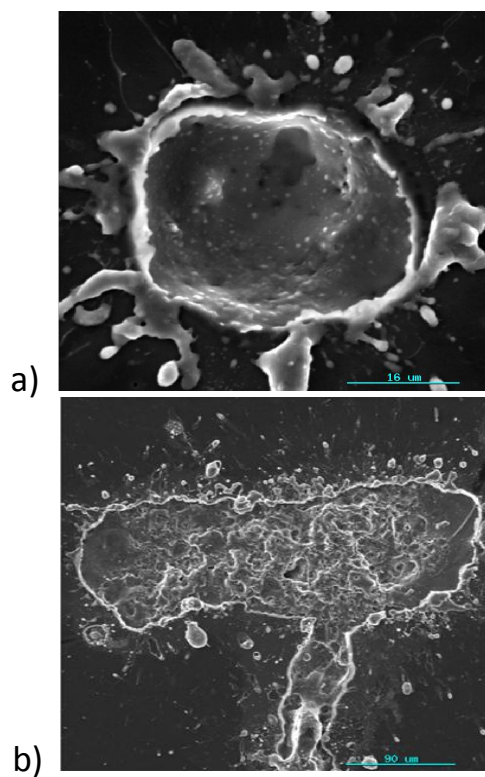
При третирания слой, D мод се появява при 1430 cm^{-1} , докато G мода – при 1550 cm^{-1} . **Стойността на $I(D)/I(G) = 1.9$ което означава, че размерите на графитните зърна са силно редуцирани и π връзките - силно намалени.** D-вибрационният мод е отместен към високите вълнови числа, което не може да се обясни с различната плътност на sp^2 центровете. Както в някои познати компаунди, така и в DLC, ефектът на матрицата има по-силно

влияние отколкото мрежата от σ връзките. В този случай Рамановите спектри се контролират по-силно от подредените sp^2 центрове, отколкото от фракцията на sp^2 [16]. Сателитният пик при 1840 cm^{-1} забелязан на Фиг. 3.29 и асоцииран към някои слаби π връзки е изчезнал.

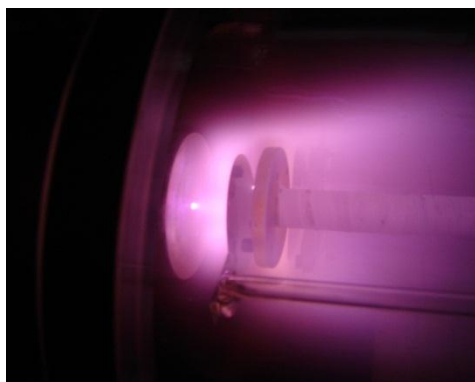
Противоположно на филмите от DLC, AlN слоеве показаха изключителна устойчивост на плазмено сухо ецване. Според Сканиращата Електронна микроскопия (SEM), слоевете от AlN са корозирали вследствие третирането, но в локализирани и точно дефинирани точки - кратери. Трябва да се обърне внимание на ясно очертаната зона/ивица между изложената и скритата повърхности. Този феномен не е докладван досега в литературата и ще бъде обяснен в следващите редове. Две възможни хипотези са предложени; поради високата кристалинност на слоевете с изявен диелектричен характер, повърхността потопена в плазмата се зарежда и мощно екраниращо поле се създава от диполи с ограничени размери. Наличието на точкови дефекти на повърхността обаче, смущава и отслабва екраниращото поле и създава предпоставка за пробив. Останалата част от повърхността (свободна от дефекти) корозира трудно и това се вижда на Фиг. 3.35 и Фиг. 3.36.



Фиг. 3.35 SEM изображение на третирана и не-третирана част от AlN тънък слой. Увеличение = 35x



Фиг. 3.36 SEM изображение на третирана и не-третирана част от AlN тънък слой. Увеличение a) = 500x; b) = 350x



Фиг. 3.37 Снимка в реално време на експеримент на корозия на AlN нанесен в газова смес - Ar + N₂ – 75/25%.

Независимо, че EDX е повече качествен анализ, двете графики разкриват, че при дадени условия, т.е. при дадено енергетично бомбардиране, AlN повърхността претърпява не само структурни промени, но е подложена на силно селективно разпрашване водещо до промяна на химичния състав. Според фигура 3.39 кратерът достига до силициевата повърхност и AlN слой е разпрашен преференциално. Тъй като, азотът е лек елемент, съгласно теорията за разпрашване на Зигмунд в линейен каскаден режим [18], азотът може да бъде от 30 до 50% преференциално разпрашен. Тук трябва да се обърне особено внимание, че теорията на Зигмунд за разпрашения добив от компаундни материали, по-късно доразработена от LSS за “Stopping and Ranges” се отнася предимно за моноенергетичен ускорен сноп от еднородни частици.

