

СПРАВКА

за научните приноси в статиите и научно практическите разработки
на Валентин Иванов Михайлов

Основна част от изследванията са в две направления - тлеещият разряд в кух катод като плазмен източник в оптогалваничната спектроскопия и като средство за регистрирания на дълбочинното разпределение на елементите в многослойни структури (послойни анализи). В това число са проведени и изследвания върху възможността оптогалваничните сигнали да бъдат използвани като алтернативни аналитични сигнали, заместващи интензивностите на излъчените от плазмата на кухия катод спектрални линии при послойните анализи.

Една значителна част от работите са насочени към изследване влиянието на водорода върху електричните и спектрални характеристики на тлеещия разряд в кух катод и по специално върху процесите на формиране и методите за регистрация на отрицателни водородни йони.

Последните няколко публикувани работи са посветени на изследвания върху формирането във времето на пространствено разпределение на светенето в кухия катод и свързаното му с V/A характеристики на разряда.

Оптогалванична спектроскопия – регистрация, интерпретация, моделиране и приложения

Оптогалваничният ефект представлява промяна в проводимостта на плазмата при резонансно облъчване, на някой от оптичните преходи на частиците – атоми, йони или молекули съдържащи се в плазмата.

Фотоелектрични оптогалванични сигнали

Проведени са експерименти и количествено е оценена амплитудата на нерезонансните оптогалванични сигнали в плазмата на кух катод в неон [4]. Резултатите показват, че амплитудата им в някои случаи са от порядъка на резонансните оптогалванични сигнали. Доказано е, че тези сигнали са причинени от фотойонизацията от високовъзбудените атомни състояния при малки мощности и от двуфотонната фотойонизация при големи мощности на облъчващия лазер. Тези изследвания са важни във връзка с използването на оптогалваничните сигнали като аналитични при количествени елементни анализи.

Стационарни оптогалванични сигнали

Относителната роля на загряването на електроните и промяната на йонизацията при формирането на оптогалваничния сигнал от прехода $2p_4 - 5s_1$ на неона е оценена на базата на експериментално измерване на температурата и концентрацията на електронните, пресмятане на електрон-атомните и електрон-йонните удари и корелацията на тези величини с измерените оптогалванични сигнали при различни разрядни условия. Получено е, че промяната на проводимостта линейно зависи от промяната на електронната температура и концентрация. Направен е извода, че приносът на промяната на електронната температура е пренебрежим и сигналът се формира за сметка на повишената електронна концентрация [6].

На тази основа е разработен модел за количествено описание на измерените оптогалванични сигнали, включващ процесите с участието на нивата на облъчения преход и на атомите на неона в основно състояние. Пресметнати са заселеностите на нивата, включени в модела преди и след резонансното лазерно облъчване. Пресметната е количествено амплитудата на оптогалваничните сигнали като функция от налягането на газа в разряда. Разработеният модел има методическа стойност и може да послужи за моделиране на стационарни оптогалванични сигнали от други Ne атомни преходи [11].

Динамични оптогалванични сигнали

Чрез кинетичен модел на процесите протичащи в плазмата на кухия катод е описан количествено динамичния оптогалваничен сигнал от прехода ($B^3P_g-C^3P_u$) на молекулата на азота. Пресметнати са заселеностите на включените в модела молекулни и атомни състояния на азота, като функция от времето и е оценен приноса на елементарните процеси с тяхно участие във формиране на оптогалваничния сигнал. Резултатите показват, че през първите $10\mu s$ сигналът се формира за сметка на променената йонизация вследствие на процеса $N_2(A^3\Sigma_u^+) + N_2(a^1\Sigma_u^-) \rightarrow N_2^+ + N_2 + e$, а след това за сметка на процеса $N_2(a^1\Sigma_u^-) + N_2(a^1\Sigma_u^-) \rightarrow N_2^+ + N_2 + e$. Този резултат не би могъл да се предвиди без моделиране, тъй като тези нива не са пряко смутени от лазерното облъчване [12, 31].

