

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования

Московский государственный университет технологий и управления
имени К.Г. Разумовского (Первый казачий университет)

На правах рукописи

БОГОНОСОВ КОНСТАНТИН АЛЕКСАНДРОВИЧ

**Высокоскоростная кристаллизация меди в
низкотемпературной лазерной плазме**

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Специальность 05.27.06 – Технология и оборудование для производства
полупроводников, материалов и приборов электронной техники

Научный руководитель:
доктор техн. наук, профессор
Максимовский Сергей Николаевич

Москва – 2015

Оглавление

Введение.....	5
Глава 1. Взрывная кристаллизация (Литературный обзор)	11
1.1. Основные сведения о кристаллизации металлов и полупроводников	11
1.2. Методы высокоскоростной кристаллизации	13
1.2.1. Общие сведения о лазерном отжиге металлов и полупроводников.....	13
1.2.2. Взрывная (ударная) кристаллизация аморфных веществ... 	16
1.2.4. Методы лазерно-индуцированного осаждения металлов	22
1.2.3. Теоретические модели описания механизмов высокоскоростной кристаллизации и перекристаллизации полупроводников.....	24
Глава 2. Методика экспериментов по взрывной кристаллизации меди	26
2.1. Методика кристаллизации меди в низкотемпературной плазме.....	26
2.1.1. Механизм нанесения химического раствора.....	26
2.1.2. Установки для высокоскоростной кристаллизации меди в низкотемпературной лазерной плазме.	29
2.2. Методика экспериментов	33
2.2.1. Методики измерения характеристик лазерного излучения.....	33
2.2.2. Атомно-силовая микроскопия.	36
2.2.3. Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ..	38
2.2.4. Малоугловое рентгеновское рассеяние	41

2.2.5. Исследование люминесценции легированных образцов	43
Глава 3. Модель высокоскоростной кристаллизации меди	45
3.1. Описание процесса высокоскоростной нанокристаллизации металлов в низкотемпературной лазерной плазме.....	45
3.1.1. Эффекты, способствующие протеканию процесса высокоскоростной нанокристаллизации металлов.....	45
3.1.2. Протекание процесса высокоскоростной нанокристаллизации меди.	47
3.2. Экспериментальные данные исследования характеристик лазерного излучения.	50
3.2.1. Исследование энергетических характеристик лазерного излучения	50
3.2.2. Исследование временных характеристик лазерного излучения	51
3.2.3. Зависимость энергии инициации от частоты следования импульсов лазера	54
3.3. Структура кристаллитов меди.....	55
Глава 4. Физические параметры высокоскоростной кристаллизации меди в лазерной плазме	60
4.1. Параметры лазерной плазмы	61
4.1.1. Определение температуры лазерной плазмы.	61
4.1.2. Задача об ускорении мишени на поверхности подложки при воздействии лазерным пучком.....	62
4.2. Расчет кинетических параметров высокоскоростной кристаллизации меди.....	67
4.2.1. Расчет скорости фронта кристаллизации меди.....	67

4.2.2. Учет влияния скрытой теплоты кристаллизации.....	68
4.2.3. Влияние ламинарной конвекции на рост кристаллитов.....	69
Заключение.....	71
Выводы.....	73
Список литературы	74
Приложение 1. Применение механизма высокоскоростной кристаллизации для изготовления нового типа источников энергии.....	83
Приложение 2. Применение механизма высокоскоростной кристаллизации для изготовления защитных изображений на ценных бумагах	90
Приложение 3. Определение подлинности банкнот по спектрам люминесценции.	95
Приложение 4.....	97
Приложение 5.....	98

Введение

Современные тенденции в развитии электронной техники требуют разработки и исследования новых методик изготовления уникальных наноструктурированных материалов как в виде объемных монокристаллов, так в виде пленок и нанопорошков.

В целом задача подразделяется на ряд вопросов, связанных с возможностью получения чистых металлов на различных подложках. Для решения этой задачи необходимо получение принципиально новых наноструктурированных материалов, а также разработка и исследование уникальных методик их изготовления.

В настоящее время ведутся интенсивные поиски новых методов и методик, позволяющих изготавливать новые наноструктурированные материалы, основой для которых является ряд предшествующих открытий, таких как: светогидравлический эффект (СГЭ), эффект самофокусировки (ЭСФ) и другие [1-11].

Было проведено поисковое исследование новых методик кристаллизации, базирующихся на предложенных выше открытиях. В результате чего, обнаружено новое явление – явление высокоскоростной (взрывной) кристаллизации в плазме, образованной в зоне действия лазерного луча.

Взрывная кристаллизация, в перспективе, может быть использована в ряде наукоемких технологий, таких как изготовление систем защиты ценных бумаг от фальсификации, производство печатных плат для микроэлектроники и фотоэлементов для изготовления солнечных батарей и фотоприемников на гибких подложках.

Целью настоящей работы являлось изучение процессов кристаллизации наноструктурированной меди и других металлов, а также разработка принципиально новых методик выращивания таких структур с

воспроизводимыми свойствами, а также разработка физических основ новых методик выращивания монокристаллов металлов и их соединений на аморфных подложках.

Решающий шаг в достижении этой цели был сделан в 2008 году. В ходе поисковых исследований был разработан принципиально новый способ кристаллизации металлов на различных подложках – высокоскоростная нанокристаллизация металлов в низкотемпературной лазерной плазме. Этот способ заключается в следующем: на аморфную подложку наносится специальный раствор, содержащий исходный материал для кристаллизации, в определенных областях на подложку воздействуют наносекундными импульсами лазерного излучения, длительность которых не позволяет прогревать материал подложки на всю толщину, в результате в зоне действия импульса возникает низкотемпературная плазма, в которой из раствора восстанавливается чистый металл и происходит его кристаллизация по мере остывания плазмы.

Научная новизна работы.

1. Обнаружено и исследовано новое явление высокоскоростной кристаллизации – кристаллизации металлов, на примере меди и ее соединений, возникающей в результате импульсного лазерного воздействия длительностью 100-150 нс на поверхность подложки с предварительно нанесенным на нее водным раствором химического реагента, содержащего соли меди. Вследствие влияния светогидравлического эффекта и эффекта самофокусировки происходит существенное увеличение скорости кристаллизации.
2. Разработан и апробирован способ получения наноструктурированных кристаллитов меди и ее соединений на поверхности аморфной подложки (полимеры, бумага) со скоростями кристаллизации до 100 м/с.
3. При изучении процессов высокоскоростной кристаллизации обнаружено, что кристаллизация материала идет по жидкой

подложке, что приводит к отсутствию необходимости кристаллографического соответствия между кристаллизуемым материалом и материалом подложки.

4. Разработана методика нанесения на аморфную подложку протяженных слоев наноструктурированных кристаллитов меди, легированных окислами редкоземельных элементов.

Практическая значимость работы.

Выполненные в настоящей диссертации исследования метода высокоскоростной кристаллизации позволили разработать способы выращивания структур размерами до 50 мкм на поверхности различного типа аморфных подложек: пластик, бумага, стекло.

На основе работы были разработаны методики изготовления наноструктурированных анодов для получения нового типа энергоэффективных светодиодных устройств

Экспериментальные результаты, полученные в ходе научно-исследовательской работы, позволили разработать методики создания наноструктурированных поверхностей для нанесения люминофоров и изготовления на их основе нового класса энергоэффективных светоизлучающих диодов.

На основе разработанной методики высокоскоростной кристаллизации меди на поверхности и внутри каналов в теле бумажного листа был реализован новый метод защиты ценных бумаг от фальсификации.

Положения, выносимые на защиту.

1. Эффект высокоскоростной кристаллизации меди со скоростями до 100 м/с в низкотемпературной лазерной плазме возникающей в результате воздействия импульсного воздействия излучения Nd:YAG лазера длительностью 100 нс.
2. Эффект кристаллизации меди по собственной жидкой подложке, образованной в результате импульсного лазерного воздействия.

3. Методика получения наноструктурированных слоев люминофора на основе меди для изготовления нового типа энергоэффективных светодиодных устройств.

4. Методика защиты ценных бумаг от фальсификации, основанная на явлении высокоскоростной кристаллизации.

Апробация работы.

Результаты диссертационной работы докладывались на постерной секции Международного форума по нанотехнологиям «RUSNANOTECH 2012», Международном молодежном инновационном форуме «Селигер-2009» и «Селигер-2010», Всероссийской выставке научно-технического творчества молодежи НТТМ – 2012, Курбатовских чтениях в 2010, 2011 гг. (НПО «Альфа», г. Москва), Международной научно-технической конференции «Инновационные технологии в науке, технике и образовании» г. Пицунда, Абхазия 2010, 2011 гг., а также на научном семинаре Отделения квантовой радиофизики ФИАН, семинаре Отделения физики твердого тела ФИАН, семинаре Научного центра лазерных материалов и технологий ИОФАН.

По данному направлению был выполнен Госконтракт № 5523p/7945 на выполнение Научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по теме: «Разработка технологии защиты ценных бумаг (банкнот денежных знаков) специальными методами печати на основе нанотехнологий» (фонд Бортника), Госконтракт №16.513.11.3116 от 21.10.2011 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» по теме: «Разработка и создание технологии ИК-светочувствительных наноструктурированных сред нового поколения для оптико-электронных модулей и систем с предельными параметрами по разрешению, быстродействию и чувствительности при минимальных уровнях шумов», Госконтракт №14.516.11.0089 от 01.07.2013 в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-

технологического комплекса России на 2007 – 2013 годы» по теме: «Создание структурообразующих слоев методом нанокристаллизации в лазерной плазме и получение нового типа энергоэффективных светодиодных устройств».

Личный вклад.

В диссертации изложены результаты работ, которые были выполнены автором лично или в соавторстве. В работах, выполненных в соавторстве и включенных в диссертацию, автор являлся инициатором (выдвигал идею, формулировал задачу, намечал пути ее решения), разрабатывал методики исследований, участвовал в проведении теоретических расчетов и экспериментов, проводил обработку, анализ, интерпретацию и теоретическое обоснование результатов полученных результатов.

Диссертация состоит из следующих разделов. В *первой главе* сделан краткий обзор наиболее распространенных методов в современной технике кристаллизации металлов и полупроводников. Основное внимание уделяется взрывной кристаллизации веществ, находящихся в аморфном состоянии, а также экспериментальным работам по взрывной (ударной) кристаллизации в пленках некоторых полупроводников и металлов и высокоскоростной перекристаллизации. Во *второй главе* описаны экспериментальные методики взрывной кристаллизации металлов, рассмотрены методики проведения структурных и спектральных измерений и приведены соответствующие схемы экспериментальных установок. *Третья глава* посвящена описанию физической модели процесса высокоскоростной кристаллизации меди на аморфных подложках в результате воздействия наносекундных импульсов лазерного излучения. В конце главы приведены экспериментальные результаты, подтверждающие достоверность описанной модели кристаллизации. В *четвертой главе* приведен расчет ряда параметров, необходимых для поддержания процесса кристаллизации металлов. Приведены теоретические расчеты параметров, подтверждающих описанный механизм протекания кристаллизации. В заключении сформулированы

основные результаты и выводы диссертационной работы. В конце диссертационной работы приведены экспериментальные применения описанной методики.

Глава 1

Взрывная кристаллизация (Литературный обзор)

1.1. Основные сведения о кристаллизации металлов и полупроводников

В современной технике существует огромное количество методов для выращивания кристаллов различных элементов [12]. Они позволяют получать как индивидуальные монокристаллы заданного размера, формы и дефектности, так и кристаллы в виде пленок или нанопорошков.

В случае использования классических методов изготовления объемных монокристаллов поступают следующим образом. Мелкие кристаллы, полученные заранее, помещают в пересыщенную среду (например: пар, раствор, расплав или твердое вещество) и выдерживают там определенное время до укрупнения затравки. Внешние условия при этом поддерживают такими, чтобы затравка (мелкие кристаллы) росла со скоростью достигающей $10^{-7} - 10^{-1}$ мм/с. В дальнейшем производится изучение кристаллической структуры выросших объектов методами рентгеноструктурного анализа. В качестве затравки могут быть использованы кристаллы, образовавшиеся в пересыщенной среде в начале выдержки [13, 24].

Для изготовления пленок обычно пользуются методами выращивания из газовой или паровой фазы [27-34]. Такими методами проводят выращивание летучих или образующих летучие соединения при температуре кристаллизации веществ, а также продуктов их взаимодействия или термического разложения.

Конкретный метод выращивания выбирают в зависимости от кристаллизуемого материала. В современной технике практически для любого вещества может быть подобран такой процесс, который обеспечил бы рост требуемого кристалла.

Однако наряду с данными методами уже достаточно продолжительное время используются и всевозможные методики модификации поверхности и структуры кристаллов при импульсных воздействиях светом, лазером, плазмой или электронным пучком. Данное направление включает в себя как первые работы по лазерному отжигу ионно-имплантированных слоев, так и работы по управлению процессами роста кристаллов посредством импульсных воздействий [35-38].

Подобные воздействия позволяют существенно снизить требования к технической реализации метода, что в итоге приводит к значительному улучшению структуры поверхности и некоторому увеличению скорости кристаллизации.

Однако кроме широко известных и повсеместно применяемых методов кристаллизации можно выделить особый класс: методы взрывной (ударной) кристаллизации. Процессы взрывной кристаллизации обычно являются сильнонеравновесными и возникают при существенных степенях переохлаждения. Как следствие, скорости процессов кристаллизации могут достигать десятков и даже сотен метров в секунду.

1.2. Методы высокоскоростной кристаллизации

1.2.1. Общие сведения о лазерном отжиге металлов и полупроводников.

В последние 10 – 20 лет активно развиваются новые методы получения материалов в сильно неравновесных условиях. К ним возможно отнести методы высокоскоростной кристаллизации, а также методы перекристаллизации аморфных веществ [39-41].

Использование современных методов плавления и кристаллизации различных систем позволяет достичь высоких степеней переохлаждений, а также высоких градиентов температур. Как следствие, высокие скорости фазовых превращений.

Кристаллизация из расплава возникает при некотором его переохлаждении $\Delta T_{кр}$ и имеет взрывной характер [42]. Скорость роста нового кристаллического объекта прямо пропорциональна квадрату переохлаждения в области границы раздела фаз. Скорость может варьироваться в широких пределах, при этом максимальные скорости не определены. В ряде экспериментальных работ по высокоскоростной кристаллизации скорость может достигать десятков и даже сотен метров в секунду [43, 44].

При скоростях переохлаждения порядка 10^5 К/с происходит значительное измельчение структуры получаемого кристалла. Материал полученный при данных условиях роста имеет зерненную структуру, представленную на рис. 1.1.

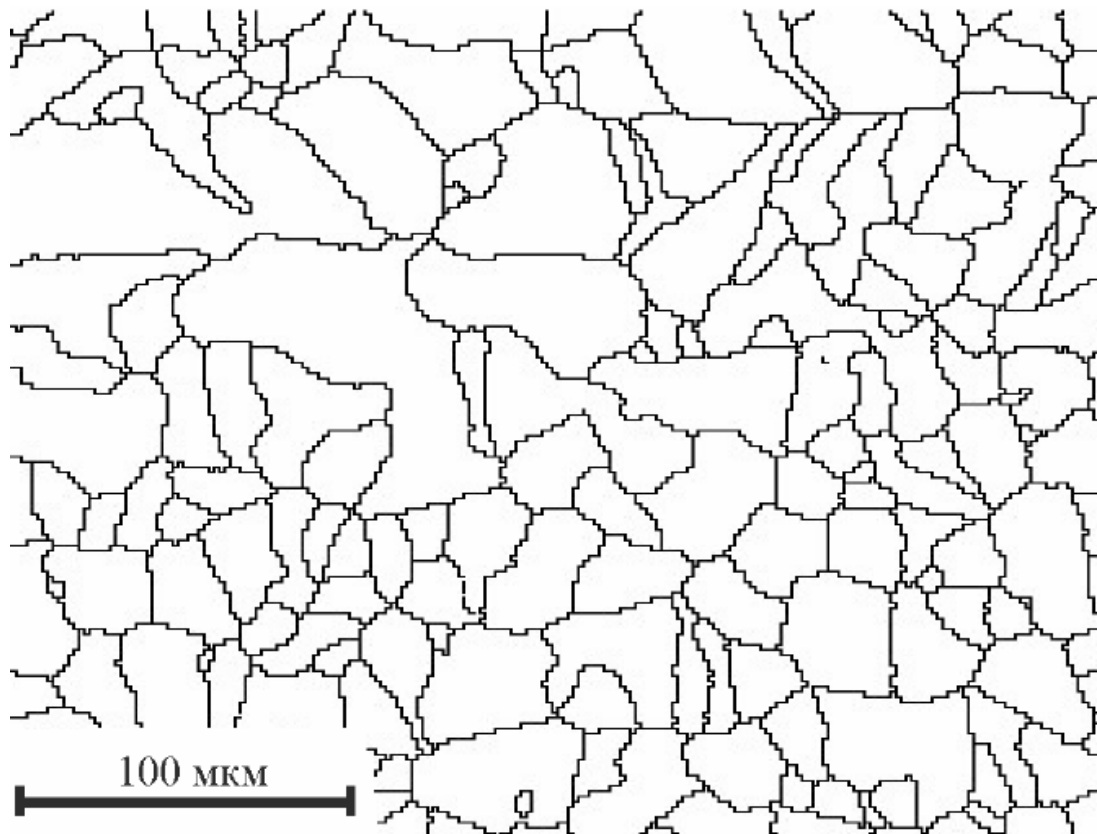


Рис.1.1. Зерненная структура при быстром затвердевании расплава.

На рис. 1.2. представлена гистограмма распределения максимальных зерен по размеру [45].

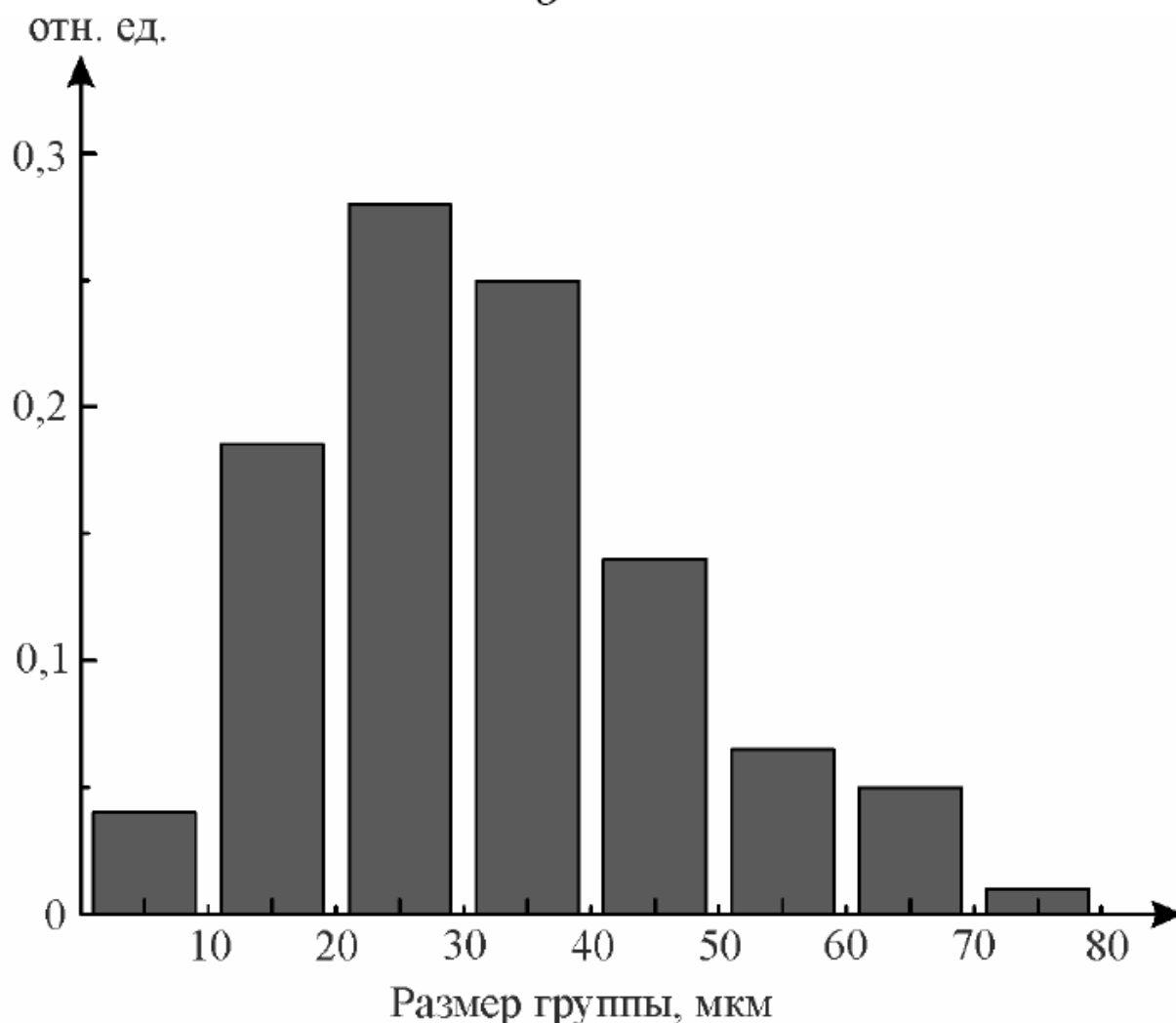


Рис. 1.2. Гистограмма распределения зерен по размерным группам.

В ряде научно-исследовательских работ, направленных на поиск новых методов устранения дефектов в 1974 году было обнаружено, что импульсное воздействие лазерного излучения в области наносекундных длительностей на поверхность полупроводниковых пластин с аморфным слоем приводило к восстановлению кристаллической структуры [46, 47].

Данное явление получило название импульсной ориентированной кристаллизации, однако в литературе чаще встречается термин «лазерный отжиг». Под данным термином обычно подразумевается изменение структуры и состава, электрических и оптических характеристик твердых тел под действием лазерного излучения.

Увеличению интереса к явлению лазерного отжига способствовала высокая скорость превращения аморфного состояния в кристаллическое.

Скорость превращения в процессе лазерного отжига может быть оценена из соотношения $v = \frac{d}{\tau}$, где d – толщина аморфного слоя, τ – длительность лазерного воздействия. При условии, что $d \approx 0,1$ мкм, а длительность воздействия $\tau = 10^{-7}$ с, получаем скорость движения фронта кристаллизации порядка 1 м/с. Данное значение существенно превышает типичные значения скоростей роста кристаллов, достигаемые при использовании классических методов кристаллизации.