Разгледали сме получаването и характеризирането на дотирани с азот тънки слоеве от титанов двуокис (N-doped TiO₂) с цел приложението им в различни актуални сфери. Нелегиран Ti е толкова издръжлив колкото някои стомани, но 45% по лек. Някои титаново-базирани филми се използват за покрития на стъкла за прозорци, които изложени на UV светлина и водна пара, произвеждат хидроксилни радикали пречистващи въздуха. Титановият диоксид (TiO₂) е биологичен и химически инертен материал, стабилен към корозия, нетоксичен и относително евтин. Сред полупроводниците, TiO₂ се е доказал като подходящ за редица екологични приложения като фотокаталитично разграждане на токсични органични продукти. Обаче, главният недостатък на TiO₂ за тези приложения е неговата относително широка забранена зона от 3.0 – 3.2 eV, което резултира в пропускане на ограничена порция от слънчевия спектър в UV областта ($\lambda < 380$ nm). Ето защо в последните години авторите акцентират върху неметални атоми в качеството на допанти, такива като въглерод, сяра, или азот в кристалната решетка на TiO₂, които отнемат абсорпционния праг към по-ниски енергии поради стесняване на забранената му зона.

Снимка на магнетрона заедно с държателя който е и нагревател с пределна температура до 820°C са показани на Фиг. 3.42.



Фиг. 3.42 Титанова мишена заедно с целия комплекс държател-нагревател

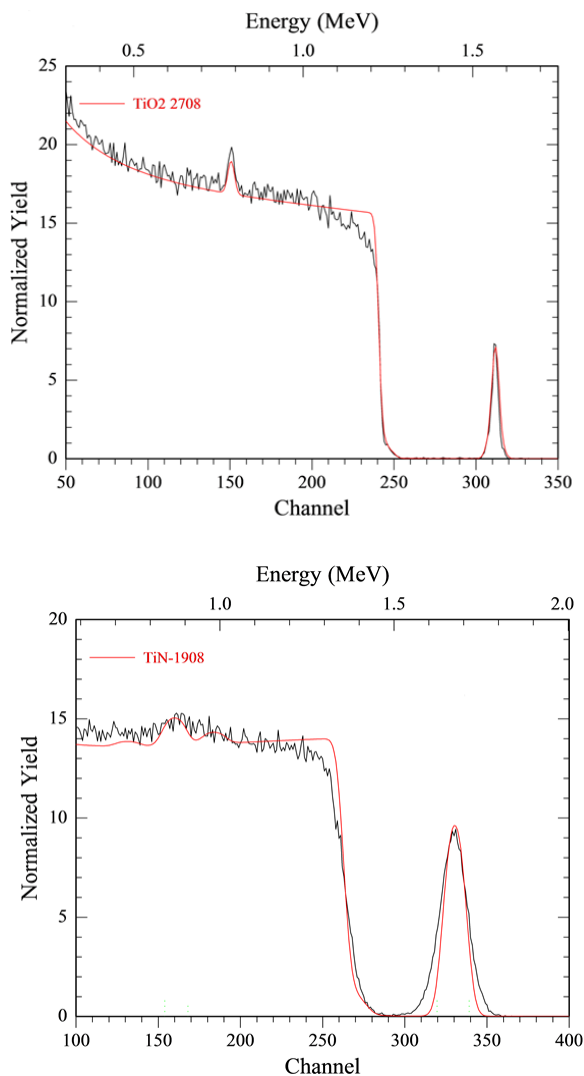
Съставът и елементното разпределение по дълбочини е изучено чрез RBS използвайки 2.2 MeV He^+ в случайна геометрия. Стойностите за скоростта на потока на газа, неговия състав, дебелините (определени от RBS) и повърхностната морфология (AFM) са показани в Таблица 3.5 заедно с други важни физически параметри и експериментални условия. Фигура 3.40 представя RBS спектри на TiO_2 и TiON филми заедно с прецизна симулация даваща точния химически състав.

Таблица 3.5 Скорост на потока на газа, състав, дебелини (RBS) и повърхностна морфология (AFM)

Sample	N_2 flux [sccm]	N_2 [at%]	RMS [nm]	Mean Grain Size [nm]	Film Thickness [nm]
TiO_2	0	0	0.58	6	170
TiON-a	4	55	1.87	24	75
TiON-b	6	61.5	1.71	18	82
TiN	8	70	1.25	16	44

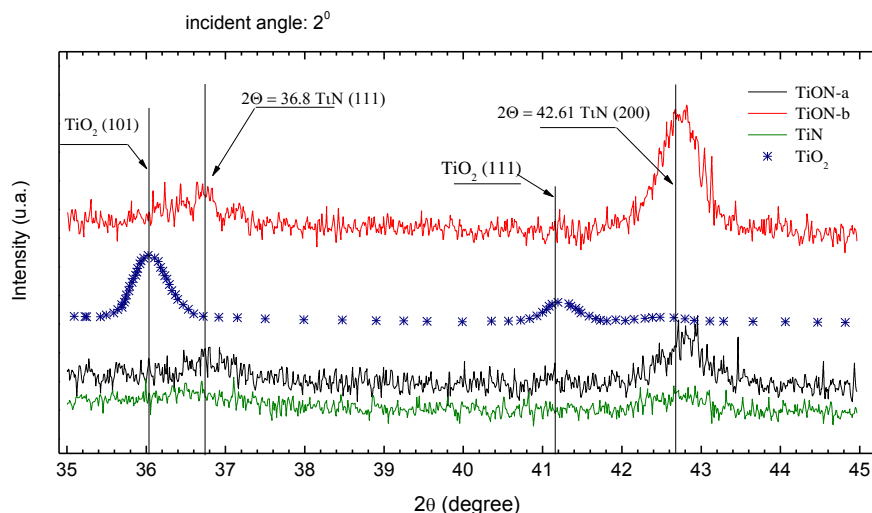
Според RBS симулационните данни и интерферометричния анализ, дебелината на слоевете е от порядъка на 40 -170 nm, затова дифракционните спектри са направени при косо падане на рентгеновия лъч - Grazing Incidence (GIXRD) чрез Philips X'PERT анализатор при ъгъл от 2° . Рентгеновите спектри са детайлирани между $35^\circ - 45^\circ$ със стъпка от 0.01