Представен е подход за повишаване на амплитудата на оптогалваничния сигнал от същия преход ($B^3P_g-C^3P_u$) на азота чрез добавка на хелий [10]. Това повишение достига порядък и нараства с намаляването концентрацията на азота. Наблюдаван е специфичен минимум в зависимостта на амплитудата на оптогалваничния сигнал от разрядния ток. Нарастването на амплитудата чрез добавяне на хелий е обяснена качествено чрез повишаване на концентрацията на електроните в сместа, а от там до по-голямата заселеност на азотните нивата. Минимумът в зависимостта на оптогалваничния сигнал от тока е приписан на Пенинговата йонизация между метастабилните състояния на хелия и азотни молекули, като процеса е доказан чрез измерване интензитета на редица молекулни и атомни емисионни линии на азота и хелия.

Оптогалванични сигнали от положителни йони

Регистриран е оптогалваничен сигнал от преходите Ar^+ йони, съответстващи на преходите на аргоновия йонен лазер [8]. Експерименталните резултати показват, че амплитудата на сигнала е на порядък по-голяма в тъмното катодно пространство спрямо отрицателното тлеещо светене. Оценена е ролята на възможните процеси с участие на положителните йони при формирането на сигнала: възбуждане и йонизация, йонно-електронна рекомбинация, вторична електронна емисия и презарядка. Доказано е, че причината за оптогалваничния сигнал е увеличената подвижност на аргоновите йони поради намаленото, вследствие оптичното възбуждане, сечение за презарядка. Принос към формирането на сигнала има и йонно-електронната емисия от стените на катода поради увеличената енергия на йоните.

Отрицателни йони - формиране и регистрация

Създаден е кинетичен модел описващ, плазмата в разряда в кух катод и в тлеещ разряд с положителен стълб за сместа ($H_2 + Ne$) [33, 34, 38].

Експериментално и теоретично е изследвана зависимостта на концентрацията на отрицателните водородни йони от количеството на водорода в сместа ($H_2 + Ne$) в тлеещ разряд в кух катод и е получено че тя е на порядък по-голяма от разряд в чист водород, като максималната стойност е при 10% H_2 [32, 35].

Пресметнати са концентрациите на частиците в плазмата включително заселеностите на вибрационните нива на H_2 . Оценен е приноса на различните процеси за създаване и унищожаване на отрицателните водородни йони [15]. На базата на получените резултати е предложен и разработен нов емисионен метод за измерване концентрацията на отрицателните водородни йони в газови смеси [14]. Валидността на метода е доказана чрез експериментално измерване на отрицателните йони по метода на фотооткъсването.

Резултатите получени при изследванията върху формирането и регистрацията на отрицателните водородни йони са обобщени в [21]. Работа [14] е цитирана 8 пъти.

Деконволюция на динамични оптогалванични сигнали

Разработен е метод за изчистване на експериментално измерените динамични оптогалванични сигнали от влиянието на електрическите характеристики на разряда [36, 45]. За целта е разработен метод за деконволюция на два сигнала като е предложено използването на нерезонансния оптогалваничен сигнал за “апаратен”, позволяващ получаването на “истинския” сигнал от регистрирания. Достоверността на предложения подход е доказан чрез прилагането му към оптогалванични сигнали от един и същи преход, регистрирани в лампи с различен материал на катода [26].

Тези резултати са важни с оглед използването на динамичните оптогалванични сигнали за диагностика на плазмата и разработване на метод даващ възможност от регистрираните оптогалванични сигнали да се извличат данни за различни скоростни константи на елементарните процеси в плазмата.

Приложение на оптогалваничните сигнали за калибровка

Съставени са оптогалванични атласи на динамичните оптогалванични сигнали от Kг, Ne и Ar [22, 23, 25] в спектралните области 427-452nm и 451-470nm. Изследвана е зависимостта на амплитудата и формата на динамичните сигнали като функция от разрядния ток и лазерната мощност. Показано е, че динамичните оптогалванични сигнали могат да служат като средство за разкриване областите на нестабилност на разряда [41, 42]. По този начин е разширен спектралният диапазон на динамичните оптогалванични сигнали, прилагани за λ - калибровка, а също така и при използване на оптогалваничните сигнали за диагностика на плазмата.