Иногда при кристаллизации аморфных слоев полупроводников возникает явление самоподдерживающейся (взрывной) кристаллизации. Суть самоподдерживающейся кристаллизации заключается в следующем.

После импульсного воздействия лазерного излучения на поверхность облучаемой области в ней происходит кристаллизация расплава: образование зародышей и их рост приводит к выделению скрытой теплоты кристаллизации, в результате воздействия которой происходит плавление прилегающих аморфных областей, которые не подвергались лазерному воздействию. На границе раздела фаз продолжается рост кристаллов, которые также выделяют теплоту кристаллизации и тем самым обеспечивают дальнейшее плавление аморфного материала. Так происходит до тех пор, пока не происходит полное затухание процесса кристаллизации за счет необратимых потерь энергии (например, за счет излучения).

Получается, что жидкая прослойка движется во все стороны от места импульсного лазерного воздействия. При этом образуются кристаллы дендритной или кольцевой формы [37, 48] в приповерхностном слое обрабатываемого материала.

1.2.2. Взрывная (ударная) кристаллизация аморфных веществ

Ударная (взрывная) кристаллизация значительным образом отличается от классических методов роста кристаллов и наиболее свойственна для широкого класса аморфных веществ.

Согласно ряду общепринятых представлений [39, 50] аморфные вещества по своей природе являются конфигурационно «замороженными» метастабильными состояниями вещества у которого отсутствует дальний порядок, и при достаточно низкой температуре они стабилизированы за счет большого значения вязкости (в диапазоне $10^{13} - 10^{15}$ пуаз). В отсутствие внешних воздействий возможна релаксация аморфного состояния к менее неравновесному состоянию. Возможно два вида такой релаксации гомогенная и гетерогенная [39, 51].

Гомогенная (структурная) релаксация происходит во всем объеме образца с сохранением аморфности. В процессе релаксации изменяется ближний порядок, что, обычно, сопровождается незначительным снижением степени неравновесности данного состояния.

Второй тип релаксации – гетерогенная, приводит к появлению областей с дальним порядком и поэтому может быть охарактеризована наличием фазовых границ. Данный тип релаксации происходит с зарождением и ростом равновесной или метастабильной кристаллической фазы и сопровождается выделением скрытой теплоты кристаллизации.

При условии плохого теплоотвода от фронта кристаллизации существует возможность самоускорения процесса медленной кристаллизации. В таком случае интенсивное выделение скрытой теплоты кристаллизации на границе раздела фаз может привести к значительному саморазогреву области вблизи фронта кристаллизации, скорость движения которой может достигать нескольких десятков метров в секунду. Такой режим кристаллизации обычно называется взрывным.

В научной литературе встречаются и другие названия данного процесса: «ударная», «самоподдерживающаяся», «лавиная», «высокоскоростная» кристаллизация.

Взрывная кристаллизация может быть инициирована достаточно сильным локальным импульсом энергии – тепловой, механической, электромагнитной, но также может возникнуть и спонтанно, например, в

процессе напыления аморфной пленки при достижении ею определенной толщины. Возникновение взрывной кристаллизации может происходить при температурах, существенно более низких, чем температура кристаллизации аморфных материалов в процессе печного отжига.

Взрывные процессы кристаллизации известны давно, например, в пленках аморфных полупроводников их знают уже более столетия. Достаточно большие обзоры по механизмам кристаллизации полупроводников можно найти в работах [37, 52]. Однако, наряду с аморфными полупроводниками, ударная кристаллизация может наблюдаться также у ряда металлических сплавов [53], чистых металлов в аморфном состоянии [54, 55], а также диэлектриков [50].

Впервые взрывная кристаллизация наблюдалась более ста лет назад на слоях Sb, полученных электрохимическим осаждением. Однако долгое время после открытия работа была забытой. В настоящее время большинство из экспериментальных работ по взрывной кристаллизации были выполнены на пленках германия и кремния [38, 56-59]. Это можно объяснить тем, что для данных веществ аморфное состояние можно получить с помощью стандартных тонкопленочных технологий. При комнатной температуре такие тонкие пленки полупроводников достаточно устойчивы и могут долго сохраняться в таком состоянии. Взрывная кристаллизация в таких веществах может быть вызвана локальным импульсным воздействием лазерного пучка. Незатухающий режим кристаллизации при этом достигается при достаточно толстых пленках (толщина 0,2 мкм) и при температуре выше некоторого критического значения. В работе [60] исследовалась взрывная кристаллизация в пленках Ge. Она возникала в результате локального импульса энергии, от точки инициирования самоподдерживающимся образом распространялся круговой фронт кристаллизации. Скорость при этом достигала 1,2 м/с и не зависела от способа инициации процесса. При этом температура фронта кристаллизации примерно на 500 К превышала исходную температуру образца, что говорит о том, что скрытая теплота

кристаллизации играет основную роль в механизме кристаллизации аморфных пленок. Это хорошо согласуется с расчетом [61]:

$$Q = \int_{300K}^{T_t} c dT$$

где c – теплоемкость, а T_t – температура фронта кристаллизации [61].

В ходе работ по исследованию ударной кристаллизации пленок Ge были обнаружены два параметра, которые существенно ограничивают возможность реализации подобного механизма кристаллизации. Первый из них – это минимальная критическая толщина d^+ , т.е. такая толщина слоя аморфной пленки, ниже которой невозможен самоподдерживающийся процесс взрывной кристаллизации. Второй – это критическая температура T_0^+ , такая температура, ниже которой незатухающая взрывная кристаллизация в данном слое не поддерживается. В работе [56] была экспериментально найдена связь между данными параметрами:

$$T_0^+ = 287 + \frac{5,2 \cdot 10^{-2}}{d^+},$$

здесь температура – в К, толщина – в см.

Кроме Ge, много работ было посвящено изучению взрывной кристаллизации в аморфных слоях Si, аморфных пленках сплава $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{50}\text{Sb}_{50}$ ($0,52 < x < 1$) [57-65]. Взрывная кристаллизация инициировалась либо с помощью укола иглой, либо с использованием импульса лазерного излучения. Как и в работах с Ge была выявлена зависимость от критической температуры. Скорость фронта кристаллизации при кристаллизации сплава $(\text{In}_{1-x}\text{Ga}_x)_{50}\text{Sb}_{50}$ ($0,52 < x < 1$) достигала 2 – 5 м/с. Было также замечено, что фронт взрывной кристаллизации останавливался, если толщина пленки уменьшалась ниже определенного значения – что очевидно свидетельствует о существовании минимальной критической толщины d^+ .

Особым видом взрывной кристаллизации можно выделить взрывную кристаллизацию, поддерживаемую внешним источником энергии. В частности в качестве внешнего источника энергии можно использовать импульс лазерного излучения. В работах [52, 58, 68] исследуется взрывная кристаллизация аморфных слоев Si и Ge, поддерживаемая лазерным лучом. Из данных работ следует, что, если температура аморфного слоя меньше критической, а скорость сканирования лазерного луча меньше скорости фронта взрывной кристаллизации, характерной Ge (или Si), фронт кристаллизации будет перемещаться быстрыми скачками между состояниями покоя. Причина такого необычного поведения заключается в том, что по мере удаления фронта взрывной кристаллизации от луча лазера вклад нагрева лазерным лучом в температуру на границе раздела фаз быстро снижается. Продолжающееся выделение скрытой теплоты кристаллизации приводит к сохранению движения фронта, его температура в итоге из-за теплоотвода понижается ниже значения, необходимого для поддержания состояния взрывной кристаллизации. В результате граница фронта останавливается до следующего воздействия лазерным лучом.

Подобное поддерживающее действие, по-видимому, оказывает пучок электронов при изучении взрывной кристаллизации Ge, Si и Sb в электронном микроскопе.

Для описания процесса взрывной кристаллизации может быть использована упрощенная модель [69]. Предполагается два возможных механизма кристаллизации: твердофазная кристаллизация (аморфная фаза → кристаллическая фаза), а также возможно плавление аморфного вещества непосредственно перед кристаллизацией (аморфная фаза → расплав → кристаллическая фаза). В данном случае фронт кристаллизации может представлять собой узкую зону расплавленного вещества. Возможность существования подобной зоны подтверждается рядом экспериментов [62, 70, 71].

Преимуществом данного метода кристаллизации является достаточно высокая скорость. Она может достигать значения нескольких метров в секунду (для таких металлов как висмут и иттербий она достигает 20 м/с и 10 м/с, соответственно). Однако наряду с преимуществами метода имеются и недостатки – размеры кристаллитов достигают лишь 40 – 100 нм [50]. Получаемые результаты представлены на рисунке 1.3.

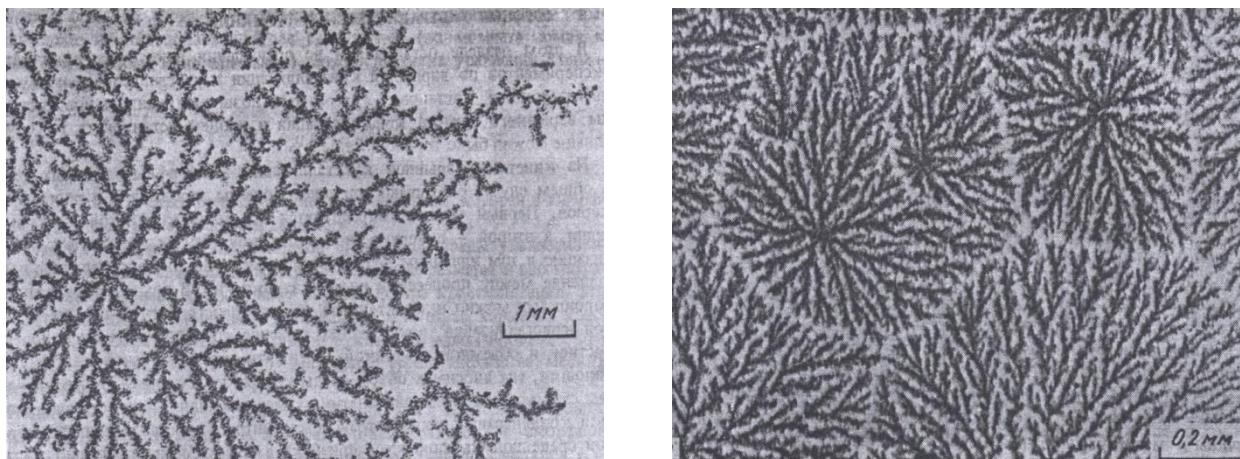


Рис.1.3. Дендритные структуры, получаемые при взрывной кристаллизации

Как видно из перечисленных выше работ, высокоскоростная кристаллизация аморфных слоев – явление достаточно распространенное и наблюдается у веществ различной природы: металлов, диэлектриков и полупроводников. Однако до сих пор некоторые стороны данного процесса остаются не до конца понятными. Это связано с экспериментальными трудностями точного определения параметров быстропротекающих процессов и со сложностями математического описания кинетики фазового перехода для метастабильных состояний.

Природа взрывной кристаллизации сложна, на ее ход влияет множество факторов, среди которых наиболее существенны тепловые условия, механические напряжения и зародышеобразование. Однако, в настоящее время уже имеется ряд теоретических работ, позволяющих рассматривать процессы взрывной кристаллизации в единой точки зрения. Например, в работах [68, 72] в ходе изучения взрывной кристаллизации аморфных полупроводников было установлено существование двух параметров,

которые ограничивают возможности реализации незатухающего процесса взрывной кристаллизации. Это толщина аморфного слоя, ниже которой становится невозможен самоподдерживающийся процесс кристаллизации и критическая температура, т.е. температура, ниже которой незатухающая взрывная кристаллизация в данном слое не может быть реализована.

Преимуществом подобных методов кристаллизации является очень высокая скорость кристаллизации (до нескольких десятков метров в секунду). Однако на практике подобные механизмы позволяют получать лишь нанометровые дендритные структуры.

1.2.3. Методы лазерно-индуцированного осаждения металлов.

В настоящее время активно развиваются также методы, основанные на стимуляции процессов кристаллизации лазерным лучом. К ним относятся: импульсное осаждение лазером (PLD), лазерно-стимулированное осаждение из газовой фазы (LCVD), лазерно-стимулированное осаждение из жидкой фазы (LCLD), лазерно-индуцированное перемещение (LIFT) и ряд других методов.

Одним из наиболее значимых преимуществ лазерно-стимулированных методов заключается в высокой степени чистоты процесса. При этом скорости лазерного синтеза превышают скорости протекания процессов, которые реализованы по классической схеме [73].

Однако, несмотря на уже достаточно высокие показатели скоростей кристаллизации, достигаемых методами лазерно-стимулированного осаждения, до сих пор мало данных об их количественных параметрах, а также закономерностях протекания процессов.

Методы стимулированного осаждения металлов имеют широкое применение в микроэлектронике для создания микроструктур функциональной электроники.

При обработке поверхности лучом лазера, который позволяет сфокусироваться в пятно размерами в единицы и десятки микрон, возможно осаждение структур металлов требуемой геометрии и размеров. Это, в перспективе, позволит использовать стимулированные процессы кристаллизации для создания протяженных структур на различных подложках.

Методы лазерно-стимулированного осаждения из раствора [79-80] обладают целым рядом преимуществ по сравнению с остальными методами кристаллизации, как классическими, так и прочими методами металлизации объектов (например, LCVD). К его преимуществам можно отнести следующие: не требует сложного дорогостоящего оборудования, отсутствует большое количество высокотоксичных отходов, скорость кристаллизации достаточна для мелкосерийного изготовления печатных плат для микроэлектроники.

Для примера, на рисунке 1.4. приведем схему установки для реализации метода лазерно-стимулированного осаждения из раствора (LCLD).

Рисунок 1.4. Схематичное изображение установки для реализации метода LCLD.

Стоит также отметить, что скорость нанесения металла на поверхность подложки лазерными методами достаточно мала. Она составляет лишь 0,01 – 0,1 мм/с, что в конечном итоге ограничивает возможности применения данным методом для мелкосерийного производства плат. Несмотря на это, методы могут быть использованы для прототипирования и получения мелких серий печатных плат высокого класса точности.

Несмотря на описанные преимущества ряда методов и методик, имеется огромное количество направлений работ по улучшению уже существующих методов получения кристаллических материалов и открытию новых.

В данной работе мы остановимся подробнее на описании нового явления – высокоскоростной кристаллизации меди в низкотемпературной лазерной плазме.

1.2.4. Теоретические модели описания механизмов высокоскоростной кристаллизации и перекристаллизации полупроводников.

Еще работах академика Е.С. Федорова еще в 1915 году был описан механизм подобный механизму высокоскоростной кристаллизации. Данное явление было названо пульсирующей кристаллизацией, т.е. протекающей с очень высокой скоростью «путем присоединения из расплава целых слоев» [84]. В ряде источников имелись предположения, что «пульсирующий» механизм является фундаментальным свойством фазового перехода плавление-кристаллизация [85]. Однако, данная теория не получила дальнейшего развития, т.к. не было решено уравнение теплового баланса для данной задачи. В работе [86] было показано, что длительность единичного акта кристаллизации составляет 10^{-12} - 10^{-11} с, а толщина закристаллизовавшегося материала составляет 10^{-10} - 10^{-8} м.

В 90-х годах для описания сильнонеравновесных процессов высокоскоростной кристаллизации была разработана модель локально-неравновесного затвердевания [87, 88], в соответствии с которой, при больших скоростях фазового превращения диффузное поле в окрестности фронта кристаллизации не успевает релаксировать к равновесному состоянию. В результате чего, в системе возникают разнообразные неравновесные эффекты, играющие решающую роль в формировании метастабильных и неравновесных структур и фаз. При степенях переохлаждения 100-400 К кристаллическая структура материалов формируется с химическим составом, который соответствует исходному составу расплава. В подобном режиме кристаллизации граница раздела фаз

движется со скоростью большей, чем скорость диффузии примеси в объеме фазы. Структуры, получаемые в соответствии с данной теорией, имеют вид дендритных, ячеистых, глобулярных или пластических одиночных кристаллов [89-91]. На рис. 1.5. схематично представлены типы микроструктур в зависимости от скорости кристаллизации.

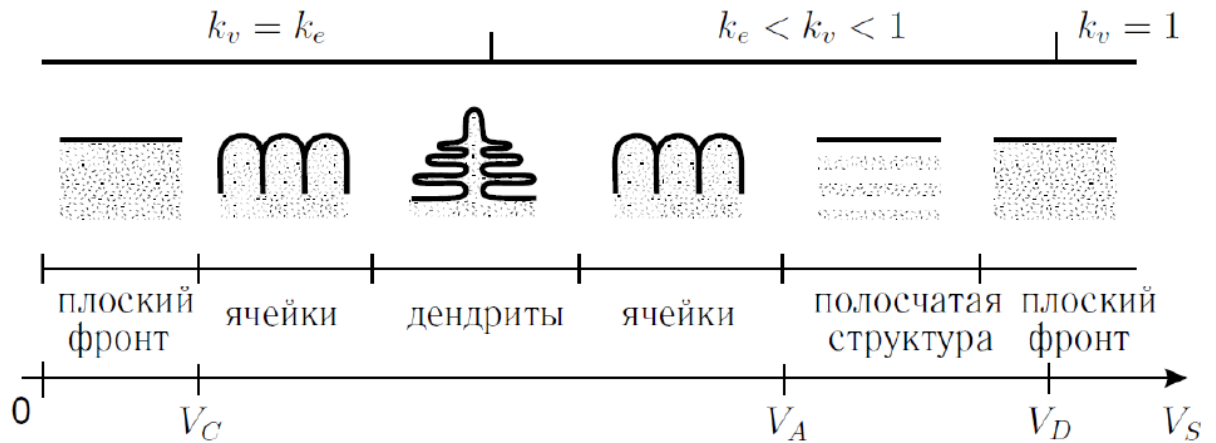


Рис .1.5. Типы структур, формируемые при затвердевании сплавов в зависимости от скорости кристаллизации.

Глава 2

Методика экспериментов по взрывной кристаллизации меди

2.1. Методика кристаллизации меди в низкотемпературной плазме

2.1.1. Механизм нанесения химического раствора.

Для реализации нового эффекта – высокоскоростной кристаллизации меди в низкотемпературной лазерной плазме, необходима предварительная подготовка поверхности подложки.

На поверхность подложки наносится водный раствор, содержащий соли меди и индия. Основными компонентами раствора являются нитрат меди (азотнокислая медь) – $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ и хлорид меди – CuCl . Остальные компоненты состава раствора являются одним из элементов ноу-хау патента [103-104]. Для реализации эффекта необходимо наносить раствор таким образом, чтобы он образовывал на подложке равномерный слой заданной толщины. Формирование слоя заданной толщины проводилось при помощи специального ножа механическим движением в горизонтальной плоскости (рис. 2.1).

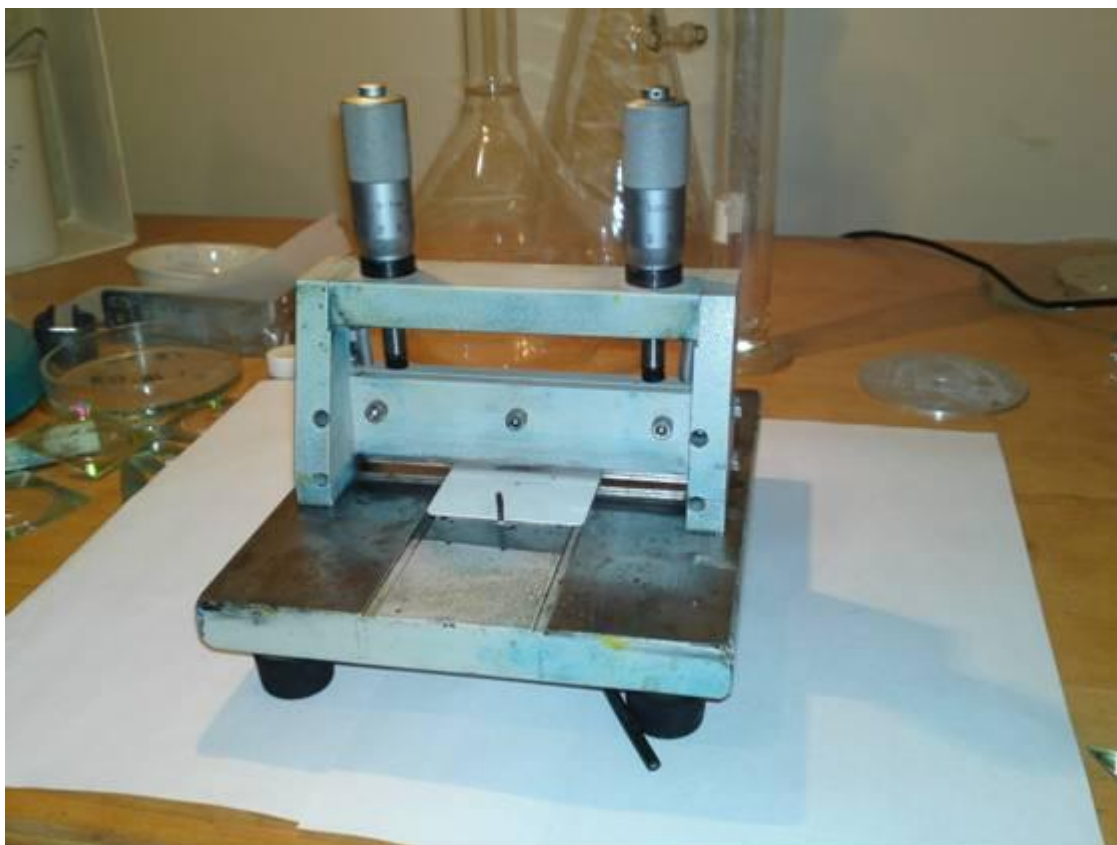


Рис. 2.1. Нож для нанесения на подложку слоя контролируемой толщины.

Зазор между лезвием ножа и подложкой устанавливается посредством микрометрических винтов. Калибр микровинтов позволяет задавать толщину слоя с точностью < 1 мкм.

Одним из наиболее важных технологических моментов при реализации эффекта высокоскоростной кристаллизации — это смачиваемость поверхности подложки химическим реагентом. В отсутствие смачиваемости подложки кристаллиты, полученные в результате кристаллизации, не будут связаны с материалом подложки.