градуса и 2 сес интегрално време за всяка точка на измерване. Спектрите са представени на Фиг. 3.41.



Фиг. 3.40 Високо прецизна RBS симулация на TiO_2 и TiON при 2.2 MeV He^+ в случайна геометрия.

Рентгеновите спектри на TiO_2 филми показват дифракционни пикове на 36° и 41° характерни за фаза на рутил. По-долу в частта Оптическа спектроскопия (3.5.5), високо-температурната и стабилна фаза на рутила е потвърдена чрез оптическата му ширина на забранената зона, която е около 3.0 eV (415 nm).



Фиг. 3.41 Рентгенова дифракция на TiO_2 и TiON_x филми при 2° падащ ъгъл и стъпка 0.01°

Различните стойности на концентрации на азот като дотираща компонента в TiO_2 разтворен в кристалната му решетка, водят до отместване на пика; най-изявеният (200) пик е отместен към по-високи стойности на 2θ . Това специално свойство означава, че параметърът на кристалната решетка “d” (разстояние между атомните равнини), се е намалил за равнини (200), тъй като процесът на израстване става в атмосфера богата на N_2 . **Последното предполага включване на азот в кристалната решетка на TiO_2 , т.е. чрез заместване и установяване на химическа връзка, която придърпва съседните атоми, скъсявайки по този начин атомните разстояния.** Това означава, че има два вида включвания – разтворени атоми в чуждата кристална структура и такива чрез заместване на атом от нея, участващи в химическа връзка.

Друго важно следствие от Рентгеновите спектри показани на Фиг. 3.41 е, че независимо от комплексните експериментални условия – от две конкурентни реактивни съставки – (O_2 и N_2), получените филми са смес от TiO_2 и TiN фази, където последната фаза е с над-стехиометричен състав до определени граници, контролирани от кристалната решетка.

Оптическата пропускливост (трансмисия) $T(\lambda)$ бе измерена в спектралния диапазон от 300 до 1000 nm при перпендикулярен падащ лъч с помощта на Jobin Ivon Horiba iHR550 Imaging Spectrometer с много висока резолюция от

0.025 nm. Спектрометърът е екипиран с ксенонова лампа даваща широк и непрекъснат спектър, монохроматор и CCD сензор с фокусна дължина от 0.55 m. Аберацията и спектрите на повторно пречупване са елиминирани посредством асиметричен монохроматор - Czerny-Turner. Разрешението на монохроматора е 1800 линии/mm. Както беше споменато, TiO₂ е полупроводник с широка забранена зона и главната цел на тази студия е моделирането/преместването на абсорпционната граница към по-ниските енергии на оптичния спектър чрез дотиране на азот в съответната кристалната решетка. **Следващата стъпка е да се определи ширината на забранената зона посредством оптически абсорпционни техники и да се корелират тези резултати със състава на филмите, тяхната кристална структура, размер и разпределение на зърната, повърхностна грапавост и повърхностна енергия.**

В общност за полупроводник с широка забранена зона, оптичeskата междина E_g може да се определи от абсорпционния коефициент α . Той зависи от дължината на вълната λ и може да бъде определен от следната зависимост [21]:

$$T = (1 - R)^2 \cdot e^{-\alpha \cdot d} \quad (3.11)$$

където T е оптичeskата пропускливост, R – отражение, α – коефициент на абсорпция и d – дебелината на слоя. Уравнение (3.11) е валидно близко до оптичeskата забранена зона за дадения материал, или когато $(2d) \gg R^2$. Ако ефектът на разсейване се пренебрегне, абсорпционният коефициент може да се опише с израза:

$$\alpha h\nu = B (h\nu - E_g)^n \quad (3.12)$$

където E_g е ширината на забранената зона, $h\nu$ е енергията на фотоните и n е индекс, който приема стойности 1/2, 3/2, 2 и 3 и зависи от вида на електронните преходи отговарящи за отражението на фотонната енергия. Например, имаме $n = 1/2$ за разрешените директни преходи и $n = 3/2$ за забранените директни преходи. Комбинирайки уравнения (3.11) и (3.12) намираме абсорпционния коефициент, ако познаваме зависимостта $T(\lambda)$. Най-добрата корелация на уравнение (3.12) ще доведе до намиране точната стойност на индекса n определящ вида на прехода.