Получените резултати върху оптогалваничните сигнали в тлеещ разряд в кух катод са представени в 20 публикации и са цитирани 17 пъти.

Пространствено разпределение на светенето на разряда в кух катод и V/A характеристики

Изследвана е връзката между пространствената структурата на разряда в кух катод и електрическите му характеристики в процеса на формиране на разряда във времето.

Интерпретирани са особеностите във волт/амперните характеристики на разряда като преход от Таунсендов и нормален тлеещ разряд към разряд в кух катод [24, 27, 45]. Целта на изследванията е “пренос” на получените резултати към микрокухите катооди, които са актуален обект на изследване напоследък и имат голям потенциал за приложения. Освен това тези резултати биха могли да се използват при изследване кинетиката на тежките частици при формиране на разряда.

Изследванията са обект на съвместен проект с Института по физика в Белград, Сърбия. Резултатите са представени в 3 публикации.

Послойни елементни анализи в тлеещ разряд в кух катод

Послойният анализ в тлеещ разряд в кух катод се основава на йонното катодно разпрашване. Разпрашените от повърхността на изследвания образец атоми постъпват в плазмата на кухия катод, където се възбуждат и излъчват характерния си спектър. По този начин, регистрирайки интензивностите на излъчените спектрални линии като функция от времето на разпрашване, се получава информация за дълбочинното разпределение на елементите в многослойната структура, взаимното им проникване, дебелините на слоевете и скорости на разпрашване.

Възможностите на тлеещия разряд в кух катод за дълбочинни анализи са разкрити и доказани чрез провеждане на послойни анализи на структури, получени чрез съвременни технологии и са решени конкретни технологични проблеми за тяхното получаване:

- Изследвани са слоеве от Ti – нитриди, отложени върху титанови сплави с цел увеличаване на повърхнинната твърдост и устойчивост към корозионни въздействия, а също и тънки слоеве от Si₃N₄ и структури от Al/SiO₂/Si, SnO₂/Si и SiO₂/Si, използвани за MOS интегрални схеми и сензори. За първи път като аналитични сигнали са използвани оптогалваничните сигнали [9] и фотоелектричните оптогалванични сигнали [2, 3], заместващи интензивностите на излъчените спектрални линии като аналитични сигнали. Поради голямата чувствителност на фотоэффекта към състава и структурата на повърхността се оказва, че използването на фотоелектрични сигнали дава възможност за много по-добро определяне на мястото на интерфейса и съответно - за по-точно измерване дебелините на слоевете. По този начин съчетавайки, оптогалваничните и фотоелектричните оптогалванични сигнали с интензивностите на излъчените спектрални линии се разширяват възможностите на послойните анализи и се повишава неговата точност.

- Изследвано е заместването на Na и K със сребърни йони в планарни оптични вълноводи, получени чрез йонен обмен в стъкла[16]. Получените чрез емисионен спектрален анализ в тлеещ разряд в кух катод профили на дълбочинното разпределение на сребърните и натриеви йони са сравнени с резултатите за концентрационния профил, получени чрез независим метод основаващ се на измерване на ефективния коефициент на отражение. Доброто съгласуване на резултатите получени по двата метода показва приложимостта на тлеещия разряд в кух катод за послойни анализи на такъв тип образци.

- Изследвани са тънки слоеве от SnO_2 отложени върху SiO_2/Si , модифицирани чрез различно количество хексаметилдисилазане и подложени на бързо термично отгряване при различни температури и за различно време. Резултатите от проведените послойни анализи в тлеещ разряд в кух катод показват, че дълбочинното разпределение на азота, въглерода и силиция зависят от времето и температурата на отгряване и не зависи съществено от количеството на модификатора. Наблюдавано е проникване на силиций в слоя от калаен диоксид, на въглерод и азот в слоя от силициев диоксид и на калай в цялата структура [17]. Съчетаването на тези резултати с проведените допълнителни изследвания чрез AFM [22], AES и XPS [18] позволиха да се направи извода, че модифицирането на слоевете с хексаметилдисилазане и последващото им отгряване води до промяна в състава и морфологията на слоя от калаен диоксид. Това води до повишаване на абсорбционната способност на повърхностния сензорен слой, а от там и до увеличаване на чувствителността и селективността на сензорите изработвани от тази структура. Всички получени резултати са обобщени като функция от температурата на термичното отгряване и са намерени оптимални технологични условия за изработването на такива структури с повишена абсорбционна способност на анализуемите газове.