Для получения кристаллитов на поверхности несмачиваемого материала, возможно использование поверхностно-активных веществ (ПАВ), которые будут образовывать пленку на поверхности слоя раствора (рис. 2.2). Выдержка при комнатной температуре позволяет добиться отвердевания данной пленки [93].

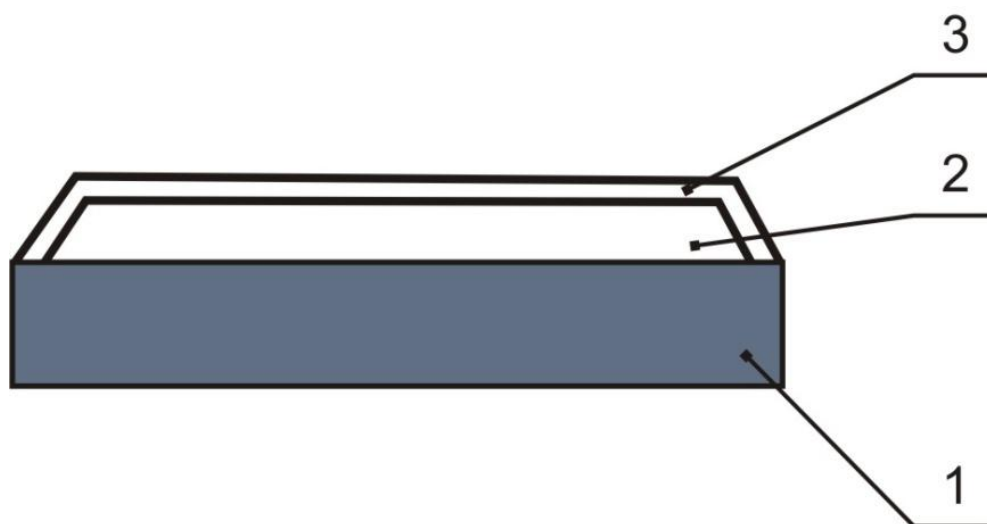


Рис. 2.2. Несмачиваемая подложка с нанесенным на нее слоем реагента и ПАВ (1 – подложка; 2 – слой реагента; 3 – пленка ПАВ).

Для получения структур кристаллитов на несмачиваемой поверхности возможно использование предварительно нанесенных на поверхность подложки углублений [93].



Рис. 2.3. Решетка на поверхности несмачиваемой и невпитывающей поверхности (1 – подложка с нанесенной на нее решеткой; 2 – реагент).

После нанесения материала раствора толщиной 50 мкм на поверхность образца, его оставляют при комнатной температуре и влажности 60% в течение 1 часа.

При передержке образцов более 1 часа происходит их полное высушивание и разрушению материала подложки при лазерном воздействии.

2.1.2. Установки для высокоскоростной кристаллизации меди в низкотемпературной лазерной плазме.

В данной диссертационной работе для реализации высокоскоростной кристаллизации в низкотемпературной лазерной плазме используется твердотельный лазер Nd:YAG, излучающий на длине волны 1,06 мкм. Лазер был изготовлен фирмой «Лаген» г. Зеленоград в соответствии с техническим заданием на изготовление лазера. В табл. 2.1. приведены основные характеристики лазера.

Табл. 2.1.

Тип лазера	Твердотельный (Nd:YAG) непрерывного действия с модуляцией добротности
Длина волны излучения	1064 нм
Средняя мощность излучения (ТЕМ00, частота модуляции 20 кГц)	8 Вт
Частота модуляции	0-30 кГц
Длительность импульса	100-400 нс
Максимальная энергия импульса	3 мДж

Для выращивания слоя кристаллитов металла на поверхности подложки или в порах, образованных лазерным лучом в теле подложки, были собраны три экспериментальных макета установок. Общая принципиальная схема макетов установок и их фотографии приведены на рисунках.

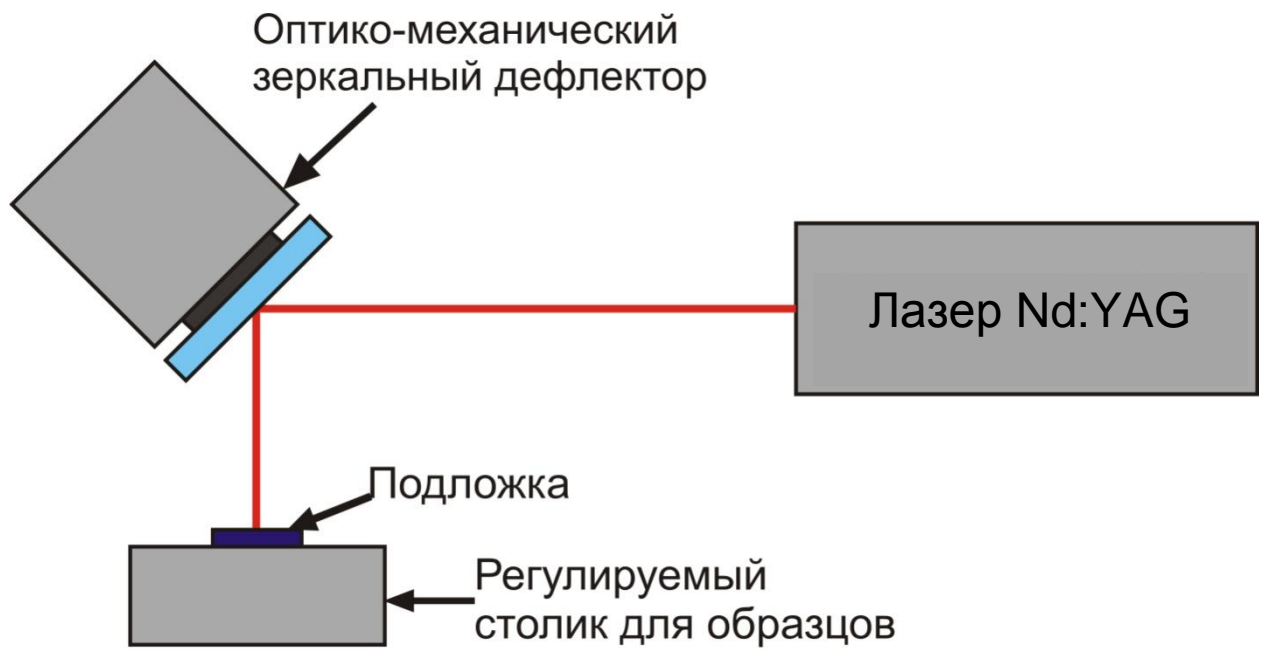
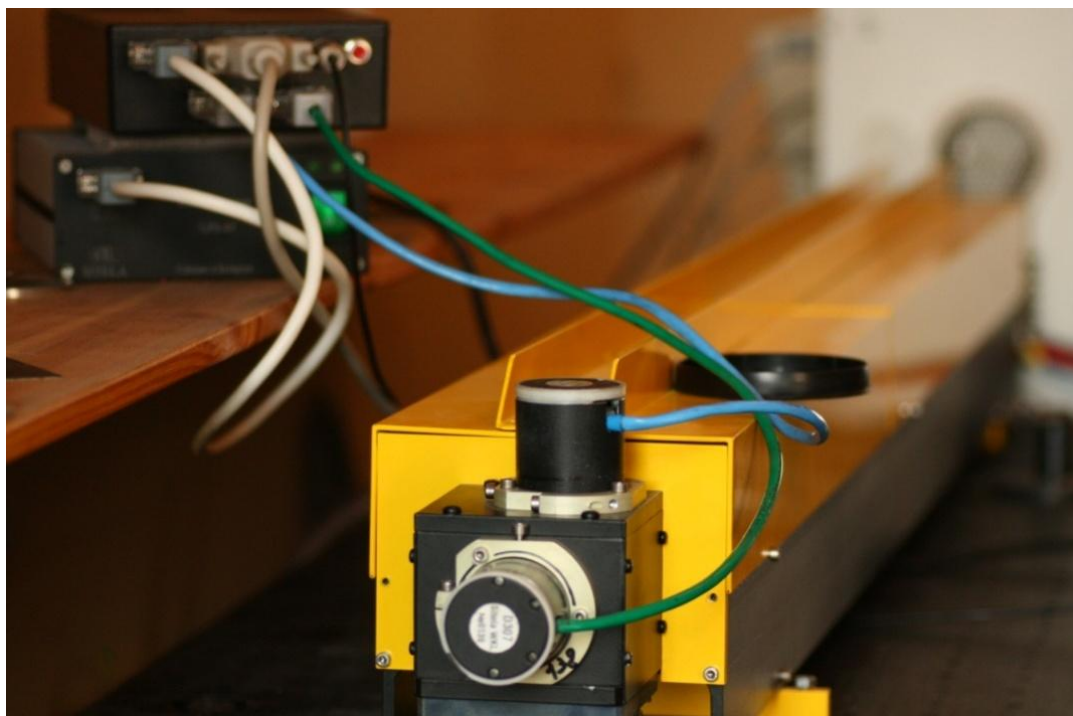


Рис.2.4. Схема экспериментальной установки для выращивания кристаллитов меди.



а



б

Рис.2.5. Фотографии макетов установок для высокоскоростной нанокристаллизации: а – с механическим дефлектором; б – с электрооптическим дефлектором.

В одной из установок в качестве рабочей длины волны лазера используется третья гармоника, генерируемая лазером Nd:YAG. Длина волны – 0,353 мкм. Это приводит к уменьшению диаметра пучка.

Для увеличения площади взаимодействия лазерного луча с материалом подложки необходима возможность развертки исходного лазерного луча на определенную поверхность. В лабораторных макетах для этого используются оптико-механические зеркальные дефлекторы.

Принцип работы данных узлов можно изобразить схематично, на примере оптико-механического дефлектора (рис.2.6)

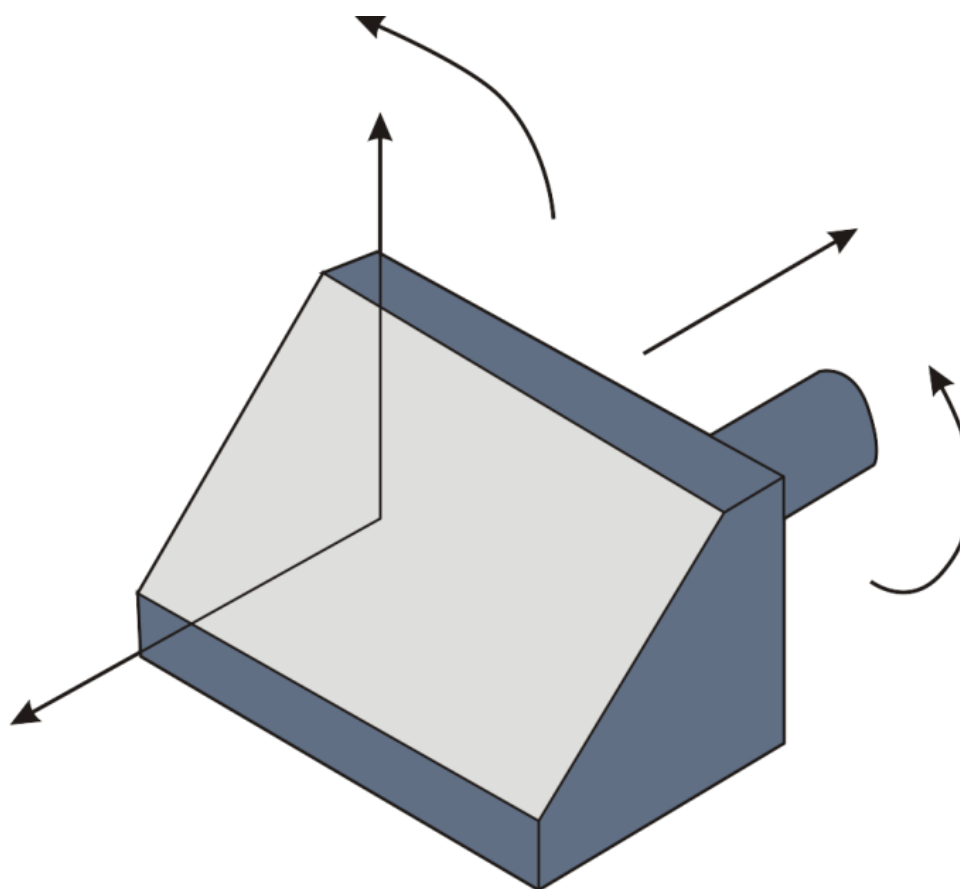


Рис.2.6. Схема работы оптико-механического дефлектора.

Использование дефлектора в данных макетах позволяет производить сканирование лазерного луча в пределах поля размером 5X5 см со скоростями до 2000 мм/с (в зависимости от типа подложки и частоты).

2.2. Методика экспериментов

Процесс высокоскоростной кристаллизации металлов зависит от большого числа параметров. Наиболее чувствителен данный механизм к характеристикам иницирующего лазерного излучения. Для исследования были проведены измерения частотно-временных и энергетических характеристик лазерного излучения. Для исследования структуры поверхности и получения локальных микроскопических характеристик металлических структур на аморфных подложках в работе применялись методики атомно-силовой и электронной микроскопии.

2.2.1. Методики измерения характеристик лазерного излучения.

Измерения энергетических характеристик лазерного излучения проводились на измерителе средней мощности и энергии ИМО-2Н. Диапазон измерений данного прибора составляет от $3 \cdot 10^{-4}$ Вт до 1 Вт [94]. Мощность лазерного излучения, в соответствии с паспортом лазера, значительно превышает данный диапазон. Для измерения мощности излучения использовалась пластинка, ослабляющая излучение. Она пропускает лишь 4% излучения.

Схема измерения средней энергии приведена на рисунке 2.7.

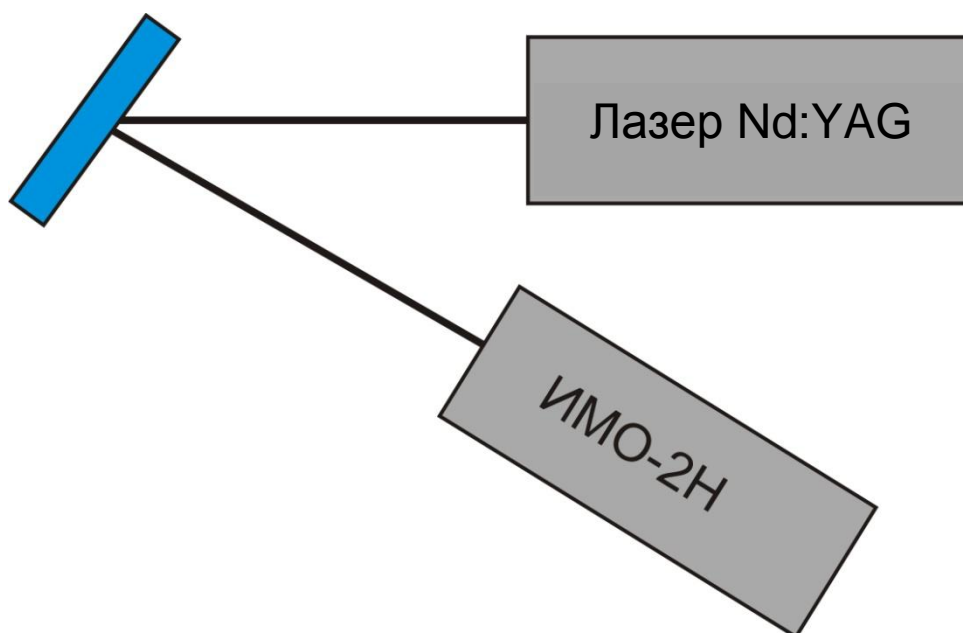


Рис.2.7. Схема измерения средней мощности лазерного излучения.

Для изучения частотно-временных характеристик использовалась аналогичная схема с включением вместо измерителя мощности ИМО-2Н цифрового осциллографа Tektronix TDS3032 фирмы Tektronix (рис.2.8) [95].

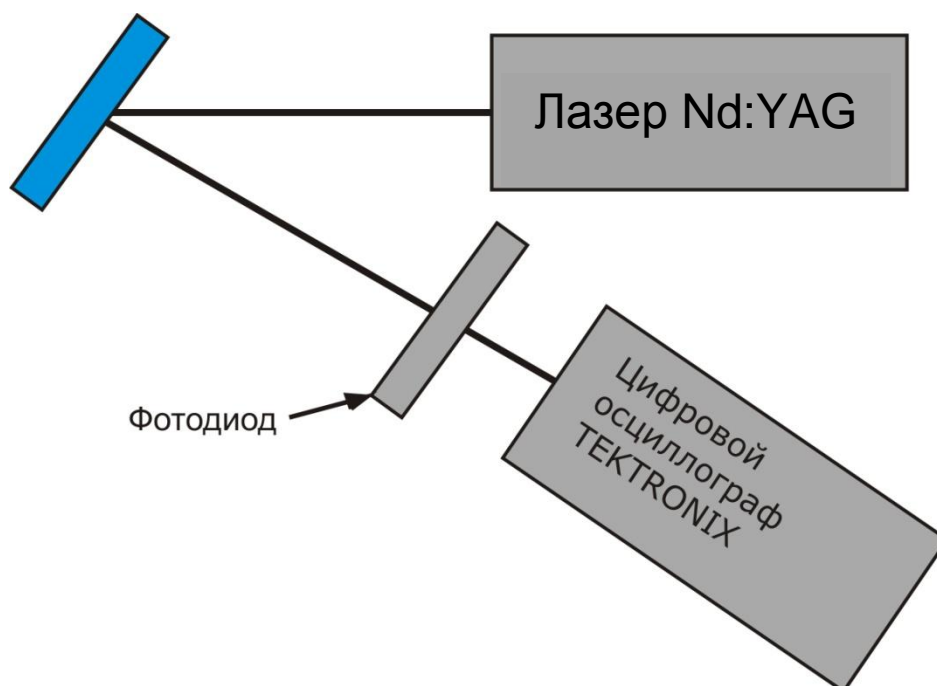


Рис.2.8. Схема измерения частотно-временных характеристик лазерного излучения.

Преобразование лазерного излучения в электрический сигнал осуществлялось с помощью фотодиода. Фотодиод может применяться в двух

режимах работы: фотодиодном режиме и в режиме генерации фото-ЭДС - фотовольтаическом (фотогальваническом) режиме.

Схема включения фотодиода в цепь при фотодиодном режиме включения приведена на рисунке 2.9.

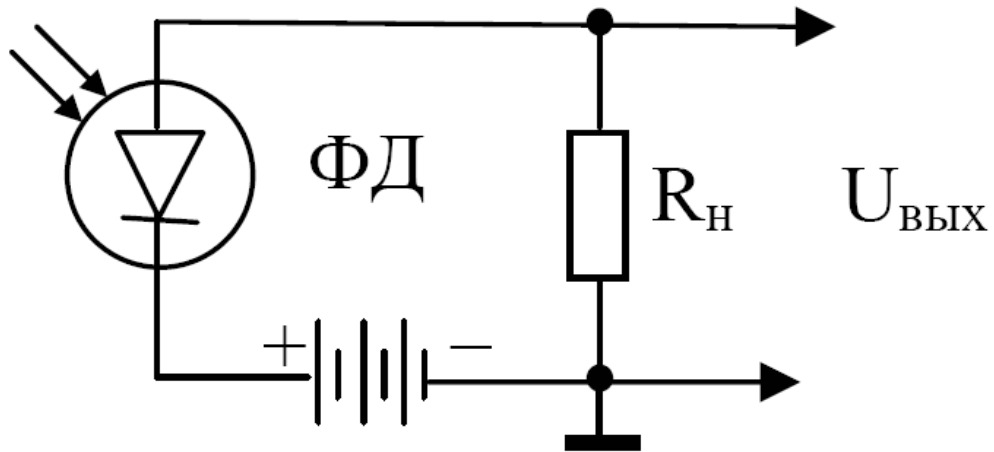


Рис.2.9. Схема включения фотодиода в цепь в фотодиодном режиме.

Для измерения энергетических характеристик лазерного излучения обычно используется фотодиодный режим, т.к. при этом существенно больше диапазон линейности световых характеристик фотодиода, а также гораздо больше его быстродействие.

Спектральные характеристики фотодиодов, изготовленных на основе широко распространенных полупроводниковых материалов кремния и германия, приведены на рис. 2.10.

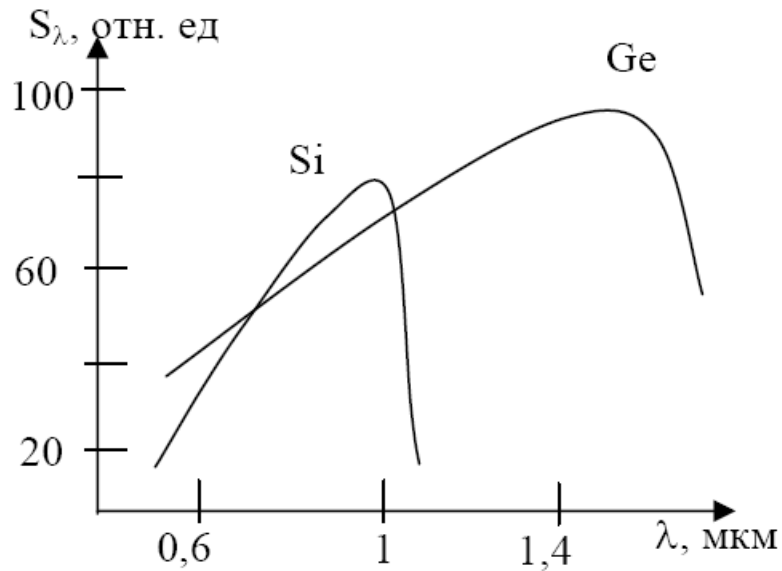


Рис.2.10. Относительные спектральные характеристики германиевых и кремниевых фотодиодов.

2.2.2. Атомно-силовая микроскопия.

Исследования структуры поверхности образцов проводились с использованием сканирующего зондового микроскопа серии Solver P47 Pro компании ЗАО “Нанотехнология МДТ” (Зеленоград), сочетающим в себе возможность работы в двух режимах: режиме сканирующего зондового микроскопа и атомно-силового микроскопа. Внешний вид микроскопа приведен на рисунке 2.11.



Рис.2.11. Внешний вид сканирующего зондового микроскопа Soalver P47 Pro.