Както показва уравнение (3.11) фундаменталната абсорпционна граница (absorption edge) в повечето полупроводници следва експоненциален закон. При светлинен диапазон на абсорпция ($\alpha \geq 10^4 \text{ cm}^{-1}$, или $\alpha \geq 1.24 \text{ eV}$), фотонната енергия зависи от абсорпционния коефициент α и може да се опише от следната релация [22]:

$$(\alpha h\nu) = B(h\nu - E_g)^{1/2} \quad (3.13)$$

При изчертаване на $(\alpha h\nu)^2$ от $(h\nu)$, ширината на забранената зона се определя когато $(\alpha h\nu)^2 = 0$, а абсорпционният коефициент от уравнение (3.13) се определя от зависимостта (3.11):

$$\alpha = (1/d) \cdot \ln \left[\frac{1}{T(\lambda)} \right] \quad (3.14)$$

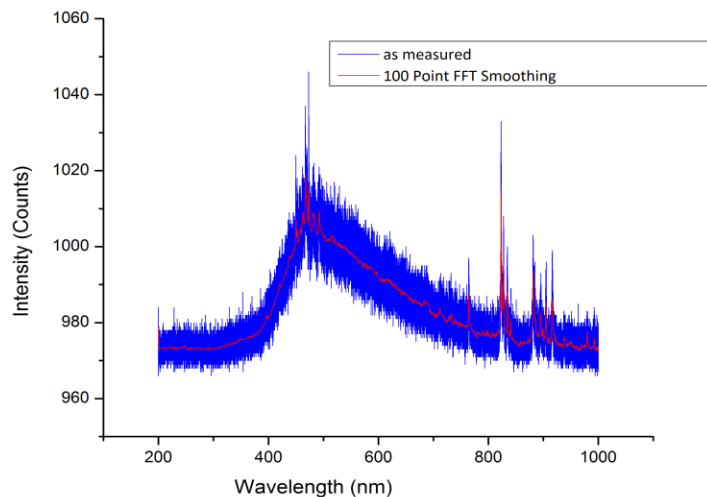
Анализираната серия от тънки филми $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ са нанесени върху чисти кварцови субстрати и трансмисията $T(\lambda)$ беше измерена при нормален ъгъл на падане. Отражението R беше нула при ъгъл на падане 45° .

С цел да се изключи частта която чистият кварцов субстрат абсорбира и спектъра на ксеноновата лампа, следната зависимост беше използвана:

$$I_T(\lambda) = 1 - \frac{I_Q(\lambda) - I_F(\lambda)}{I_0(\lambda)} \quad (3.15)$$

където, $I_0(\lambda)$ е интензитетът на идващата директна светлина към детектора от ксеноновата лампа; $I_Q(\lambda)$ е преминалият сигнал през чистата кварцова подложка; $I_F(\lambda)$ е преминалият сигнал през цялата система кварц- $\text{TiO}_{2-x}\text{N}_x$ тънък слой. В такъв случай, $I_T(\lambda)$ отговаря на пропуснатия сигнал само от разглеждания слой!

Като пример, измерен спектър, без приложените корекции изведени във формула (3.15) е показан на Фиг. 3.46 за образец TiON съдържащ 55% атомна концентрация на азот. В интервала 370 – 1000 nm над 80 000 измерени данни са регистрирани:

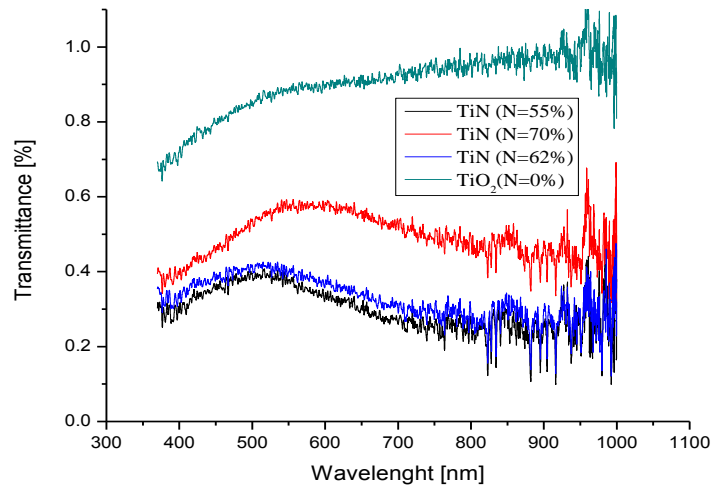


Фиг. 3.46 Измерен и усреднен (FFT) спектър на TiON (N = 55%)

Всички измерени спектри, този на ксеноновата лампа, този получен директно от чистата кварцова подложка, и тези от кварцовите пластини заедно с отложените слоеве са коригирани чрез разделяне на измерения спектър в целия диапазон на функция на резолюция (спектрална чувствителност) $\rho(\lambda)$. Накратко, следният пресметателен алгоритъм от четири стъпки беше приложен:

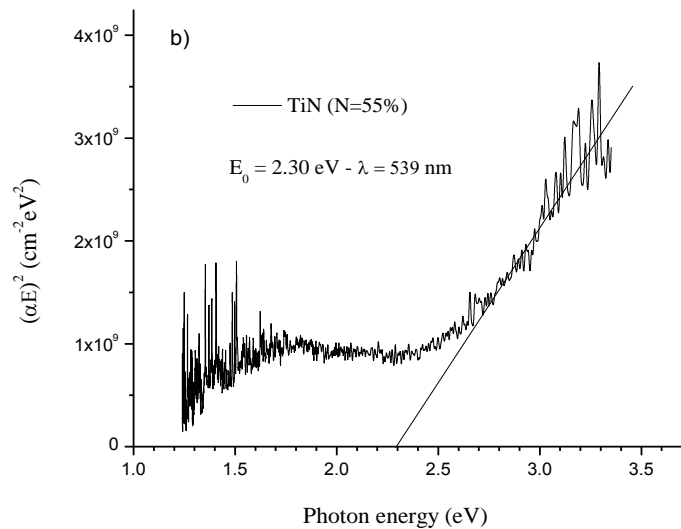
- a) Изглаждане на измерения спектър чрез FFT;
- b) Изваждане на фона (background) от спектъра;
- c) Пресмятане функция на резолюция $\rho(\lambda)$ и разделяне на всички измерени интензитети;
- d) Прилагане на релация (3.15) и трасиране на получените нови спектри.

Получените резултати са представени на Фиг. 3.47. Въпреки че, представените спектри са типични за оптичните материали, те носят решаваща и интегрална информация поради тяхната форма, интензитет и състав на TiON системата. Първо е забележимо, че чистите TiO₂ слоеве се отличават с най-силната трансмисия по отношение на целия вълнов диапазон, започващи от 66% за UV-violet и завършващи в инфрачервения, където слой е почти тотално прозрачен. Неговата форма е практически линейна.



Фиг. 3.47 Плот на трансмисията от дължината на вълната за TiON система от филми във функция на азотното съдържание

Ако използваме уравнения (3.14) и (3.13) и трасираме $(\alpha h\nu)^2$ от фотонната енергия и екстраполираме линейната част на плота когато $\alpha = 0$, тогава можем да получим стойностите на оптичката ширина на забранената зона за индиректните позволени електронни преходи. На Фиг. 3.48 е даден коефициента на абсорбция за TiON (N = 55%).



Фиг. 3.48 Оптически абсорпционен коефициент $(\alpha h\nu)^2$ във функция на фотонната енергия за: а) TiO_2 слой; б) TiON (N = 55). Във всяка фигура са дадени съответните стойности на ширината на забранената зона - E_0 .

Дотирането на TiO_2 с азот намалява оптичната забранена зона/междина от 2.76 eV до 2.30 eV, което съответно увеличава пропуснатата дължина на вълната от 449 nm до 539 nm. Тези резултати имат съществен принос за подобряване на фото-каталитичните свойства на конверторите/панели на слънчева енергия, увеличавайки светлинната абсорпционна ефикасност.

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ. ОСНОВНИ РЕЗУЛТАТИ И ПРИНОСИ

1. Разработен е аналитичен модел описващ концентрационните и дълбочинни профили на отложената енергия на атом от израствания слой чрез йонно-асистирано физическо парно отлагане. Аналитичният модел е базиран на физико-химични процеси взаимодействие газ-повърхност, на теорията на Ziegler, Biersack, Littmark (ZBL) за разпределение на момента на отложената енергия и сечение на захват. Предложеният сравнително прост модел е базиран на някои допускания относно повърхностната подвижност на атомите при *in situ* отлагане на тънки слоеве и най-вече на това какво е оптималното количество енергия на атом което следва да бъде отложено за израстването на слоеве със зададена степен на кристалност.
2. Намерена е ширината на активната зона в която имат място процесите на преразпределение на атомите и групирането им за формиране на компаунд с максимална плътност. Тази ширина е равна на 1 до 1.5 (l.u.) константи на съответната кристална решетка. Входните величини на аналитичните изрази са пресметнати базирайки се на LSS теорията за сечение на захват и пробег на йоните в твърдото тяло.
3. Направено е сравнение на предложения аналитичен модел с компютърна симулационна програма за случай на израстване на хексагонален бор-нитрид, като получените резултати показват много добро съгласие между двата подхода.
4. Нанесени са тънки свръхпроводящи слоеве от $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$ върху подложки от $SrTiO_3$ като е изучена кристалографската ориентация на веществото и степента на кристалинност във функция от концентрацията на кислородното съдържание.
5. Чрез Ръдърфордско обратно разсейване в случайна и канализираща геометрия са определени дебелината на интерфейлната зона между субстрата и слоя възлизаща на 20 nm и тази на повърхността на слоя, т.н. дезорганизирана зона от 15 nm.