- Изследвани са качествата на слоеве от W и WC нанесени върху слоеве от WCo – металикерамика, разработвана за режещи инструменти. Послойните анализи на образци поставени при условия, които симулират температурния режим при който работят инструментите показва разширяване на областта на интерфейса. Въпреки това нанесените по CVD технология слоеве от W, даже след нагряване на образеца, представляват добра преграда срещу дифузията на Co от металокерамиката към нанесения W слой [29].

- Изследвани са слоеве от WO_3 , нанесен върху стъкло, като функция от бързото термично отгряване [39]. Тези тънките слоеве променят своята оптична абсорбционна способност от прозрачни до тъмно син цвят под въздействие на приложено електрическо поле или в среда на водород /електрохромно и газохромно комутиране/. Целта на проведеното изследване на профила на дълбочинното разпределение на елементите е да се получи информация за състава и структурата на отложените чрез CVD технология слоеве, както и за промените в тях получени в резултат на нагряване във въздушна среда. Наблюдавано е наличие на C в целия слой от WO_3 , като произходът му се свързва с изходния прекурсор за получаване на слоя. Не е установена разлика между образците, подложени на нагряване, и току що отложените образци. Профилите на дълбочинното разпределение за W и C говорят за хомогенност на отложения слой от WO_3 .

- Изяснено е влиянието на добавки от Te [30, 43] и Co [37] в сребърно покрити BSCCO – високотемпературни свръхпроводящи ленти върху техните свръхпроводящи свойства. Чрез профила на дълбочинното разпределение на елементите е доказано каталитичното действие на Te върху проникването на елементите Sr, Ca и Bi от сърцевината на лентата към нейната повърхност, като количеството на Bi нараства на порядък в лентата с добавка на Te. При образците с добавка на Co не се наблюдава проникване на елементите от керамиката към сребърното покритие. Тези резултати са важни с оглед изработване на рецептата за изходния състав на керамичния пълнеж.

- Изследвано е разпрашването на $\text{Bi}_{1.8}\text{Pb}_{0.4}\text{Sr}_2\text{Ca}_{2.2}\text{O}_{10+y}$ свръхпроводяща керамика в тлеещ разряд в кух катод. Измервайки интензивностите на излъчените спектрални линии и свързвайки ги с измерената чрез ICP концентрация на елементите на разпрашения материал отложен върху подложка, са получени спектралните коефициенти на елементите в керамиката. Тези коефициенти биха могли да се използват за получаване на информация за концентрацията на елементите по време на разпрашването на такъв тип материали [19].

В повечето изследвания резултатите от регистрираните профили на дълбочинното разпределение на елементите в изследваните структури са сравнявани със стандартни методи. Това позволява да се оценят критично възможностите и преимуществата на разряда в кух катод като спектрален източник за провеждане на дълбочинни послойни анализи на нови материали във всеки конкретен случай. Получените резултати са представени в 13 публикации, като [39] има обзореен характер и са цитирани 21 пъти.

Повърхностен фотозарядов ефект

Повърхностният фотозарядов ефект възниква при облъчване на твърдотелна повърхност с модулирана светлина. Показано е, че ефектът може да се наблюдава освен при полупроводници [1] и метали [13], също така и при диелектрични и биологични обекти [5,7]. Зависимостта на ефекта от дължината на вълната на облъчващата светлина при метали доказва различието на този ефект от добре известния външен фотоефект.

Повърхностният фотозарядов ефект е приложен за характеризиране на електричните характеристики на полупроводникови MOS структури като е изследвана зависимостта на амплитудата и поляризацията му от състоянието на повърхността. Показано е, че повърхностният фотозарядов ефект може да се използва като безконтактен метод за определяне типа проводимост на полупроводници и за измерване на съпротивлението им.

Резултатите са представени в 4 публикации и е забелязан 1 цитат.