Для исследования структуры поверхности был использован режим атомно-силовой микроскопии (АСМ). Кроме информации о рельефе поверхности, на данном микроскопе возможно получать данные о распределении локальных значений упругих, механических, электрических, и магнитных свойств.

Основные технические характеристики микроскопа Solver P47 Pro [96].

Технические характеристики				
Размер образца	40x40x10мм			
Минимальный шаг сканирования	0.0004 нм; 0.0011 нм; 0.006 нм			
Оптическая система	Числовая	апертура		0,1
	Увеличение	с	58х до	578х
	Горизонтальное поле зрения от 5,1 до 0,51 мм			

2.2.3. Электронная микроскопия и энергодисперсионный анализ.

Для наблюдения тонкой структуры поверхности образцов с высоким разрешением были использованы методы электронной микроскопии. Измерения проводились на электронном микроскопе модели JSM-6480LV фирмы JEOL (Япония). Данный микроскоп представляет собой многофункциональный растровый электронный микроскоп, который, благодаря использованию в нём электронной пушки с полевой эмиссией (катодом Шотки) (T-FE) позволяет производить локальный анализ элементного состава (1 мкм^2) методом энергодисперсионной спектроскопии (EDX).



Рис.2.12. Внешний вид микроскопа JSM-6480LV фирмы JEOL.

Преимуществом данного микроскопа является то, что он сочетает в себе возможности работы как в стандартном режиме, так и в режиме низкого вакуума (LV)

Низковакуумный режим работы позволяет исследовать образцы без напыления токопроводящим слоем, в том числе образцы металлов, керамики,

полимеров и композитов, а также образцы эмульсий частиц абразивного износа в смазочном масле, отработанные масляные фильтры, лакокрасочные покрытия и прочие образцы, которые не могут исследоваться в обычных высоковакуумных камерах электронных микроскопов.

Основные технические характеристики микроскопа JSM-6480LV [97].

Технические характеристики			
Максимальный размер образца			150 мм в диаметре
Разрешение вакуума	в режиме	низкого	4.0 нм (30кВ)
Разрешение вакуума	в режиме	высокого	3.0 нм (30кВ), 8.0 нм (3кВ), 15.0 (1кВ)
LV давление			От 1 до 270 Па
Увеличение			От x8 до x300 000 (при 11кВ или выше)
			От x5 до x300 000 (при 10кВ или ниже)

Метод энергодисперсионной спектроскопии предназначен для определения химического состава исследуемого объекта. При этом возможен как качественный, так и количественный анализ.

Качественный анализ в методе энергодисперсионной спектроскопии позволяет определить все химические элементы, образующие исходное вещество, а количественный анализ определяет количественные отношения найденных элементов. Расшифровка спектров рентгеновского излучения заключается в идентификации линий, положения которых для каждого элемента известны. Для определения количественного соотношения

химических элементов обычно пользуются методом, основанном на сравнении измеренной интенсивности линий с интенсивностями, соответствующих линий в стандартном образце при идентичных условиях. Погрешность данного метода может достигать значения порядка 0,01%.

На следующем рисунке приведена блок-схема энергодисперсионного рентгеновского спектрометра.

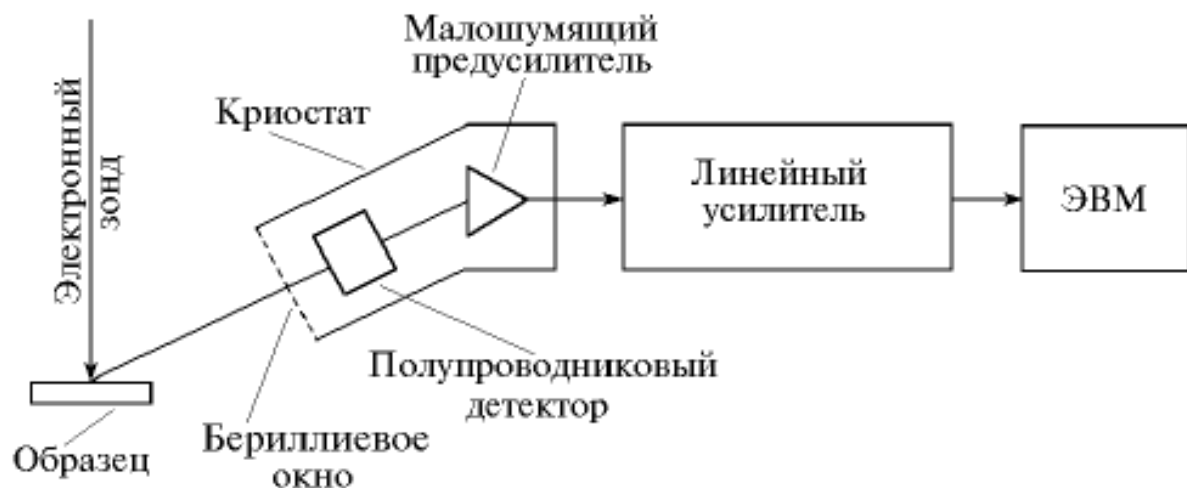


Рис.2.13 Блок-схема энергодисперсионного рентгеновского спектрометра.

2.2.4. Малоугловое рентгеновское рассеяние

Для исследования состава и кристаллической структуры образцов была использована рентгеновская аналитическая система CompleXRay Reflect C6 производства High Energy Metrology Center Limited Liability Company.

Данная система предназначена для комплексных рентгеновских измерений достаточно широкого класса объектов, в том числе кристаллических и аморфных сред, а также наноразмерных структур.

Метод малоуглового рассеяния относится к методам рентгеноструктурного анализа, используемым к методам исследования структуры веществ и материалов по распределению в пространстве и интенсивности рассеянного рентгеновского излучения [98].

Метрологическая схема измерений основана на параллельной регистрации данных на нескольких длинах волн [98]. Это позволяет повысить точность и однозначность рентгеновских измерений, а также позволяет проводить корректные измерения при углах рассеяния близких к нулю. Схема деления спектральных линий представлена на рис. 2.14.

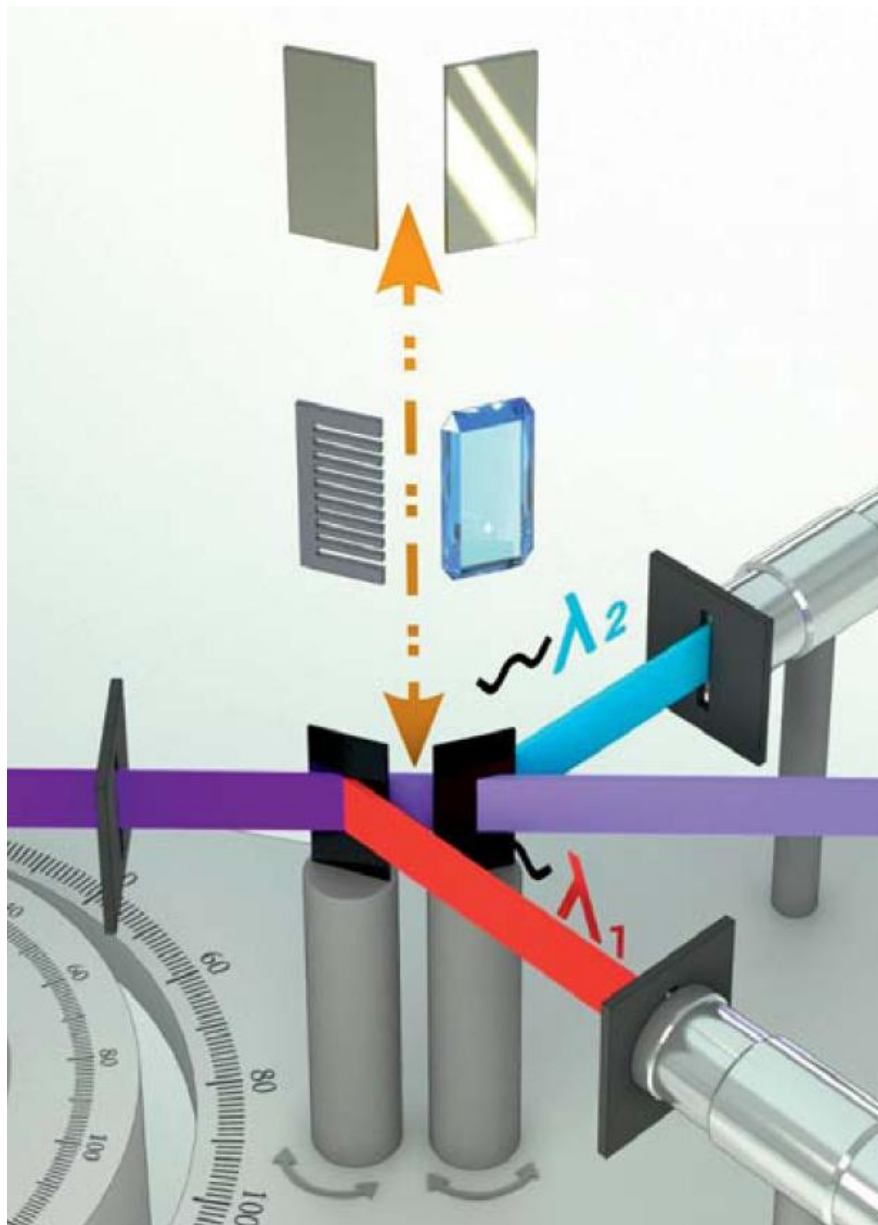


Рис. 2.14. Схема деления спектральных линий с использованием различных полупрозрачных монохроматоров.

2.2.5. Исследование люминесценции легированных образцов

Для исследования люминесцентных свойств образцов была использована следующая схема (рис. 2.15).

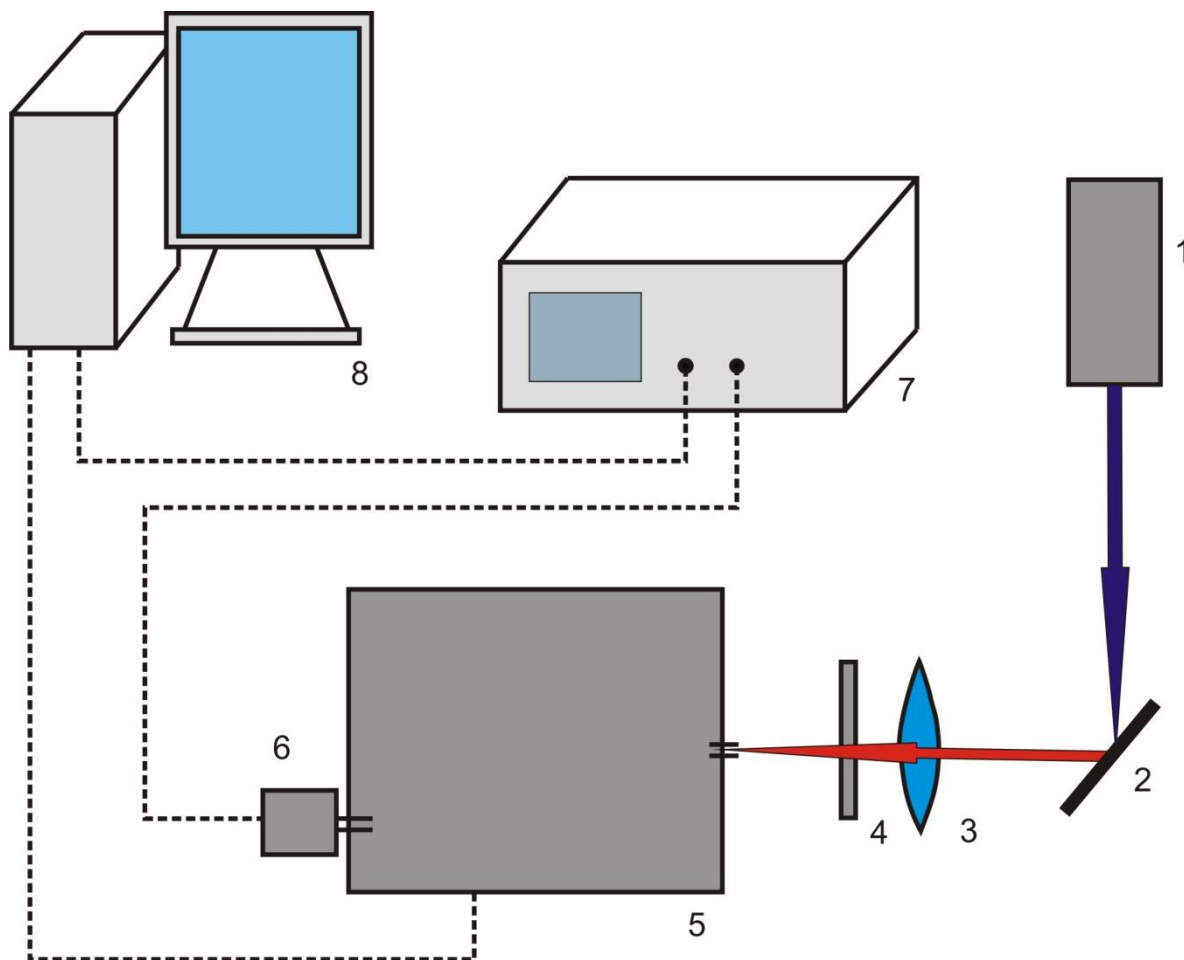


Рис.2.15. Схема экспериментальной установки для измерения спектров люминесценции.

1 –Диодный лазер ($\lambda = 288$ нм); 2 – Образец; 3 – Линза; 4 – Спектральный фильтр; 5 – Монохроматор; 6 – Приемник; 7 – Синхронизируемый усилитель; 8 – Компьютер.

Исследуемый образец помещался на столик для образцов и облучался излучением диодного лазера со средней длиной волны 288 нм. В результате возбуждения светом в области УФ возникает люминесценция образца в области ИК.

Спектры люминесценции снимались при комнатной температуре с использованием щелевого монохроматора.

Глава 3

Модель высокоскоростной кристаллизации меди

3.1. Описание процесса высокоскоростной нанокристаллизации металлов в низкотемпературной лазерной плазме

3.1.1. Эффекты, способствующие протеканию процесса высокоскоростной нанокристаллизации металлов.

В процессе высокоскоростной нанокристаллизации металлов особую роль играют несколько фундаментальных эффектов. Среди них можно выделить: светогидравлический эффект (СГЭ), эффект самофокусировки (ЭСФ) и эффект светореактивного ускорения кластеров частиц [99-101]. Данные эффекты были открыты в Физическом институте академии наук им. П.Н. Лебедева РАН в шестидесятых годах XX века лауреатами Нобелевской премии академиком АН СССР А.М. Прохоровым и членом-корреспондентом Г.А. Аскарьяном.

Кратко рассмотрим суть данных явлений.

Суть СГЭ заключается в возникновении в жидкости ударного импульса при воздействии коротким импульсом лазерного излучения, длительность которого должна быть достаточной, чтобы закачать в малую часть объема большую удельную энергию.

При воздействии на заданную точку мишени очень коротким импульсом. Длительность должна быть такой, чтобы в зоне действия

лазерного пучка не происходило прогрева материала подложки на всю толщину. При этом возникает огромное давление, вплоть до сотен атмосфер [7, 10, 98-102]. Это давление вызывает взрывной удар в остальном объеме реагента в пределах лазерного пятна и происходит разлет материала реагента из данной точки.

Для существенного влияния СГЭ лазер должен работать в режиме наносекундных импульсов. Это обусловлено составом и концентрацией металлсодержащего водного раствора химического реагента.

Из сказанного выше следует, что уменьшение лазерного пятна увеличивает концентрацию энергии лазерного луча в меньшем объеме реагента, что способствует лучшему проявлению СГЭ.

Сжатие луча будет способствовать также эффект самофокусировки. Его влияние приводит к изменению сечения пучка и, как следствие, способствует более сильному проявлению СГЭ.

Интенсивность взаимодействия излучения с веществом, как известно, зависит от длины пути луча в нелинейной среде. При толщине слоя взаимодействия, составляющим значение порядка нескольких десятков микрон влиянием ЭСФ при расчетах можно пренебречь.

При воздействии на материал подложки наносекундными импульсами лазерного излучения материал реагента будет интенсивно испаряться, и наряду с прямым световым давлением возникает давление отдачи при испарении. Оно может в тысячи и десятки тысяч раз превосходить прямое световое давление, поэтому на разлет материала также будет влиять светореактивное ускорение частиц. В случае существенного вклада светореактивного ускорения частиц в результате импульсного лазерного воздействия, скорость образовавшихся частиц может достигать 10^7 м/с [7, 8, 11].

3.1.2. Протекание процесса высокоскоростной нанокристаллизации меди.

С учетом описанных выше эффектов был описан механизм кристаллизации меди.

Схематично процесс высокоскоростной нанокристаллизации меди приведен на рисунке 3.1.

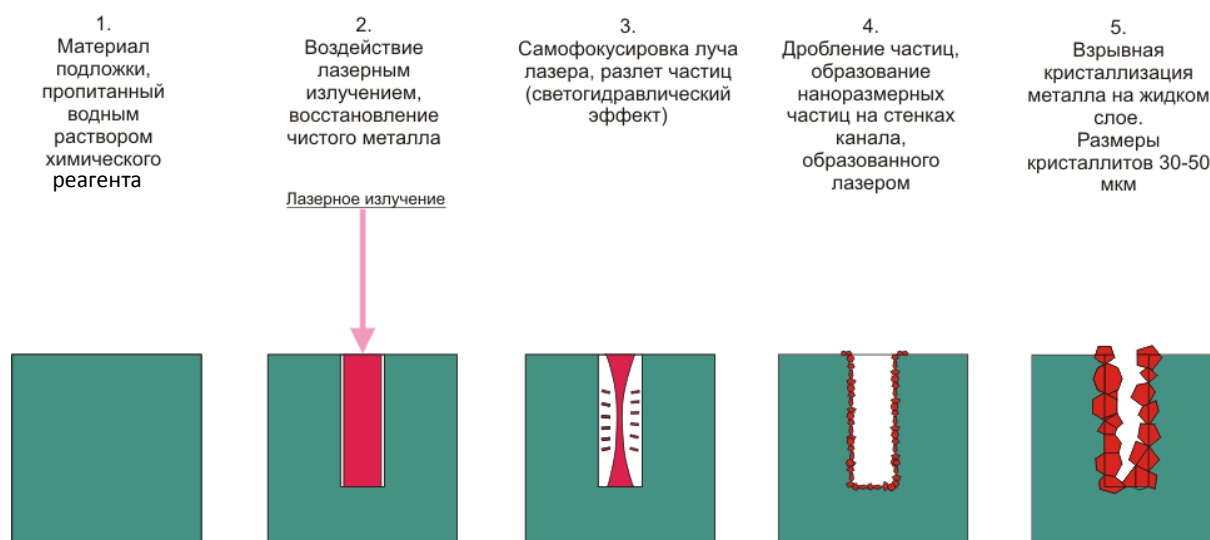


Рис. 3.1. Схема эксперимента по высокоскоростной кристаллизации меди.

В качестве подложки выбирается практически любая аморфная поверхность. Предварительно, по описанной методике, на нее наносится металлосодержащий водный раствор химического реагента, в состав которого входит азотнокислая медь. Точный состав является элементом ноу-хау из патентов [103-105]. Сушка реагента производится при комнатной температуре. Время сушки – 1 час.

На выбранные точки воздействуют короткими импульсами лазерного излучения. При таком воздействии, энергия лазерного импульса поглощается материалом подложки и нанесенным на нее химическим реагентом. В результате чего происходит взрывной процесс перехода материала реагента из твердого состояния в жидкое и газообразное или, при достаточно большой

энергии излучения, твердое состояние непосредственно переходит в состояние плазмы [105]. В плазме происходит восстановление меди и атомарного водорода. Данные были получены в Объединенном институте высоких температур РАН группой под руководством д.т.н., проф. Гусарова А.В. В данных работах проводились масс-спектрометрические исследования взрыва металлсодержащего водного раствора химического реагента.

Атомы меди формируют малые кластеры, размеры которых могут достигать нескольких десятков атомов [106]. Воздействие лазерного импульса с высокой плотностью энергии приводит к локальному повышению давления, в результате чего, возникают светогидравлический эффект и эффект светореактивного ускорения кластеров меди. Этому процессу дополнительно способствует эффект самофокусировки излучения в плазме, образованной в результате импульсного лазерного воздействия. В результате этого взрывного удара происходит разлет кластеров со скоростями, достигающими значений в несколько десятков метров в секунду [11]. При этом очень велика вероятность дробления кластеров. Образующиеся микро- и наноразмерные частицы легко проникают в поверхностный слой материала подложки, скрепляясь с ним.

В случае значительного уменьшения размеров частиц (вплоть до наноразмерного диапазона) происходит изменение ряда их физических свойств. Например, при уменьшении до наноразмерного диапазона наблюдается значительное снижение температуры плавления данного материала в отличие от объемного образца. В некоторых случаях температура плавления может уменьшаться в два и более раза [107, 108]. Снижение температуры плавления наноразмерных частиц происходит из-за существенного вклада в суммарную энергию связи атомов, находящихся на поверхности частицы.

В экспериментах по высокоскоростной кристаллизации меди в низкотемпературной лазерной плазме размер метастабильных частиц меди лежит в нанометровом диапазоне. Это приводит к тому, что они начинают

плавиться уже при температуре значительно ниже температуры плавления, соответствующей объемному образцу. Для инициации процесса плавления меди достаточно энергии самого первого импульса лазерного излучения.

В результате это приводит к образованию жидкого слоя на поверхности подложки. При понижении температуры на поверхности данного расплава начинает возникать кристаллизационный слой.

Экспериментально подбирается такой температурный режим кристаллизации, чтобы подложкой служила поверхность расплава. Теплоотвод при этом будет происходить через поверхность расплава. При таких условиях фронт кристаллизации имеет вид плоскости и обладает наиболее благоприятными условиями для равномерного рассеяния скрытой теплоты кристаллизации в окружающую среду.

Эти факты приводят к росту слоев металла в условиях, близких к идеальным условиям роста металлов. Кристаллизация идет по поверхности расплава, образовавшегося на подложке, поэтому отсутствует необходимость кристаллографического соответствия между кристаллизующимся материалом и материалом подложки.

3.2. Экспериментальные данные исследования характеристик лазерного излучения.

3.2.1. Исследование энергетических характеристик лазерного излучения

Для определения оптимального режима высокоскоростной нанокристаллизации меди необходимо подобрать соответствующий режим работы лазерной установки.

Первоначально подбирается соответствующая средняя мощность лазерного излучения. Измерения проводились на измерителе мощности ИМО-2Н.