6. На базата на проведения експеримент със синхротронно лъчение (SR-XRD) е установена температурната област на съществуване на свръхпроводящите фази чрез анализ на параметъра на кристалната решетка.
7. Дефинирани са температурни интервали в които възникват свръхпроводящите фази чрез еволюцията на амплитудата на (00l) характеристични отражения от определени равнини на тънките кристални слоеве от $Y_1Ba_2Cu_3O_{7-x}$. Допълнително по време на този процес, бяха наблюдавани нови и неочаквани оксидни фази и потвърдени от високо прецизен RBS симулационен анализ.
8. Нанесени са слоеве от AlN с висока степен на кристалинност и чистота на кристалните фази.
9. Изследвани са кристалната структура, химическия състав, морфологията и твърдостта на получените AlN филми в зависимост от съдържанието на работната смес от аргон и азот при фиксирани параметри като мощност на мишената, работен газ и геометрия на нанасяне.
10. Установено е, че влиянието на аргона в работната смес оказва значителен ефект върху израстването на високо текстурирани филми от AlN. Установени са два типа кристална ориентация, отговаряща на AlN (100) и AlN (002), която се отнася към един и същ клас химични съединения – хексагонален AlN, тип wurtzite, където равнината (002) резултира от ротацията на равнина (100).
11. Наблюдавана е линейна зависимост на фазовия състав от температурата на субстрата при азотна атмосфера и параболична такава при смес от аргон и азот. Последната зависимост е значително отместена към по-високите стойности на процентно съдържание на фазата AlN като достига до 100% при температури около и над 300°C.
12. Намерените стойности на твърдостта на слоевете леко се влияят от тяхната ориентация, но температурата и вида на работния газ оказват силно влияние върху твърдостта. Изследвана е морфологията на слоевете чрез AFM, разкриваща от своя страна добре уплътнена и гладка повърхност.
13. Конструирана е специална вакуумна камера в която с кух катод и външно магнитно поле са симулирани условия на сухо ецване и корозия, такава каквато съществува в откритото пространство или по-точно в йоносферата.

14. Нанесена е структура от типа диамантно подобен въглерод – алуминиев нитрид върху силициева подложка (DLC/AlN/Si) и е изучена корозионната ѝ устойчивост в така конструираната система с кух катод (НС). Беше проведен процес на корозия при следните експериментални параметри: $U = 460 \text{ V}$, $V_p = -300 \text{ V}$ и $B = 6 \text{ mT}$. Неочаквано ниската стойност на корозия - 1.9 nm/min отваря нови възможности и перспективи по отношение на нови защитни покрития за космическите технологии. На тази база е предложен нов композиционен материал, устойчив на корозия и по специално адаптиран към условията на йоносферата, където материалите са подложени на агресивно плазмено въздействие.
15. Отложени са филми от чист TiO_2 и TiON с различни концентрации на азот върху (111) Si и кварцови (Q) субстрати чрез RF магнетронно разпръскване.
16. Филмите са изучени чрез Ръдърфордско обратно Разсейване (RBS), Рентгенова дифракция под малък ъгъл (GIXRD), Атомно-силова Микроскопия (AFM), ъгъл на контакта (wettability) и Оптична спектроскопия (OS) с високо разрешение. Важно следствие от Рентгеновите спектри е, че независимо от комплексните експериментални условия – от две конкурентни реактивни съставки – (O_2 и N_2), получените филми са смес от TiO_2 и TiN фази, където последната фаза е с надстехиометричен състав до определени граници, контролирани от кристалната решетка.
17. Намерено е, че ъгълът на контакт на дотирания филм N_2 - TiO_2 е значително по-голям отколкото този за чистата TiO_2 фаза, което от своя страна води до по-ниска енергия на адхезия (WA) за дотирания филм – респективно TiON .
18. Установено е, че дотирането с азот на филмите от титанов диоксид драматично намалява работата на адхезия и съответната повърхностна енергия.
19. Намерено е, че TiN филмите с 70% N-атомна концентрация показват най-ниската стойност на полярната компонента - 1.56 mJ/m^2 сравнена с 7.68 mJ/m^2 за TiO_2 повърхност, или разлика от 5 пъти. Този ефект/феномен е много важен не само за самопочистващите се повърхности, но той подобрява устойчивостта на материала и намалява щетите от триене – фрикционни повреди на стъкла покрити с тези слоеве – оксинитриди. Последното, заедно със забележителната твърдост, силна адхезия към субстрата и химически неутралитет, дава неоспорими предимства на тези покрития пред много други.

20. Определена е ширината на забранената зона посредством оптически абсорпционни техники и тези резултати са съпоставени със състава на филмите, тяхната кристална структура, размер и разпределение на зърната, повърхностна грапавост и повърхностна енергия.
21. Предложен е 4 –ри стъпков алгоритъм при високо качествена оптическа спектроскопия, който изключва влиянието на спектралните линии на източника, както и поглъщането-абсорбция от субстрата.
22. Обяснен е различният интензитет на трансмисия на слоевете именно със ефекта на разсейване от повърхността, повече отколкото с повърхностната абсорпция и поглъщане на вълната. В този контекст, много важна е корелацията между резултатите грапавост-съдържание на азот и трансмисионните спектри.
23. Установено е, че дотирането на TiO_2 с азот намалява ширината на оптичната забранена зона от 2.76 eV до 2.30 eV, което съответно увеличава пропуснатата дължина на вълната от 449 nm до 539 nm. Тези резултати имат съществен принос за подобряване на фотокаталитичните свойства на конверторите/панели на слънчева енергия, увеличавайки светлинната абсорпционна ефикасност.