Полученная зависимость средней мощности лазера от тока накачки импульсной лампы приведена на графике (рис. 3.2)

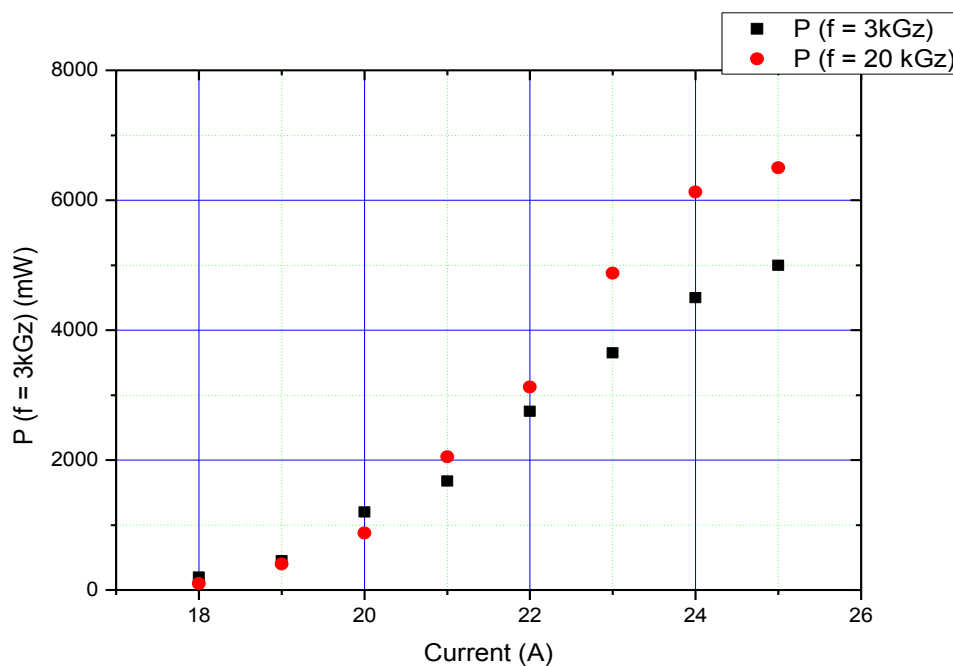


Рис.3.2. График зависимости средней мощности от тока накачки.

Путем перебора всех возможных режимов работы установки наиболее подходящим оказался режим с током накачки 22 А. При этом средняя мощность составляет 3 Вт и достигается режим, при котором не нарушается структура материала подложки.

3.2.2. Исследование временных характеристик лазерного излучения

Высокоскоростная кристаллизация в значительной степени чувствительна к частоте следования и длительности импульсов лазерного излучения.

Для исследования временных характеристик лазерного излучения и подбора оптимальных режимов излучения для высокоскоростной нанокристаллизации меди проведена серия экспериментов. Частота следования импульсов изменялась от 3 кГц до 10 кГц. Результаты при токе накачки 22 А приведены на рисунках.

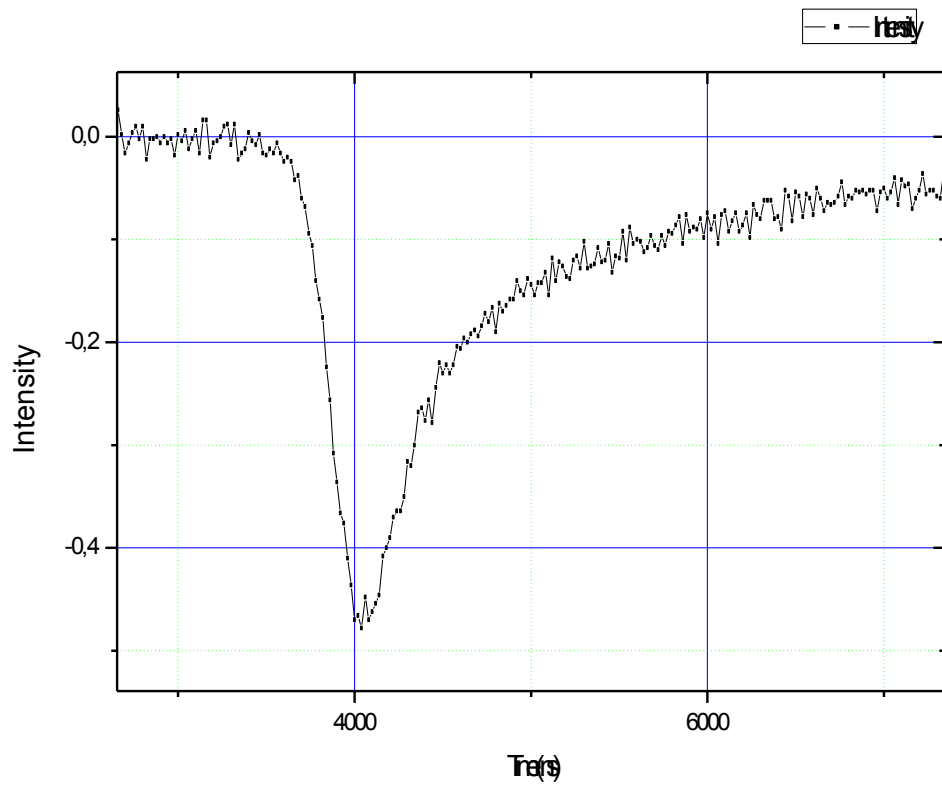


Рис.3.3. Длительность импульса при частоте следования импульсов 3 кГц

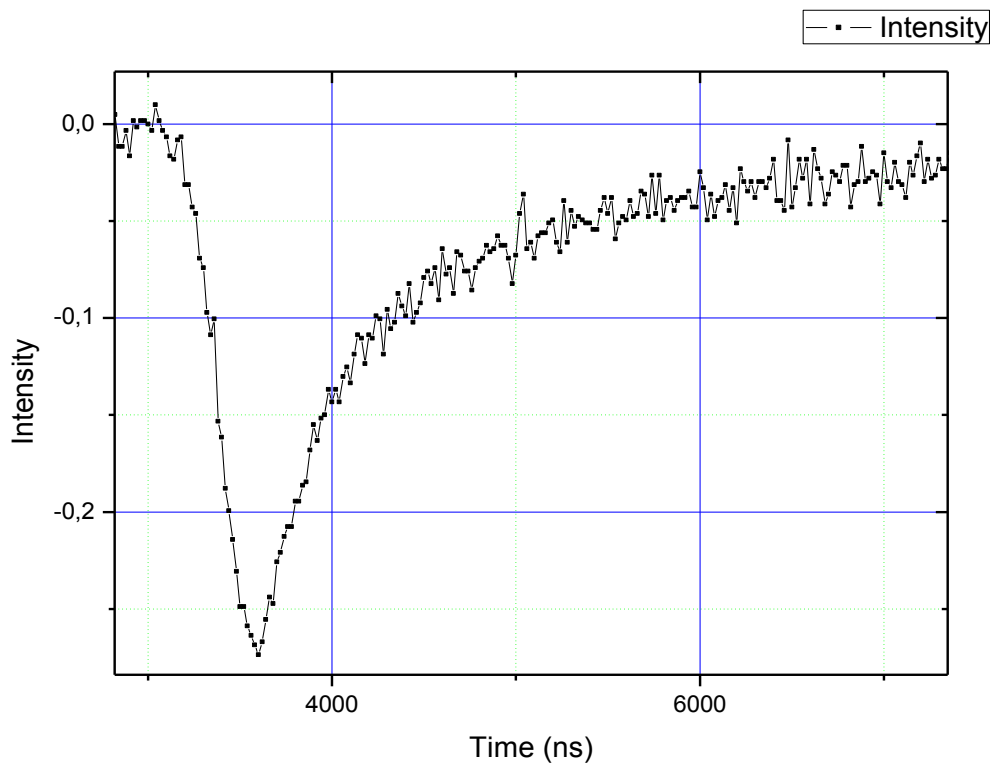


Рис.3.4. Длительность импульса при частоте следования импульсов 5 кГц

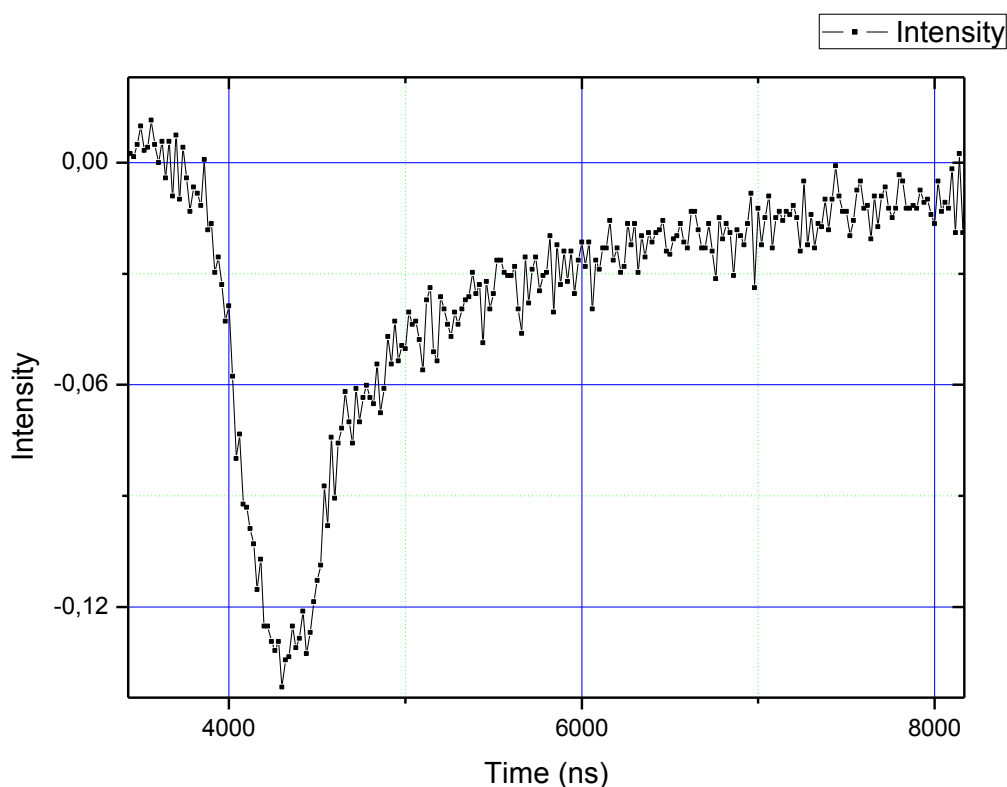


Рис.3.5. Длительность импульса при частоте следования импульсов 10 кГц

Исходя из полученных результатов, видно, что при увеличении частоты следования от 3 до 10 кГц длительность импульсов лазерного излучения плавно изменяется от 150 до 250 нс. Длительность импульса определялась на уровне полувысоты по интенсивности. Наиболее подходящая длительность импульса, при использовании лазера для высокоскоростной нанокристаллизации металлов, соответствует частоте следования импульсов равной 3 кГц и составляет 150 нс.

Хвост импульса лазерного излучения играет существенно важную роль для подогрева материала подложки. Однако, в экспериментах по прямому подогреву подложки не было проявления эффекта высокоскоростной кристаллизации в лазерной плазме.

Учет влияния «хвоста» лазерного импульса требует дальнейших исследований.

3.2.3. Зависимость энергии инициации от частоты следования импульсов лазера

При исследовании частотных зависимостей лазерного излучения было замечено следующее явление. Увеличение частоты следования лазерных импульсов приводит к уменьшению пороговой энергии, необходимой для инициации процесса кристаллизации (рис.3.6.).

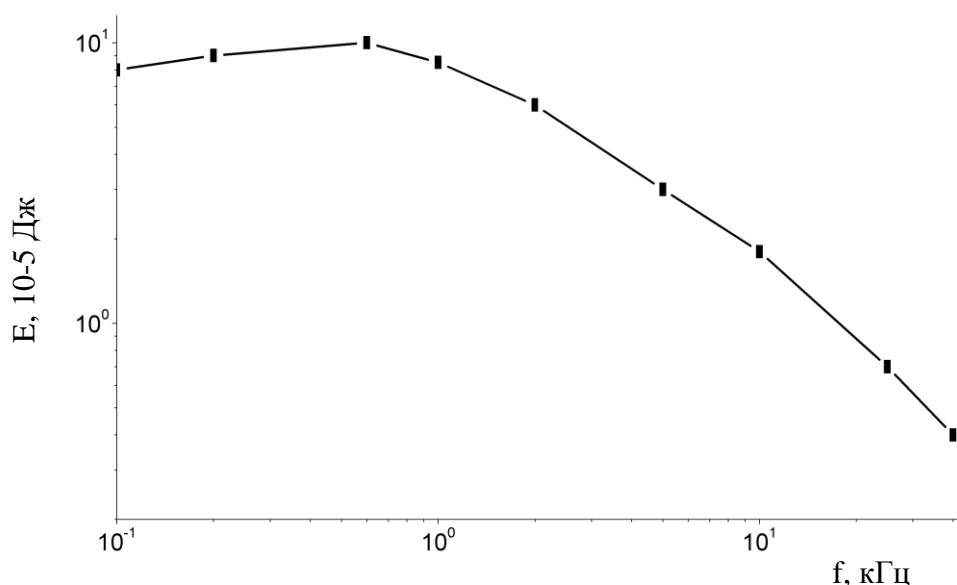


Рис.3.6. Зависимость энергии лазерного импульса от частоты следования импульсов.

На графике показана зависимость энергии лазерного излучения, приходящейся на один импульс от частоты следования импульсов, из которой следует, что для частот $> 0,5$ кГц наблюдается плавный спад E_p . При изменении частоты от 3 кГц до 10 кГц средняя пороговая энергия, необходимая для инициации процесса кристаллизации, уменьшается примерно в 6 раз.

Это приводит, по-видимому, к запасанию энергии лазерного импульса в материале подложки, что в результате может привести к разрушению подложки. Для учета этого фактора необходимо осуществление обратной

связи путем уменьшения энергии лазерного импульса при увеличении частоты следования импульсов [109]. Это позволит избежать разрушения подложки.

Для контроля выходной мощности лазера был разработан и запатентован технический узел для задания выходной мощности и ее регулировки изменением тока накачки [109].

3.3. Структура кристаллитов меди

Для исследования структуры монокристаллов меди были отобраны образцы, полученные при частоте следования импульсов лазерного излучения 3 кГц и токе накачки 22 А. Средняя мощность излучения при этом составляет 3 Вт. При этом отсутствуют значительные повреждения материала подложки.

Для подтверждения высокого структурного совершенства образцов была использована атомно-силовая микроскопия. На рисунке 3.7 показан элемент монокристалла размерами 7X7 мкм.

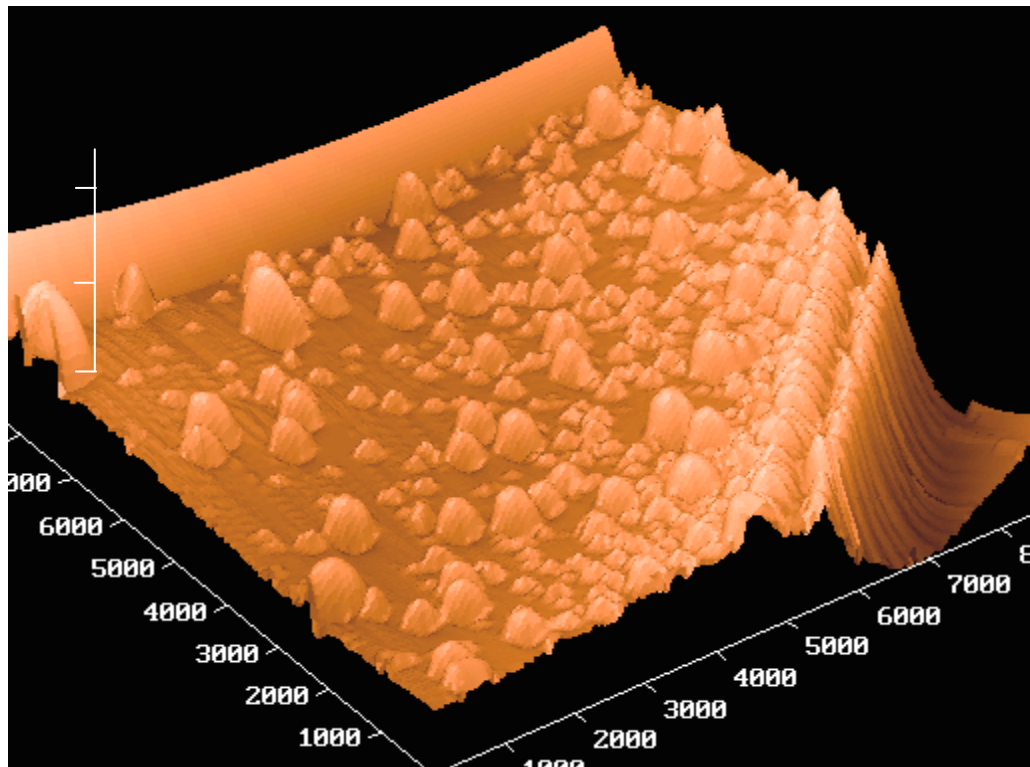


Рис.3.7. Изображение стрийных структур на поверхности кристаллита меди в атомно-силовом микроскопе.

На поверхности образцов замечены стрийные структуры, высота которых достигает 100 нм.

На гистограмме приведено распределение стрийных структур по размерам (рис. 3.8). По оси ОУ отложено относительное число частиц.



Рис. 3.8. Распределение структур на поверхности кристаллита меди

Гистограмма показывает, что более половины частиц на поверхности кристаллита имеют размеры в диапазоне 50 – 200 нм.

Наличие подобных структур на поверхности кристаллитов может служить косвенным доказательством того, что образец меди, выращенный методом высокоскоростной кристаллизации, обладает высокой степенью кристаллографического совершенства. Возникновение подобных структур сильно зависит от параметров работы лазера. При этом также могут быть получены практически гладкие образцы (рис. 3.9). Для определения возможности применения гладких образцов необходимо проведение дальнейших исследований.

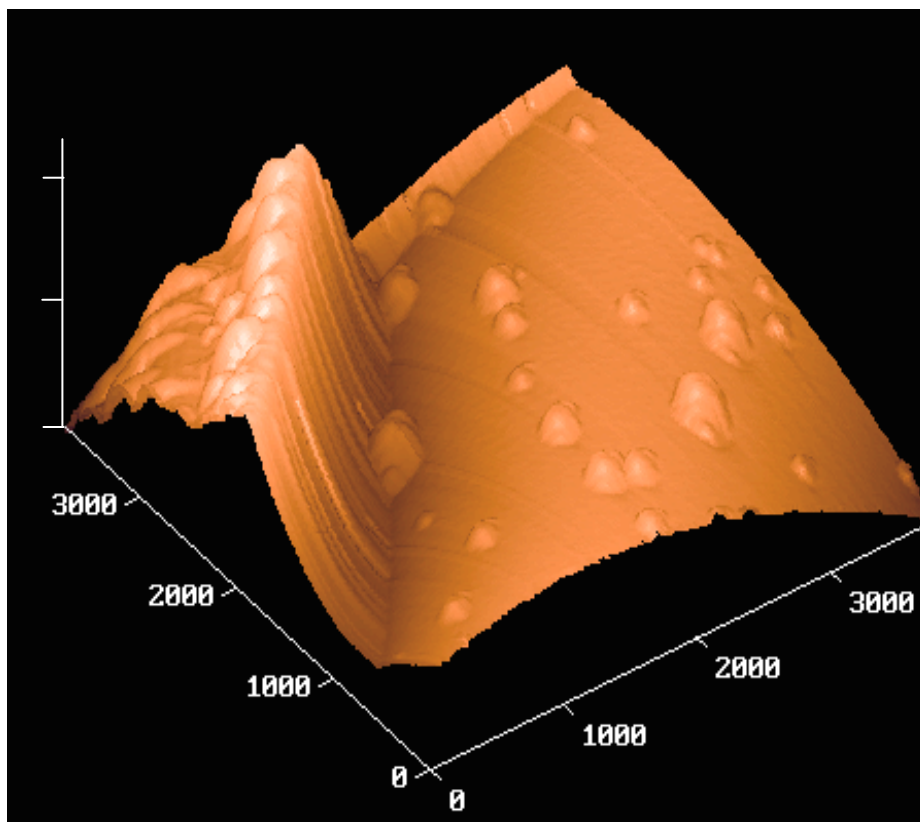


Рис.3.9. Изображение поверхности кристаллита меди без стрийных структур в атомно-силовом микроскопе.

Исследование причин возникновения или отсутствия стрийных структур на поверхности кристаллитов меди не являлось целью данной работы. Однако стоит заметить, что подобные структуры могут быть использованы при идентификации подобных структур.

Для анализа состава кристаллитов был использован электронный микроскоп, работающий в режиме низкого вакуума. Для исследования были взяты образцы из той же серии экспериментов. Для анализа подготавливались образцы размером 5X5 мм.

Элементный состав был исследован на встроенном в микроскоп энерго-дисперсионном спектрометре. Он позволил провести исследования элементного состава с любого элемента поверхности в пределах исследуемого образца. Для анализа элементного состава образцов были выбраны 2 различные области на поверхности подложки. Первая – область непосредственного воздействия лазерного луча, вторая – вне зоны действия лазерного луча. Результаты приведены в таблице 3.1.

Табл.3.1

Весовой и атомарный процент содержания меди на поверхности материала подложки.

Элемент	Весовой %	Атомный%
Cl K	19.05	29.67
Cu K	80.95	70.33
Итого	100.00	100.00

Данные с энергодисперсионного спектрометра позволяют судить о составе образцов с высокой степенью точности, которая задается в параметрах спектрометра. Точность в одну сотую процента достигается благодаря аналитическим методам, основанным на сравнении измеренной интенсивности линии с интенсивностью соответствующих линий в стандартном образце. Существенное повышение точности определяется применением итерационных процедур в процессе анализа.

Из таблицы 3.1 видно, что в области сканирования спектрометра процентное содержание меди превышает 80%. Второй элемент, который зарегистрирован на поверхности образцов – это хлор (Cl). Данный элемент, по видимому, является составляющей частью состава материала подложки.

В областях вне контуров лазерного воздействия элементный состав выглядит следующим образом (табл. 3.2).

Табл.3.2.

Элементный состав материала подложки.

Элемент	Весовой %	Атомный%
С К	44.87	66.42
О К	19.61	21.79
Cl К	8.35	4.19
Cu К	27.16	7.60
Итого	100.00	100.00

Видно, что даже вне контуров лазерного воздействия имеется небольшой весовой процент меди. Это можно объяснить тем фактом, что при кратковременном импульсном лазерном воздействии возникают СГЭ и эффект светореактивного ускорения, в результате чего происходит значительный разлет материала реагента, нанесенного на подложку.

Глава 4

Физические параметры высокоскоростной кристаллизации меди в лазерной плазме

Процесс протекания взрывной кристаллизации сложен. На него влияет большое число факторов: теплоотвод, зародышеобразование, конвекция и др. Из-за этого любой точный расчет параметров сложен. Поэтому при расчете параметров обычно ограничиваются каким-либо одним из них и относительно него рассчитывают все остальные параметры кристаллизации.

В случае высокоскоростной (взрывной) кристаллизации вещества в качестве основного параметра обычно выступает зародышеобразование. И относительно него производится расчет остальных параметров. Существенно, что при работе с аморфными состояниями металлов и полупроводников невозможно полностью исключить влияние внутренних механических напряжений. Их влияние трудно оценить и количественно учесть. Поэтому в данной работе мы ими будем пренебрегать.

В расчетах тепловых и кинетических параметров для упрощения расчетов будем пользоваться линейной одномерной моделью, а также приближение равномерного, изотропного распределения параметров лазерного пучка.

4.1. Параметры лазерной плазмы

4.1.1. Определение температуры лазерной плазмы.

Рассчитаем один из параметров лазерной плазмы. Определим приблизительную температуру, которая достигается в результате наносекундного импульса лазерного излучения вблизи материала подложки. Для этого воспользуемся соотношением:

$$T = \frac{E}{VC_V};$$

где E – энергия, выделяемая в объеме V , C_V – объемная теплоемкость мишени.

Если взять площадь сфокусированного пятна $S = \pi R^2$, где R – радиус лазерного пятна, то объем цилиндра, взаимодействующего с лазерным пучком, будет $V = \pi R^2 \cdot d$, где d – толщина цилиндра. Теплоемкость для большинства вязких жидкостей ~ 4 кДж/моль \cdot °С. Учитывая, что $R \approx 10$ мкм, $d = 10$ мкм и пороговое значение энергии, необходимой для инициации процесса высокоскоростной кристаллизации, $E_0 \approx 10$ мкДж, получаем:

$$T = \frac{E_0}{\pi R^2 d C_V} \approx 3300^\circ\text{C}$$

Данное значение хорошо согласуется с экспериментально измеренной температурой, которая составляет $\sim 3200 - 3500$ °С [110]. Температура плазмы была измерена в отделе физики плазмы института общей физики им. А.М. Прохорова РАН.

4.1.2. Задача об ускорении мишени на поверхности подложки при воздействии лазерным пучком.

Определим, какая доля энергии падающего лазерного излучения идет на ускорение мишени, а какая запасается в материале подложки.

Рассмотрим одномерную задачу об ускорении простейшей мишени толщиной d и плотностью ρ_0 лазерным пучком с начальной плотностью q_0 . В расчете будем использовать ряд приближений.

Будем учитывать, что полупространство $x \leq 0$ занято прозрачной для излучения подложкой, т.е. в данной постановке отсутствует обратный разлет частиц. При этом условно полагаем, что материал подложки не оказывает сопротивления (рис. 4.1.).

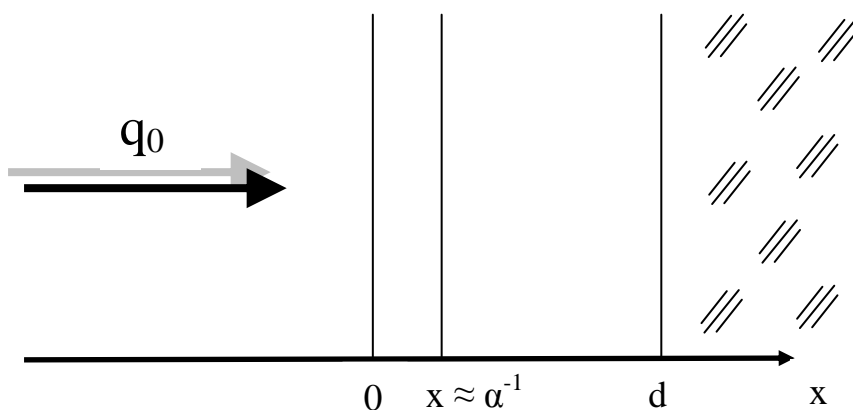


Рис. 4.1. Постановка задачи.

Будем считать также, что лазерное излучение равномерно поглощается в тонком слое химического реагента на поверхности конденсированной мишени толщиной α^{-1} , где α – коэффициент поглощения. А также, что механизм поглощения не меняется при переходе поглотившего излучение вещества в газовую фазу.

В итоге имеем задачу о разлете заданной массы $m_0 = \rho_0 / \alpha = \int_0^{x_m} \rho(x) dx$,

которая ограничена со стороны $x \leq x_m$ жесткой стенкой массой

$m = \rho_0 (d - \alpha^{-1})$, а со стороны $x \leq 0$ бесконечно тяжелой и условно прозрачной подложкой.

Мощность лазерного пучка изменяется в соответствии

$$\frac{dq}{dx} = -\frac{q_0 \alpha \rho(x)}{\rho_0}; \quad q(x) = q_0 \left[1 - \int_0^x \frac{\rho(x) dx}{\rho_0 \alpha^{-1}} \right], \quad [1]$$

где $\rho(x)$ – плотность вещества в поглощающем газовом слое, $x_m = x_m(t)$ – координата поверхности неиспаренной части мишени в момент времени t .

Данная задача является аналогом исследований гидродинамической эффективности ускорения термоядерных мишеней пучками тяжелых ионов в инерциальном термоядерном синтезе [111-115].

В данной задаче имеется только два размерных параметра q_0 и $m_0 = \rho_0 \alpha^{-1}$ и её можно отнести к классу автомодельных задач.

Разлет испаренной массы m_0 , нагреваемой лазерным пучком, описывается гидродинамическими уравнениями.

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial t} \rho + \frac{\partial}{\partial x} (\rho v) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} (\rho v) + \frac{\partial}{\partial x} (p + \rho v^2) &= 0 \\ \frac{\partial}{\partial t} \left[\rho \left(\varepsilon + \frac{v^2}{2} \right) \right] + \frac{\partial}{\partial x} \left[\rho v \left(\varepsilon + \frac{v^2}{2} + \frac{p}{\rho} \right) + q \right] &= 0 \end{aligned}$$

с энерговыделением, описываемым уравнением (1), здесь $\varepsilon = \frac{1}{\kappa - 1} \cdot \frac{p}{\rho}$, а κ – показатель адиабаты.

Движение неиспаренной части мишени M описывается уравнением:

$$M \frac{du}{dt} = p|_{x=x_m},$$

где u – скорость.

Для количественной оценки распределения энергии лазерного излучения, падающего на мишень, удобно ввести отношение кинетической энергии движения неиспаренной части мишени к полной энергии:

$$\eta = \frac{\frac{1}{2}Mu^2}{q_0 t}.$$

Величину η будем называть гидродинамической эффективностью ускорения мишени (гидродинамическим к.п.д.).

Вводя переменную $\lambda = (m_0/q_0)^{1/2} \chi t^{-3/2}$ и автомодельные функции

$$\rho = q_0^{-1/2} m^{3/2} t^{-3/2} R(\lambda);$$

$$c = q_0^{-1/2} m^{-1/2} t^{1/2} V(\lambda);$$

$$p = q_0^{1/2} m^{1/2} t^{-1/2} P(\lambda);$$

$$m/m_0 = \int_0^\lambda R(\lambda) d\lambda, \quad \int_0^{\lambda_m} R(\lambda) d\lambda = 1.$$

Координата неиспаренной части поверхности определяется следующим образом:

$$x_m = \lambda_m (q_0/m_0)^{1/2} t^{3/2}.$$

С учетом уравнений, написанных выше, исходную систему гидродинамических уравнений можно переписать в виде:

$$\frac{d}{d\lambda} \left[R \left(V - \frac{3}{2} \lambda \right) \right] = 0;$$

$$\frac{1}{R} \frac{dP}{d\lambda} + \left(V - \frac{3}{2} \lambda \right) \frac{dV}{d\lambda} + \frac{V}{2} = 0;$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} \left(V - \frac{3}{2} \lambda \right) \frac{d}{d\lambda} \frac{P}{R} + \frac{P}{R} \frac{dV}{d\lambda} + \frac{1}{\gamma - 1} \frac{P}{R} - 1 = 0.$$

Автомодельные функции плотности, скорости и давления удовлетворяют соотношениям:

$$\int_0^{\lambda_m} R(\lambda') d\lambda' = 1;$$

$$\frac{1}{2} \int_0^{\lambda_m} R V d\lambda' = P(0) - P(\lambda_m);$$

$$\frac{1}{\gamma - 1} \int_0^{\lambda_m} R V d\lambda' + \frac{1}{2} \int_0^{\lambda_m} R V^2 d\lambda = 1 - P(\lambda_m) V(\lambda_m),$$

которые представляют собой законы сохранения массы, импульса и энергии и получаются путем интегрирования гидродинамических уравнений.

С учетом граничного условия, которое характеризует жесткую стенку $V(0) = 0$ имеем решение вида:

$$V(\lambda) = \frac{3}{2} \lambda;$$

$$R(\lambda) = \frac{3\gamma - 1}{2(\gamma - 1)} P(\lambda);$$

$$P(\lambda) = P(0) \exp\left(-\frac{3}{16} \frac{3\gamma - 1}{\gamma - 1} \lambda^2\right).$$

Подобные решения уже обсуждались в литературе в применении к различным задачам, связанным с изотермическим разлетом вещества [113].

Найдем распределение энергии падающего лазерного излучения. В данной задаче энергия распределяется на три части: кинетическая энергия неиспаренной части мишени, кинетическая энергия испаренной части мишени и тепловая энергия испаренного вещества.

Решая систему уравнений можно получить следующую зависимость гидродинамического к.п.д. от соотношения масс ускоряемой M и испаренной частей мишени (или отношения толщины инжектируемого слоя к его длине):

$$\eta = \frac{3(\kappa - 1)}{3\kappa - 1} \left[\frac{2z_m \cdot \exp(-z_m^2)}{\sqrt{\pi} \cdot \operatorname{erf} z_m} \right];$$

где $\operatorname{erf}(z_m)$ – функция ошибок, а z_m может быть найден из уравнения

$$\frac{m_0}{M} = (h\alpha^{-1}) = \sqrt{\pi} x e^{x^2} \cdot \operatorname{erf} z_m.$$

В случае, если на образование зародышей идет узкий слой, прилегающий к подложке, т.е. $h\alpha^{-1} \gg 1$. И таким образом, если глубина поглощения лазерного излучения мала по сравнению с толщиной слоя, то гидродинамический к.п.д. можно оценить следующим образом:

$$\eta = \frac{3(\kappa - 1)}{3\kappa - 1},$$

где κ – показатель адиабаты для исследуемого вещества.

Поэтому для металлов, которые испаряясь, превращаются в одноатомный пар, показатель адиабаты можно положить $\approx 5/3$, и, как следствие, $\eta \approx 50\%$. В случае высокоскоростной нанокристаллизации в лазерной плазме показатель адиабаты, вообще говоря, неизвестен (из-за сложности строения исходных молекул). Однако, теоретический расчет показывает, что показатель κ должен быть близок к единице. Полагая, что $\kappa \approx 1,05 - 1,1$ (как и в случае некоторых полиграфических красок), получаем гидродинамическую эффективность на уровне $\eta \approx 10\%$. Данное значение очень хорошо согласуется с экспериментами, где лишь десятая доля энергии идет на образование канала, в котором происходит рост кристаллитов, остальная же доля запасается в ее внутренних степенях свободы подложки.

4.2. Расчет кинетических параметров высокоскоростной кристаллизации меди

4.2.1. Расчет скорости фронта кристаллизации меди.

Скорость роста кристалла определяется отклонением системы от условий термодинамического равновесия. На нее в значительной мере влияет зародышеобразование, а также переохлаждение раствора. При росте кристалла его температура может превышать температуру окружающей среды за счет выделения кристаллизационного тепла. Чем больше разница этих температур, тем больше скорость роста, кристалла. Если рассматривать однокомпонентную систему, то линейная скорость роста кристалла можно описать приближенным выражением:

$$u(T) = \frac{k_b T}{3\pi d^2 \eta} \left\{ 1 - \exp \left[- \frac{\Delta h (T_0 - T)}{k_b T T_0} \right] \right\},$$

где T_0 – температура фазового равновесия между кристаллом и жидкостью; d – линейный размер молекулы; η – вязкость жидкости; Δh – теплота кристаллизации; k_b – константа Больцмана.

Данное выражение удобно для оценки скорости роста кристалла, так как при большом отклонении от термодинамического равновесия оно существенно зависит только от значения вязкости η .

Для примера произведем расчет скорости кристаллизации медьсодержащего водного раствора химического реагента, одним из компонентов которого является азотнокислая медь. Для расчета линейной скорости кристаллизации будем считать данную соль единственным компонентом раствора, пренебрегая всеми остальными. Из таблиц возьмем следующие теплофизические параметры: удельная теплота кристаллизации

$\Delta h = 100$ кДж/кг, диаметр иона меди в растворе $d = 2,56 \cdot 10^{-12}$ м; вязкость водного раствора азотнокислой меди при комнатной температуре $\eta = 1,01 \cdot 10^{-3}$ Па·с.

При таких параметрах аморфной системы можно получить приближенное значение скорости кристаллизации, которая в нашем случае составляет ≈ 80 м/с.

Для грубой оценки скорости кристаллизации, полагая, что кристаллизация протекает непосредственно в момент действия импульса лазерного излучения, можно воспользоваться простейшей формулой:

$$u = \frac{x}{t},$$

где x – линейный размер кристаллита, t – длительность импульса.

Если взять среднюю длительность импульса – 250 нс, а также средний размер получаемых кристаллитов – 30 мкм, получим значение скорости порядка 100 м/с.

Полученный результат в используемом приближении соответствует теоретическому расчету [116].

4.2.2. Учет влияния скрытой теплоты кристаллизации.

Оценим количество теплоты, которое выделяется при кристаллизации, т.е. теплоту кристаллизации.

Для расчета воспользуемся формулой:

$$Q_{кр} = \lambda_{кр} \rho h,$$

где $\lambda_{кр}$ – удельная теплота кристаллизации; ρ – плотность кристаллизующегося материала; h – слой кристалла, кристаллизующийся в единицу времени.

Для оценки данной величины были взяты табличные параметры для объемного образца меди при температуре плавления. В качестве значения h с

некоторыми допущениями можно использовать значение, рассчитанное для скорости фронта кристаллизации. В случае с высокоскоростной кристаллизацией меди, данное значение составляет ~ 80 м/с [116].

При таких условиях, количество теплоты составляет $1,29 \cdot 10^{11}$ Вт/м². Выделяемая в результате кристаллизации теплота более чем на порядок меньше, чем плотность энергии в лазерном пучке (для $\nu = 3000$ Гц, $Q = 1,67 \cdot 10^{12}$ Вт/м²). Таким образом, теплота кристаллизации не вносит существенного вклада в описываемый механизм кристаллизации.

4.2.3. Влияние ламинарной конвекции на рост кристаллитов.

На скорость роста кристалла и его качество в значительной мере влияют конвективные потоки, существующие в расплаве кристаллизующего материала. В условиях существования гравитационного поля, материал всегда подвержен конвективному перемешиванию. Однако для установления режима ламинарной конвекции требуется определенное время. Это время зависит от значения ускорений, действующих в данном поле [117].

Для оценки интенсивности конвективного перемешивания расплава на поверхности подложки необходимо рассчитать критерий Релея R_a . Значения коэффициента объемного расширения, коэффициента температуропроводности и кинематической вязкости расплава меди были взяты из работы [118]. Величину характерного размера x берем в соответствии с геометрическими размерами канала, образованного в материале подложки импульсом лазерного излучения, 30 и 100 мкм соответственно. Учитываем при этом, что расплав занимает весь объем канала в подложке.

Расчет значения критерия Релея произведем в соответствии с формулой:

$$R_a = \frac{g \cdot \beta \cdot x^3}{\nu \cdot \alpha} \cdot \Delta T,$$

где g – величина действующих микроускорений.

С учетом размеров колодца в материале подложки на процесс кристаллизации в этих условиях главным образом будет влиять конвекция в вертикальном направлении.

Чтобы оценить время установления ламинарной конвекции воспользуемся формулой [119]:

$$\tau = 10 \cdot \frac{x^2}{a R_a^{2/5}},$$

где x – характерный размер, a – коэффициент температуропроводности, R_a – критерий Рэлея.

Учитывая, что кристаллизация протекает за время порядка 100 нс, т.е. в расплавленном состоянии медь находится 100 нс. Т.к. оценочное значение скорости кристаллизации составляет значение порядка 100 м/с, можно предположить, что стационарный режим ламинарной конвекции не успевает установиться.

Рассчитанные оценочные значения времени установления ламинарной конвекции для расплава меди составили значение порядка 30 секунд. Кристаллизация протекает за время порядка 100 нс, что значительно меньше данной величины. Отсюда следует, что в случае с высокоскоростной кристаллизацией металла, конвективное перемешивание не успевает произвести значительный вклад в процесс кристаллизации. А также можно сделать вывод, что при подобных условиях охлаждения расплава ламинарная конвекция не вносит своего негативного влияния на процесс роста кристаллитов.

Такие условия кристаллизации были впервые замечены в экспериментах по кристаллизации материалов в условиях невесомости, где было замечено опережение дислокаций фронтом роста кристалла [119].

Заключение

В работе было показано и экспериментально исследовалось новое явление высокоскоростной кристаллизации меди на аморфных подложках в зоне действия низкотемпературной лазерной плазмы. Произведено описание методики высокоскоростной кристаллизации, а также расчет ряда параметров кристаллизации, подтверждающих описанную методику.

В диссертационной работе получены следующие основные результаты:

1. Обнаружено и исследовано новое явление – явление высокоскоростной (взрывной) кристаллизации при воздействии импульсом лазерного излучения длительностью 100-250 нс на поверхность аморфной подложки.

2. Скорость кристаллизации образцов достигает порядка 100 м/с, размеры кристаллов при этом 30-50 мкм. На поверхности этих кристаллов образуются наноструктурированные металлические структуры размерами от нескольких до десятков нанометров.

3. Исследован механизм высокоскоростной кристаллизации металлов и разработана физическая модель данного процесса.

4. Предложены конструкции установок для реализации эффекта.

5. Показано, что рост кристаллитов меди может происходить вне установок глубокого вакуума или установок со специальной газовой средой, причем достигается высокая степень чистоты конечного материала.

6. Обнаружено, что кристаллизация металла протекает на поверхности расплава, образованного в результате импульсного лазерного воздействия, т.е. кристаллизация протекает по жидкой подложке. Это приводит к отсутствию необходимости кристаллографического соответствия между кристаллизуемым материалом и материалом подложки.

7. На основе открытого явления разработана методика выращивания композитных наногетероструктур металлов, легированных редкоземельными элементами и окислами редкоземельных элементов, позволяющая использовать новый эффект для защиты ценных бумаг от фальсификации.

В заключение хочется выразить благодарность Сергею Николаевичу Максимовскому, под непосредственным руководством которого была сделана эта работа, за всестороннюю поддержку на всех ее этапах, внимание, многочисленные обсуждения, ценные советы. Я также глубоко признателен Валентине Феофановне Дмитриевой за неоценимую помощь в оформлении диссертационной работы, ценные советы по методикам экспериментальных измерений, постоянное внимание и поддержку на всех этапах работы. Я благодарен Андрею Евгеньевичу Краснову за консультации по теоретическим вопросам и полезные советы при обсуждении работы. Также хотелось бы поблагодарить Евгения Антипина и Алексея Ставцева за интересные идеи и поддержку, и всех сотрудников кафедры физики МГУТУ им. К.Г. Разумовского за всестороннюю помощь и теплую дружескую рабочую атмосферу. Я также благодарен Ирине Сашнёвой за всестороннюю моральную поддержку.

Выводы

1. Обнаружено и исследовано новое явление высокоскоростной кристаллизации – кристаллизации металлов в низкотемпературной плазме, возникающей в результате импульса лазерного излучения длительностью 100-250 нс на поверхность, предварительно пропитанную металлосодержащим химическим раствором. Вследствие влияния светогидравлического эффекта и эффекта самофокусировки скорость роста кристаллов может достигать 100 м/с. На поверхности кристаллов обнаружено присутствие металлических структур размерами от нескольких нанометров до десятков нанометров.

2. Исследован механизм протекания высокоскоростной нанокристаллизации металлов и разработаны конструкции установок для реализации данного процесса.

3. Обнаружено, что кристаллизация металла протекает на поверхности расплава, образованного в результате импульсного лазерного воздействия, т.е. кристаллизация протекает по жидкой подложке. Это приводит к отсутствию необходимости кристаллографического соответствия между кристаллизующим материалом и материалом подложки.

4. Разработана методика защиты ценных бумаг от фальсификации, основанная на выращивании наноструктур металлов, легированных редкоземельными элементами.