5. НАУЧНИ ПУБЛИКАЦИИ ЧИИТО РЕЗУЛТАТИ СА ОТРАЗЕНИ В ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Grigorov, K.; Tsaneva, V.; Spasov, A.; Matz, W.; Groetzschel, R.B.H.; Reuther, B.H., "RBS and ion channeling study of YBCO/STO and YBCO/LSMO/STO structures. Oxygen content estimated by X-ray diffraction", *Vacuum* 69 (2003) 315.
2. G.Grigorov, I.Martev, K.Grigorov, " Optimisation of Ion-assisted deposition of films for optical applications ", *Proc. IXth Nat.Conf. Vac.Thin Films* - GDR, Dresden, 135 (1988)
3. K.G. Grigorov, D.Bouchier, G.I. Grigorov, J.-L.Vignes, J.-P.Langeron, "A simple estimate of deposited energy and concentration profiles in films produced by Ion-Assisted Physical Vapour Deposition", *Applied Physics A*, 58, 619 (1994) DOI: 10.1007/BF00348175
4. G.I.Grigorov, K.G.Grigorov, R.Sporcken, R.Caudano, "Ion-induced densification of PVD films - a choice of the optimum density of ion bombardment", *Applied Physics A*, 1-6, (1996) DOI: 10.1007/BF01567334
5. I.C.Oliveira, K.G.Grigorov, H.S.Maciél, M.Massi, C.Otani, "High textured AlN thin films grown by RF magnetron sputtering; Composition, structure, morphology and hardness", *Vacuum* 75 (2004) 331-338.
6. M.Massi, J.M.Ocampo, H.S.Maciél, K.Grigorov, C. Otani, L.V.Santos, R.D.Mansano, "Plasma etching of DLC films for micro-fluidic channels" *Microelectronics Journal* , 34 (2003) 635-638.
7. K.Grigorov, "YBCO Phase Transformations Studied By Real Time Synchrotron Radiation", *Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo*, v. 25, n. 1, 31-35, 2006.
8. Grigorov K., Massi M., Maciel H.S., Freita F. M., Toku H., and Pessoa R.S, "Etching of DLC films exposed to a plasma jet" *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*, Vol. 9, No. 2, February 2007, p. 382-385
9. Pessoa R. S., Murakami G., Massi M., Maciel H.S., Grigorov K.G., da Silva Sobrinho A.S., Petraconi G., Marcuzzo J.S., "Off-axis growth of AlN thin films, by hollow cathode magnetron sputtering under various nitrogen concentrations", *Diamond and Related Materials*, V.16, Issue 4-7 (2007) pp. 1433-1436. DOI:10.1016/j.diamond.2006.11.030

10. Freitas F.M., Maciel H.S., Petracono G.F., Grigorov K., Massi M., Plasma etching of DLC Films using a constricted Hollow Cathode, *Revista Brasileira de Vacuo*, V. 26, No 3. 131-133, (2007)
11. D. A. Duarte, M. Massi, A. S. da Silva Sobrinho, H. S. Maciel, K. Grigorov, L. C. Fontana, "Titanium dioxide thin film deposition by direct current hollow cathode magnetron sputtering", *European Physical Journal, Applied Physics* 49, (2010) 1307-1310, ISSN: 1286-0042 IF = 0.756
12. K G Grigorov, I C Oliveira, H S Maciel, M Massi, M S Oliveira Jr, J Amorim, C A Cunha, Optical and morphological properties of N-doped TiO₂ thin films, *Surface Science*, 605 (2011) 775-782. IF = 2.0
13. Libardi, J., Grigorov, K.G., Guerino, M., da Silva Sobrinho, A.S., Maciel, H.S., Massi, M., "High quality TiO₂ deposited by reactive sputtering. Structural and electrical peculiarities influenced by the specific experimental conditions", *IEEE - Microelectronic Technology and Devices (SBMicro)*, 2013 Symposium, 2-6 Sept. 2013, 1-4, ISBN: 978-1-4799-0516-4, DOI: 10.1109/SBMicro.2013.6676130
14. K.G.Grigorov, G.I.Grigorov, M.V.Stoyanova, R.A.Chakalov, J.-L. Vignes, J.-P.Langeron, P.Denjeon, J.Perriere "Interdiffusion of Y-Ba-Cu-oxides and SiO₂ substrate- Efficiency of Titanium nitride barrier film" *Vacuum*, 44, 11-12, 1119 (1993)
15. K.Grigorov, G.Grigorov, J.-L.Vignes, J.-P.Langeron, "Superstoichiometric nitride films synthesized by ion-beam assisted deposition ; N-concentration and respective ion energy dissipation", *NIM B* 100, 505 (1995)
16. G.I.Grigorov, K.G.Grigorov, D.Bouchier, J.-L.Vignes, J.-P.Langeron, "Silicon nitride films produced by ion-beam assisted deposition : bulk and near-surface composition", *NIM B* 108, 85 (1996)
17. Libardi, J., Grigorov, K.G., Guerino, M., da Silva Sobrinho, A.S., Maciel, H.S., Massi, M., "High quality TiO₂ deposited by reactive sputtering. Structural and electrical peculiarities influenced by the specific experimental conditions", *IEEE - Microelectronic Technology and Devices (SBMicro)*, 2013 Symposium, 2-6 Sept. 2013, 1-4, ISBN: 978-1-4799-0516-4, DOI: 10.1109/SBMicro.2013.6676130
18. B. N. Sismanoglu, R. S. Pessoa, R. Caetano, Y.D. Hoyer, H. S. Maciel and K. G. Grigorov, "Argon Properties, Production and recent Applications" Chapter 1, In:

- Argon: Production, Characterization and Applications, 2013 Nova Science Publishers, Inc. ISBN: 978-1-62618-204-2
19. M. Radmilović-Radjenović, B. N. Sismanoglu, B. Radjenović and K. G. Grigorov, "Modeling of the Breakdown Voltages in Argon Discharges with Improved Secondary Electron Emission Models", Chapter 8, In: Argon: Production, Characterization and Applications, 2013 Nova Science Publishers, Inc. ISBN: 978-1-62618-204-2
 20. J. C. Nascimento, E. C. B. B. Aragão, A. D. Fernandes, F. T. F. Barbosa, L. M. S. costa, D. C. Sousa, C. Oliveira, G. J. P. Abreu, K. G. Grigorov, P. Getsov, R. S. Pessoa, V. W. Ribas, B. N. Sismanoglu, "Optical Measurements of an Atmospheric Pressure Microplasma Jet Aiming Surface Treatment", **American Journal of Condensed Matter Physics**, 2014, 4(3A): 8-18, DOI: 10.5923/s.ajcmp.201401.02
 21. C. Oliveira, F. M. Freitas, G. J. P. Abreu, M. P. Gomes, K. G. Grigorov, P. Getsov, I. M. Martin, R. S. Pessoa, L. V. Santos, V. W. Ribas, B. N. Sismanoglu, "Optical measurements of Atmospheric Pressure Direct Current He/H₂ Microplasma in Open Air for Surface Modification", **American Journal of Condensed Matter Physics**, 2014, 4(3A): 19-27, DOI: 10.5923/s.ajcmp.201401.03
 22. C. Oliveira, J. C. Nascimento, I.M. Martin, K. G. Grigorov, G. J. P. Abreu, V. W. Ribas, B. N. Sismanoglu, "40 Torr Glow Discharge Used for Polyethylene Treatment", **American Journal of Condensed Matter Physics**, 2014, 4(3A): 28-31, DOI: 10.5923/s.ajcmp.201401.04
 23. R. Caetano, Y. D. Hoyer, C. Oliveira, M. S. D. Silva, J. C. Nascimento, G. J. P. Abreu, I.M. Martin, K. G. Grigorov, V. W. Ribas, R. S. Pessoa, B. N. Sismanoglu, "Study of Microhollow Cathode Glow Discharge to Improve the Wettability on Surface of Polypropylene Film", **American Journal of Condensed Matter Physics**, 2014, 4(3A): 32-39, DOI: 10.5923/s.ajcmp.201401.05
 24. J. Libardi, K. G. Grigorov, R. S. Moraes, M. Guerino, A. S. da Silva Sobrinho, M. Massi, "Electrical Conduction Mechanisms in Metal-Insulator_Metal (MIM) Structure with TiO_xN_y Thin Films Deposited with Different O/N Ratios" **Journal of ELECTRONIC MATERIALS**, Springer US, Nov. 2014, Print ISSN: 0361-5235, Online ISSN: 1543-186X, DOI: 10.1007/s11664-014-3470-1
 25. Y. D. Hoyer, B. N. Sismanoglu, and K.G. Grigorov, "Measurements of spatially resolved electron number densities and modes temperatures using optical

- spectroscopy of atmospheric pressure microplasma jet”, **European Physical Journal D**, (2012) 66: 171, DOI:10.1140/epjd/e2012-20727-y
26. R. Caetano, Y. D. Hoyer, I. M. Barbosa, K. G. Grigorov and B. N. Sismanoglu, “Radial measurements of gas discharge parameters of atmospheric pressure microplasma”, **International Journal of Modern Physics B**, Vol. 27, No.18 (2013) 1350089 (13 pages) DOI: 10.1142/S0217979213500896
27. B N Sismanoglu, K G Grigorov, R Caetano, M V O Rezende and V W Ribas, Spectroscopic diagnostics and electric field measurements in the near-cathode region of an atmospheric pressure microplasma jet, **European Physical Journal D**, (2010) 479-487, ISSN: 1434-6060, IF = 1.692
28. B N Sismanoglu, K G Grigorov, R Caetano, M V O Rezende and Y D Hoyer, Spectroscopic measurements and electrical diagnostics of microhollow cathode discharges in argon flow at atmospheric pressure, **European Physical Journal D**, Vol. 60, (2010) 505-516, ISSN: 1434-6060, IF = 1.42
29. Staneva A., Stoyanova-Ivanova, A., Terzieva, S., Shoumarova, J., Grigorov, K., Zaleski, A., Mikli, V., Angelov, Ch., Dimitriev, Y., BSCCO ceramics doped with ferromagnetic phases, **Journal of Optoelectronics and Advanced Materials**, 11, Issue 10 (2009) 1541-1544

Citation index	All	Since 2010
Citations	379	166
h-index	11	7
i 10-index	13	6

h-index: h- публикации с най-малко h- цитати

i10-index: броят публикации с най-малко 10 цитати

http://scholar.google.com/citations?hl=en&user=G84nXbYAAAAJ&view_op=list_works

Общ брой публикации: 80