Список литературы

1. Аскарьян Г.А. Эффект самофокусировки. // Успехи физических наук. Октябрь 1973. Том 111, выпуск 2. С. 249-260.
2. Аскарьян Г.А., Студенов В.Б., Чистый И.Л. Тепловая самофокусировка в луче с уменьшенной интенсивностью вблизи оси (“банановая” самофокусировка). С. 519-520.
3. С.А. Ахманов, А.П. Сухоруков, Р.В. Хохлов. Самофокусировка и дифракция света в нелинейной среде. // УФН. 1967. В. 9. Т. 93. С.19-70.
4. С.А. Ахманов, А.П. Сухоруков, Р.В. Хохлов. // ЖЭТФ. 1966. Т.50. С. 1537.
5. Маненков А.А. Самофокусировка лазерных пучков: современное состояние и перспективы исследований. // Успехи физических наук. 2011. Т.181. с.107–112.
6. Boyd R W, Lukishova S G, Shen Y R (Eds) Self-focusing: Past and Present. Fundamentals and Prospects (New York: Springer, 2009)
7. Светогидравлический эффект. А.М. Прохоров, Г.А. Аскарьян, Г.П. Шипуло. № 65 с приоритетом от 28 февраля 1963 г.
8. Askar'yan G.A., Prokhorov A.M., Chainturiya G.F. and Shipulo G.P. // Pis'ma Zh. Eksp. Teor. Fiz. 1963. V.44. P.2180.
9. Аскарьян Г.А. Юркин А.В. Новое в светоакустике. // Успехи физических наук. Апрель 1989. Том 157, выпуск 4. С. 667-681.
10. Эшкин А. Давление лазерного излучения. // Успехи физических наук. Май 1973. Том 110, выпуск 1. С. 101-116.
11. L. K. Vodop'yanov, P. S. Kozlov, I. V. Kucherenko, S. N. Maksimovskii, and G. A. Radutskii Studying the Possibility of Applying the Light-Hydraulic Effect to Digital Printing // Instruments and Experimental Techniques, Vol. 46, No. 4, 2003, pp. 549–553.
12. Р. Лодиз, Р. Паркер. Рост монокристаллов. М.: Мир. 1974. 540 с.

13. Шубников А.В. Как растут кристаллы. М.-Л., АН СССР. 1935
14. Шубников А.В. Образование кристаллов. М.-Л. АН СССР. 1947
15. Современная кристаллография. Т. 3. Образование кристаллов. А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. М.: Наука. 1980. 407 с.
16. Обреимов И.В., Шубников А.В. Zs. Phys. 1924. V.25. P.31.
17. Bridgman P.W. Proc. Am. Acad. Arts Sci. 1925. V. 60. P.303.
18. К.Т. Вильке. Выращивание кристаллов // Л.: Недра. 1977. 599 с.
19. Smakula A. Einkristalle. Berlin. 1962. Pp. 214-238
20. К.Т. Вильке Методы выращивания кристаллов // Л.: Недра (1968)
21. Kyropouls S. // Z. Anorgan.und Allgem. Chem. 1926. V.154. P.308-313.
22. А.А. Чернов, Е.И. Гиваргизов, Х.С. Багдасаров, В.А. Кузнецов, Л.Н. Демьянец, А.Н. Лобачев. М.: Наука. 1980. 407 с.
23. Verneuil M A. II C. г. Acad Sci. 1902. V. 135. P. 791-974.
24. Петров Т.Г., Трейвус Е.Б., Касаткин А.П. Выращивание кристаллов из растворов. – Л.: Недра. 1967.
25. Нанoeлектроника / В.Е. Борисенко, А.И. Воробьева, Е.А. Уткина. - М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2009
26. Scribd [Электронный ресурс]. - Электронные данные. - Режим доступа: <http://www.scribd.com/doc/50634824/nanotechnology-brita>
27. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. — М.: Физматлит, 2007. — 416 с.
28. Молекулярно-лучевая эпитаксия и гетероструктуры: Пер. с англ. / Под ред. Ж.И. Алферова, Ю.В. Шмарцева. М.:Мир 1989
29. Майссел Л.Н. Нанесение тонких пленок катодным распылением. – В кн.: Физика тонких пленок, Т.3. – М.: Мир. 1968. С.58-134.
30. Калдис Э. Принципы выращивания монокристаллов из паровой фазы. – В кн.: Рост кристаллов. Теория роста и методы выращивания кристаллов. Т.1. – М.: Мир. 1977. С. 75-243.

31. Lopez-Otero A. Hot wall epitaxy. - Thin Solid Films. 1978. 49. № 1. P.3-57.
32. Pierson H.O. Handbook of Chemical Vapor Deposition (CVD): Principles, Technology and Applications. — N. J., 1992. P. 235.
33. Базуев Г.В., Курбатова Л.Д. // Успехи химии. 1993. Т. 62. № 10. С. 1037.
34. Сыркин В.Г. CVD-метод. Химическое парофазное осаждение, М., Наука, 2000
35. С.Н. Максимовский Фотостимулированная эпитаксия // Рост кристаллов. Т.17 М: Наука, 1989 – 270 с.
36. T. G. Donahue, J. Electrochem.Sos., 1986, vol. 133, p. 1691, 1697, 1701.
37. Александров Л.Н. // Кинетика кристаллизации и перекристаллизации полупроводниковых пленок. Новосибирск: Наука. 1985. С.135.
38. Takamatori T., Messier R., Roy R. // App. Phys. Lett. 1972. V.20. P.201.
39. Физическое металловедение. В 3х тт. / Под ред. Р.У. Кана, П. Хаазена. М. 1987.
40. Мирошниченко И.С. / Закалка из жидкого состояния. М. 1980.
41. Васильев В.А. Митин Б.С., Пашков И.Н. и др. Высокоскоростное затвердевание расплава (Теория, технология и материалы). М. 1998.
42. Недотепкин Ф.В., Лейбендон В.А., Пилющенко В.Л. и др. / Затвердевание металлов и металлических композиций. К.: Наукова думка. 2009.
43. Салли И.В. / Кристаллизация при сверхбольших скоростях охлаждения. К.: Наукова думка. 1972.
44. Херлах Д. / Метастабильные материалы из переохлажденных расплавов. М.- Ижевск: НИЦ. 2010.

45. Жилко Л.В., Гусакова С.В., Шепелевич В.Г. // Зеренная структура сплавов системы алюминий-свинец, полученных высокоскоростной кристаллизацией. Вестник БГУ. Сер. 1. №1. 2012.
46. Хайбуллин И.Б., Штырнов Е.Н., Зарипов М.М. и др. // Физика и техника полупроводников. Т.11, Вып. 2. 1977.
47. Двуреченский А.В., Кагурин Г.А., Нидаев Е.В. и др. / Импульсный отжиг полупроводниковых материалов. М.: Наука. 1982.
48. Двуреченский А.В. // Импульсная ориентированная кристаллизация твердых тел (лазерный отжиг). Соросовский образовательный журнал. Т.8, №1. 2008.
49. Кёстер У., Герольд У. Металлические стекла // М.: Наука, 1975.
50. Скрипов В.П., Коверда В.П. Спонтанная кристаллизация переохлажденных жидкостей. // М.:Наука. 1984.
51. Köster U. // Zs. Metallkunde. 1984. Bd. 75. S. 691.
52. Bensahel D., Auvert G. // Laser-Solid interactions and transinent thermal: Materials: Proceeding of Symposium. Boston, Mass, Nov. 1-4. 1982. – New York e.a., 1983. P.165.
53. Чеботников В.Н., Молоканов В.В., Ковнеристный Ю.К., Федотов В.Т., Калинин Б.В. Физико-химия аморфных (стеклообразных) металлических сплавов. // М.: Наука. 1987. С.157.
54. Bostanjoglo O., Liedtke R. // Phys. Stat. Sol. Ser. A. 1980. V.60. P.451.
55. Кузьменко В.М., Мельников В.И. «Лавинная» кристаллизация аморфных металлов // ЖЭТФ. 1982. Т.82. Вып.3. С. 802-808.
56. Koba R., Wickersham C.E. // Appl. Phys. Lett. 1982. V.40. P.672.
57. Wagner M., Geiler H.D., Gotz G. // Phys. Stat. Sol. Ser. A. 1985. V.92. P.413.
58. Geiler H.D., Glaser E., Gotz G., Wagner M. // Phys. Stat. Sol. Ser. A. 1985. V.73. P. K161.

59. Thomson M.O., Galvin G.J., Mayer J.W., Peercy P.S., Poate J.M., Jacobson D.C., Cullis A.G., Chew N.G. // Phys. Rev. Lett. 1984. V.52. P.2360.
60. Matsuda A., Mineo A., Kurosu T., Kikuchi M. // State Commun. 1973. V.13. P.1165
61. Messier R., Takamatori T., Roy R. // Sol. State Commun. 1975. V.16. P.311.
62. Thomson M.O., Galvin G.J., Mayer J.W., Peercy P.S., Poate J.M., Jacobson D.C., Cullis A.G., Chew N.G. // Phys. Rev. Lett. 1984. V.52. P.2360.
63. Wickersham C.E., Bajor G., Greene J.E. // Sol. State Commun. 1978. V.27. P.17.
64. Wickersham C.E., Bajor G., Greene J.E. // J. Vac. Sci. and Technol. Ser. A. 1985. V.3. P.336.
65. Александров Л.Н., Эдельман Ф.Л. О некоторых особенностях кристаллизации диэлектрических пленок на кремнии // Изв. АН СССР. Сер. Физ. 1977. Т.41. № 11. С. 2310-2314.
66. Кузьменко В.М., Мельников В.И., Рабуховский В.А. О механизмах спонтанной кристаллизации аморфных металлических пленок // ЖЭТФ. 1984. Т.86. Вып. 3. С.1049-1058.
67. Коверда В.П., Скрипов В.П., Богданов Н.М. Кинетика образования кристаллических зародышей в аморфных пленках воды и органических жидкостей // ЖЭТФ. 1984. Т.86, вып. 3. С.1049-1058.
68. Chapman R.L., Fan J.C.C., Zeiger H.J., Gale R.P. // App. Phys. Lett. 1980. V.37. P.292.
69. Gilmer G.H., Leamy H.J. // Laser and Electron – Beam Processing of Materials. New York: Academic Press. 1980. P.227.
70. Auvert G., Bensahel D., Perio A., Nguyen V.T., Rozgonyi G.A. // App. Phys. Lett. 1981. V.39. P.724/
71. Leamy H.J., Brown W.L. et. al. // App. Phys. Lett. 1981. V.38. P.137.

72. Matsuda A., Mineo A., Kurosu T., Kikuchi M. // State Commun. 1973. V.13. P.1165.
73. Noyes W.A. Leighton P.A. Photochemistry of Gases – Dover Publication, New York, 1966.
74. A. Manshina, A. Povolotskiy, T. Ivanova, A. Kurochkin, Yu.Tver'yanovich, D. Kim, M. Kim, and S.C. Kwon //Laser-Induced Copper Deposition on the Surface of an Oxide Glass from an Electrolyte Solution// *Glass Physics and Chemistry*, Vol.33, No.3, pp. 209–213 (2007)
75. K. Kordas, K. Bali, S. Leppavuori, A. Uusimaki, L. Nanai //Laser direct writing of copper on polyimide surfaces from solution// *Applied Surface Science* vol.154–155, pp. 399–404 (2000)
76. X.C. Wang, H.Y.Zheng, G.C.Lim //Laser-induced copper electroless plating on polyimide with Q-switch Nd:YAG laser// *Applied Surface Science* vol. 200, pp.165-171 (2002)
77. Jack Hoyd-Gigg Ng, Marc P.Y. Desmulliez, Aongus McCarthy, Himanshu Suyal, Kevin A. Prior² and Duncan P. Hand //UV Direct-Writing of Metals on Polyimide// *DTIP of MEMS and MOEMS*, 9-11 April 2008.
78. H.Yang, C-T Pan. //Excimer laser-induced formation of metallic microstructures by electroless copper plating// *Journal of Micromech. and Microeng.* vol. 12 pp.157-161 (2002)
79. Hilmar Esrom //Fast selective metal deposition on polymers by using IR and excimer VUV photons// *Applied Surface Science* vol.168, pp.1-4 (2000)
80. Akihiko Ouchi, Zdenmk Bastl, Jaroslav Bohacek, Jan Subrt, Josef Pola //Laser-induced chemical liquid deposition of discontinuous and continuous copper films// *Surface & Coatings Technology* vol.201, pp.4728–4733 (2007)
81. C.T. Pan //Selective electroless copper plating micro-coil assisted by 248 nm excimer laser// *Microelectronics Engineering* 71 (2004) 242–251
82. L. Mini, C. Giaconia, and C. Arnone //Copper patterning on dielectrics by laser writing in liquid solution// *Appl. Phys. Lett.* 64 (2.5), pp.3404-3406 (1994)

83. H.S.Cole, Y.S.Liu, J.W. Rose, R. Guida //Laser-induced selective copper deposition on polyimide// *Appl. Phys. Lett.* 53 (21), pp.2111-2113 (1988)
84. Федоров Е.С. / Симметрия и структура кристаллов: Основные работы. Ред. А.В. Шубникова и И.И. Шафранского. М.: Изд-во АН СССР. 1949.
85. Любов Б.Я. / Теория кристаллизации в больших объемах. М.: Наука. 1975.
86. Недотепкин Ф.В., Петренко А.А. // Теоретическая модель и экспериментальные исследования кинетики взрывной кристаллизации расплавов. Донецк: Вісник донецького національного університету. Сер. А. вып. 2. 2010.
87. Galenko P., Sobolev S. // *Phys. Rev. E.* Vol. 55. 1997
88. Galenko P.K., Danilov D.A. // Local nonequilibrium effect on rapid dendritic growth in binary alloy melt. *Phys. Lett. A.* 235. 1997.
89. Kurz W., Trivedi R. // Rapid solidification processing and microstructure formation. *Materials Science and Engineering.* A179/A180. 1994.
90. Kurz W., Fisher D.J. *Fundamentals of Solidification.* Aedermannsdorf: Trans Tech Publication, 1992.
91. Галенко П.К. / Компьютерные модели дендритной кристаллизации, Кристаллизация и компьютерные модели: Труды V научн. техн. конф. Ижевск. 1992.
92. Takamatori T., Messier R., Roy R. // *Sol. State Commun.* 1975. V.16. P.311.
93. Максимовский С.Н., Радущий Г.А. Способ создания изображения из монокристаллов в теле листового непитающего материала. Pat. PCT/RU2006 / 2462366.
94. Granat-e [Электронный ресурс]. - Электронные данные. - Режим доступа: http://granat-e.ru/imo_2n.html
95. Tek [Электронный ресурс]. - Электронные данные. - Режим доступа: <http://www.tek.com/oscilloscope/tps2000>

96. Ntmdt [Электронный ресурс]. - Электронные данные. - Режим доступа: <http://www.ntmdt.ru/platform/modular-afm>
97. Jeol [Электронный ресурс]. - Электронные данные. - Режим доступа: <http://www.jeol.com/PRODUCTS/ElectronOptics/ScanningElectronMicroscopesSEM/HighVacuumLowVaccum/JSM6480LV/tabid/598/Default.aspx>
98. Igor V. Pirshin, Alexander G. Touryanski, Alexander V. Vinogradov X-ray reflectometer. Pat. US 6041098 A.
99. Аскарьян Г.А., Мороз Е.М. // ЖЭТФ. 1962. Т.43. С.2319.
100. Афанасьев Ю.В., Крохин О.Н. // Труды ФИАН СССР. 1970. Т.52. С.118.
101. Аскарьян Г.А., Рабинович М.С., Савченко М.М., Степанов В.К., Студенов В.Б. // Письма ЖЭТФ. 1967. Т.5. С.258.
102. Asmus J.F. // IEEE J. Quantum Electron. V.QE-3. 1967. №6. P.265.
103. Maximovsky S.N., Radutsky G.A. Method for Producing a Metalized Image on a Sheet Material and Device for Carrying out Said Method. Pat. PCT/RU2004 /000264.
104. Максимовский С.Н., Радуцкий Г.А. Метод для получения металлизированных изображений в листовом материале и устройство для его выполнения. Пат. РФ 22267408 (PCT/RU 2004/102722).
105. Рэди Дж. Действие мощного лазерного излучения: Пер. в англ. / Под ред. С.И. Анисимова – М.:Мир. 1974.
106. Солдатов, А. В. Нанокластеры и наноструктуры: исследования методами рентгеновской спектроскопии / А. В. Солдатов, В. Л. Мазалова, А. Н. Кравцова. Ростов-на-Дону: Мини Тайп, 2007. 195 с.
107. Коверда В.П., Богданов Н.М., Скрипов В.П. Рост кристаллов. М.: Наука, 1989. Т. 17. С. 87–103.
108. Nanoparticle Technology Handbook / ed. by M. Hosokawa. Elsevier Science, 2007. 644 p.

109. Атоян А.А., Максимовский С.Н., Радутский Г.А. Ставцев А.Ю. Устройство для создания изображения из монокристаллов металлов и их сплавов в теле листового материала (полезная модель). Патент РФ на полезную модель 2011 № 107101. Заявка № 2010146745.
110. L. K. Vodop'yanov, P. S. Kozlov, I. V. Kucherenko, S. N. Maksimovskii, and G. A. Radutskii Studying the Possibility of Applying the Light-Hydraulic Effect to Digital Printing // Instruments and Experimental Techniques, Vol. 46, No. 4, 2003, pp. 549–553.
111. Афанасьев Ю.В., Гамалий Е.Г., Крохин О.Н., Розанов В.Б. // Прикл. Мат. и мех. 1975. Т.39. С.451.
112. Гуськов С.Ю. ЖЭТФ 2003 Т.124. С.1271.
113. Афанасьев Ю.В., Исаков В.А., Хачиян К.А. Физика плазмы. 1987. Т.13. С.101.
114. Имшенник В.С. ДАН СССР. 1960. Т.131. С.1287.
115. Afanasiev Yu.V., Isakov V.A., Zavestovskaya I.N., Chichkov B.N., Welling H. Appl. Phys. A. 1997. V.64. P.561-572.
116. Богоносов К.А., Максимовский С.Н. Высокоскоростная нанокристаллизация меди в низкотемпературной лазерной плазме // ДАН, 2011, том 439, № 5, с. 605–608.
117. Полежаев В.И., Белло М.С., Вerezуб Н.А. и др. Конвективные процессы в невесомости. М.: Наука, 1991. 240 с.
118. Справочник химика. Т.1 / Под ред.: Б. П. Никольский и др. - Ленинград; Москва : Госхимиздат, 1951.
119. Чернов А.А., Максимовский С.Н., Власенко Л.А. и др. // ДАН, 1983, Т.271, №1, С. 106–109.

Применение механизма высокоскоростной кристаллизации для изготовления нового типа источников энергии

Основываясь на описанном механизме, было предложено несколько областей для практического применения. При нанесении специального химического реагента на поверхности различных объектов удалось получить металлические точки, представляющие собой монокристаллы металлов, внутри поверхности различных объектов. Данная методика была защищена патентами. Она позволяет изготавливать новые виды источников энергии на основе многослойных наноструктурированных сред, полученных методом высокоскоростной кристаллизации в лазерной плазме.

Первые эксперименты проводились на стеклянных подложках. На таких подложках создавалась сетка с размером ячейки $30 \times 30 \text{ мкм}^2$. Созданная микроструктура предназначалась для получения металлизированного проводящего сетчатого электрода, с прозрачными окошками для ИК-излучения.

На рисунке 1 приведены микрофотографии полученных плёнок с металлическими дорожками, полученные при нескольких значениях увеличения изображения с перекрёстными металлическими дорожками. Такая структура может быть классифицирована как двумерный фотонный кристалл.

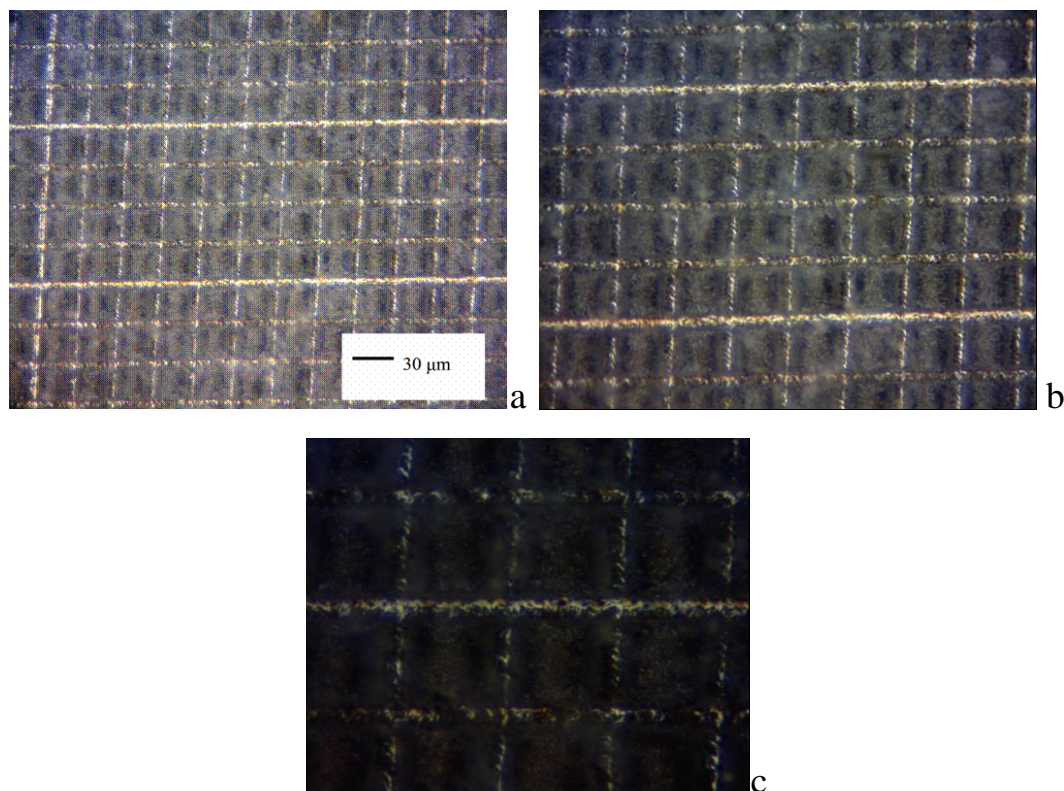


Рис. 1. - Микрофотографии наноструктурированных плёнок с перекрёстными металлическими дорожками, нанесённых на стеклянную подложку, при различных масштабах увеличения (а-с).

Иллюстрация аналогичной плёнки, имеющей вид одномерного фотонного кристалла, приведена на рисунке 2 – это микрофотография наноструктурированной плёнки с параллельными металлическими дорожками. Как видно из рисунка 2, металлические дорожки имеют вид проволок, вдавленных внутрь стекла.

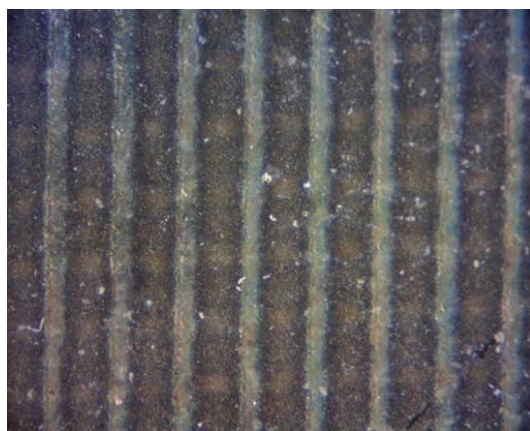


Рис. 2. - Микрофотография металлизированной плёнки с коллинеарными слоями на стеклянной подложке.

Эксперименты проводились также с использованием подложек из прозрачной пластмассы (полистирола). На рисунке 3 приведены микрофотографии наноструктурированных плёнок, полученных на пластмассовых подложках из полистирола.. Как видно из этого рисунка, на плёнке формируются микрокристаллы металла. На снимках (см. рисунок 3 а-с) наблюдаются контуры из сросшихся кристаллов меди. Кристаллы имеют характерный металлический блеск. Размер отдельных монокристаллов составляет 4–10 мкм. Разрывы дорожек на образцах обусловлены неравномерным нанесением кристаллизующего раствора на подложку.

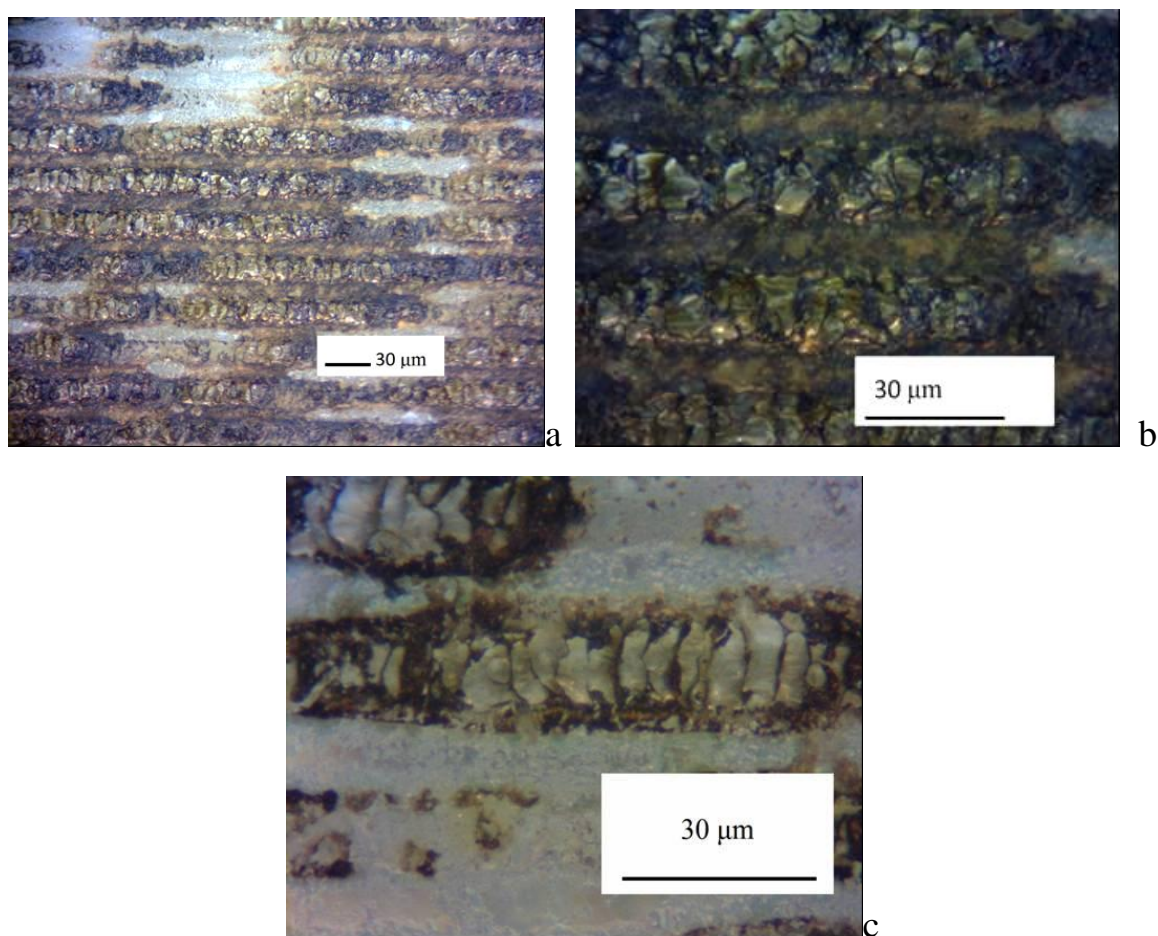


Рис. 3 - Микрофотографии наноструктурированных плёнок, нанесённых на пластмассовые подложки. при различных масштабах увеличения (а-с)

Одними из наиболее перспективных приёмников инфракрасного излучения в среднем ИК-диапазоне являются фоторезисторы на основе PbS,

выпускаемые промышленностью в течение более 50 лет. Их целевое назначение – регистрация электромагнитного излучения в видимом и инфракрасном диапазонах (рабочая область спектра 0,5 – 3,5 мкм)

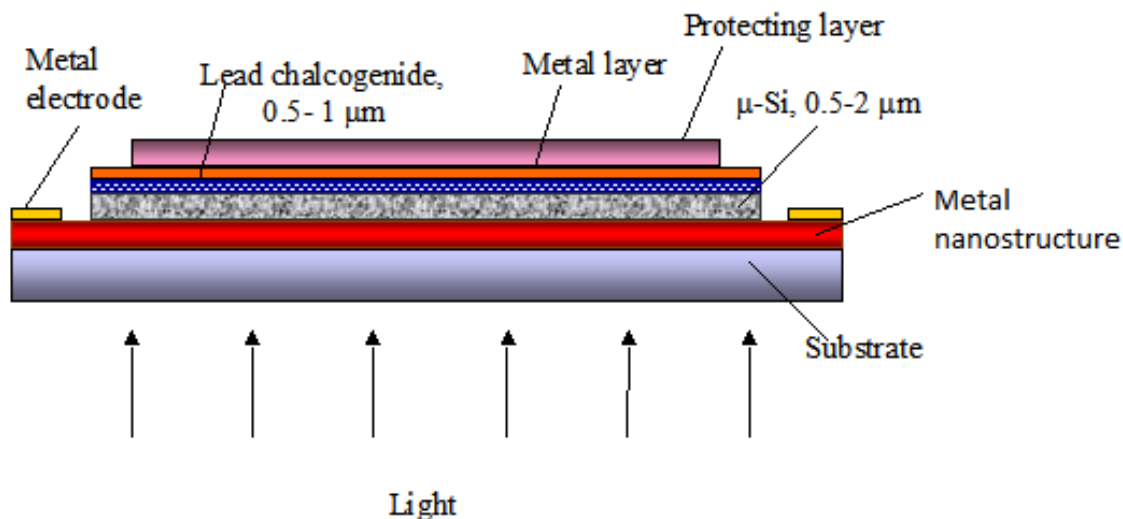


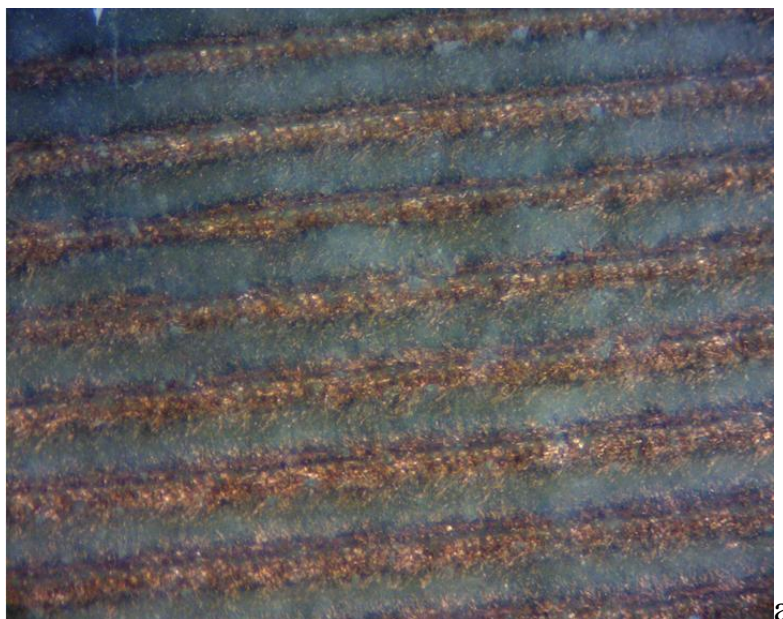
Рис. 4. - Принципиальная схема приёмника инфракрасного излучения, основанная на использовании наноструктурированной подложки. Substrate – подложка, прозрачная в диапазоне от 0,3 до 1 мкм (стекло, кварц, пластик); Metal nanostructure – металлическая наноструктура, изготовленная по предлагаемой технологии; Lead chalkogenide – халькогенид свинца.

Принципиальная схема приёмника инфракрасного излучения в среднем ИК-диапазоне с использованием фоторезистора на основе PbS, представлена на рисунке 4. Под действием падающего излучения резко изменяется сопротивление полупроводниковой плёнки сульфида свинца, нанесённой на подложку в виде из кварцевой пластины или другого диэлектрика. На поверхности подложки может присутствовать наноструктурированный слой металла или диэлектрика (см. рисунок 4). При подведении напряжения к электродам в плёнке сульфида свинца возникает ток, величина которого зависит от параметров фотоприёмника и интенсивности падающего электромагнитного излучения.

Массовое производство такого рода приёмников делает экономически привлекательным любое улучшение технологии изготовления этих изделий.

На основе созданных наноструктурированных подложек были изготовлены новые типы фотоприёмников инфракрасного излучения. Проведенные испытания созданных фотоприёмников и сравнение их характеристик с номинальными промышленными фотоприёмниками установили перспективность выбранного направления и показали пути дальнейшего улучшения параметров приёмников инфракрасного излучения

Результаты экспериментов полученные с использованием оптического конфокального микроскопа с пространственным разрешением 100 нм. Рисунок 5 (a,b) иллюстрирует полученное на оптическом микроскопе изображение наноструктурированных плёнок. При этом создавались согласно развитой методике металлизированные покрытия на кварцевых пластинах толщиной 0,1 мм.



a

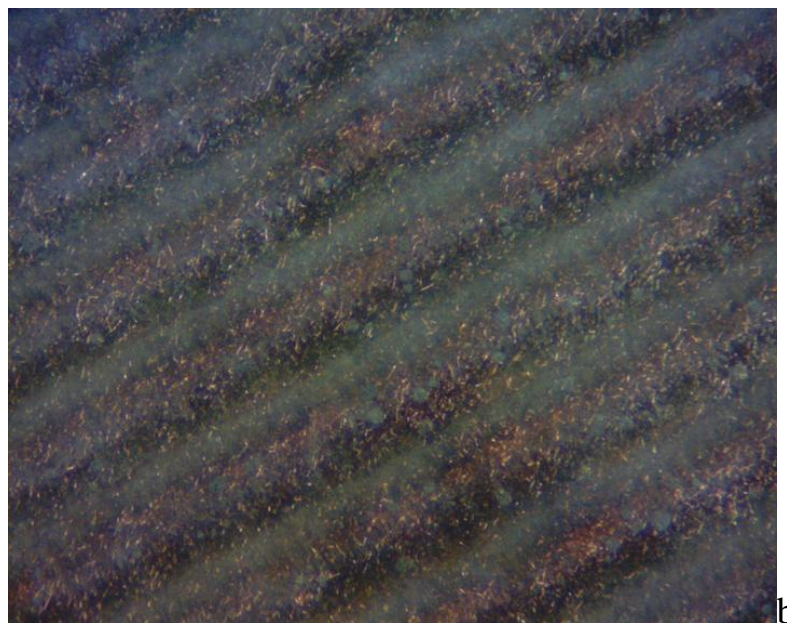


Рис. 5. - Микрофотографии металлизированных ТНП, нанесённых на кварцевые подложки, полученные с помощью оптического микроскопа с разрешением 100 нм; а – дорожки сформированы частицами меди, б- дорожки сформированы частицами оксида индия.

Для сравнения приведено также изображение ТНП , соответствующей рисунку 5а, полученное с помощью электронного микроскопа.(см. рисунок 6).

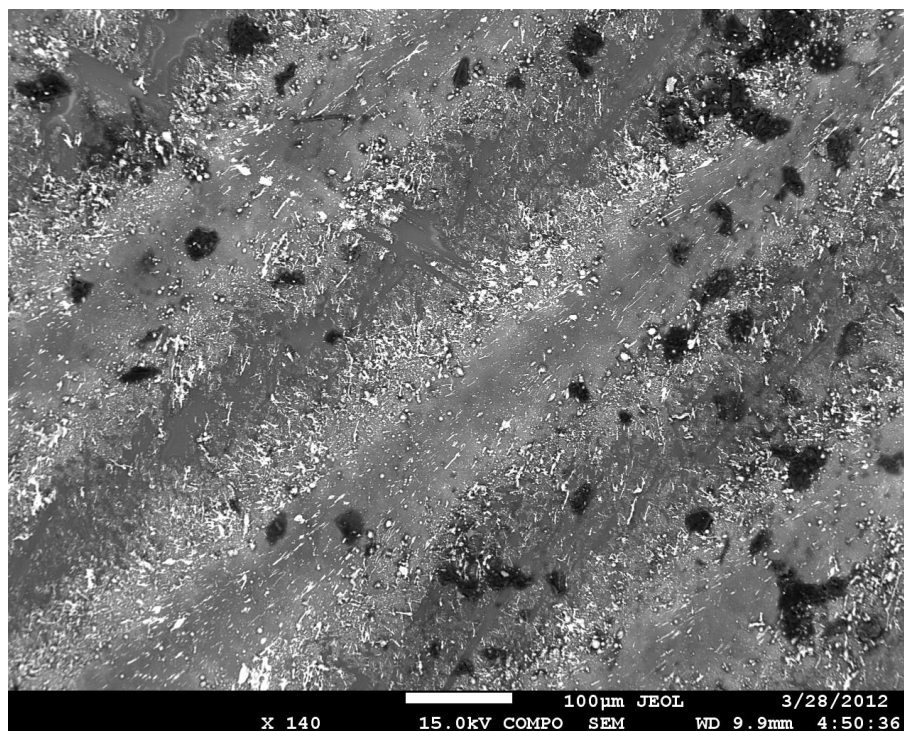


Рис. 6. - Электронное изображение дорожек, представленных на рисунке 5.

Как видно из сравнения рисунков 5 и 6, изображение, получаемое с помощью электронного микроскопа более информативно, чем при использовании оптического микроскопа.

Таким образом, разработанные методы характеристики получаемых наноструктурированных плёнок обеспечивают контроль их структурного состояния и присутствия в них различных элементов.

По данному направлению был выполнен государственный контракт № 16.513.11.3116 на выполнение научно-исследовательских работ в рамках ФЦП «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2013 годы» по теме: «Разработка и создание технологии ИК–фоточувствительных наноструктурированных сред нового типа для оптико-электронных модулей и систем с предельными параметрами по разрешению, быстродействию и чувствительности при минимальном уровне шумов».

Применение механизма высокоскоростной кристаллизации для изготовления защитных изображений на ценных бумагах

Основываясь на описанном механизме, было предложено несколько областей для практического применения. При нанесении специального химического реагента на поверхности различных объектов удалось получить металлические точки, представляющие собой монокристаллы металлов, внутри поверхности различных объектов. Данная методика была защищена патентами. Она позволяет создавать высокоскоростные печатающие устройства для защиты полиграфической продукции.

В настоящее время данная методика реализована в лабораторном макете, предназначенном для создания защитного металлизированного изображения в теле бумажных банкнот.

На следующих рисунках приведены примеры металлизированного защитного изображения, созданного на различной глубине в толще материала банкноты.



Рис.1. Защитное изображение из монокристаллов меди в проходящем свете (цифры).

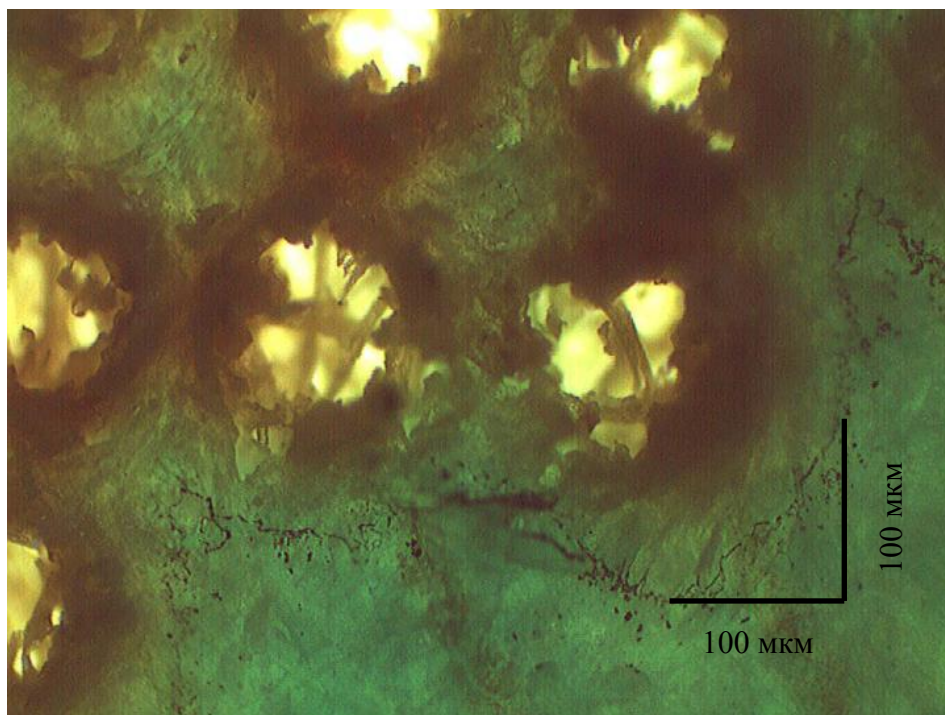


Рис.2. Защитное изображение в проходящем свете при большом увеличении.



Рис.3. Защитное изображение из монокристаллов меди в отраженном свете (цифры).



Рис.4. Защитное изображение из монокристаллов меди в проходящем свете (профиль Пушкина).

При легировании меди редкоземельными элементами (например, окислами европия) в структуре получаемых элементов будут присутствовать ионы легирующей примеси. Это приводит к возможности создания защитного металлизированного изображения, которое будет люминесцировать при облучении банкноты излучением УФ диапазона (рис.5.)



Рис.5. Защитное изображение из монокристаллов меди, легированной европием в отраженном свете (профиль Пушкина).

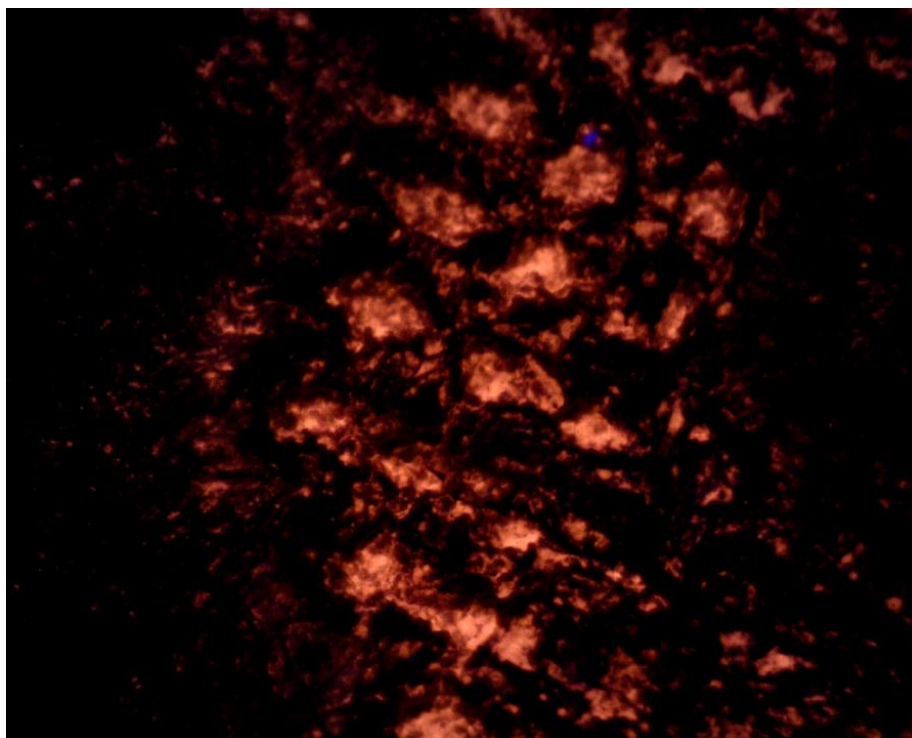


Рис.6. Элемент защитного изображения из монокристаллов меди при большом увеличении (профиль Пушкина).

Описанная методика обладает рядом существенных преимуществ по сравнению с существующими технологиями:

- Изображения не могут быть воспроизведены методами полиграфии;
- Изображения не могут быть сканированы;
- Монокристаллы меди не меняют своих свойств при обработке банкнот кислотами, щелочами или механических воздействиях;
- Имеется возможность создания монокристаллов не только меди, но и других металлов.

По данному направлению был выполнен Госконтракт № 5523р/7945 на выполнение Научно-исследовательских и опытно-конструкторских работ по теме: «Разработка технологии защиты ценных бумаг (банкнот денежных знаков) специальными методами печати на основе нанотехнологий» (см. приложение 3).

Приложение 3.

Определение подлинности банкнот по спектрам люминесценции.

В применении на практике люминесцентные исследования могут быть полезны для исследования структуры и электронных свойств примесных центров в кристаллах, имеющих люминесценцию в видимой и ИК области спектра.

Кратко рассмотрим спектры люминесценции образцов, легированных окислами европия.

При облучении УФ излучением от различных источников визуально наблюдается ярко-красное свечение образцов, несмотря на низкую концентрацию комплексов, содержащих европий. Спектры люминесценции образцов, полученных в различных сериях экспериментов, приведены на рисунке 1.

Одной из наиболее сильных в спектрах люминесценции является дуплетная сверхчувствительная полоса перехода ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_2$. Характерным для спектров европия свойством является слабое проявление (в виде дуплета 591 – 598 нм) полосы МПД ${}^5D_0 \rightarrow {}^7F_1$. Природа остальных линий в спектре люминесценции в настоящее время не выяснена.

Данные спектры обладают хорошей экспериментальной воспроизводимостью, что приводит к возможности практического применения данной методики.

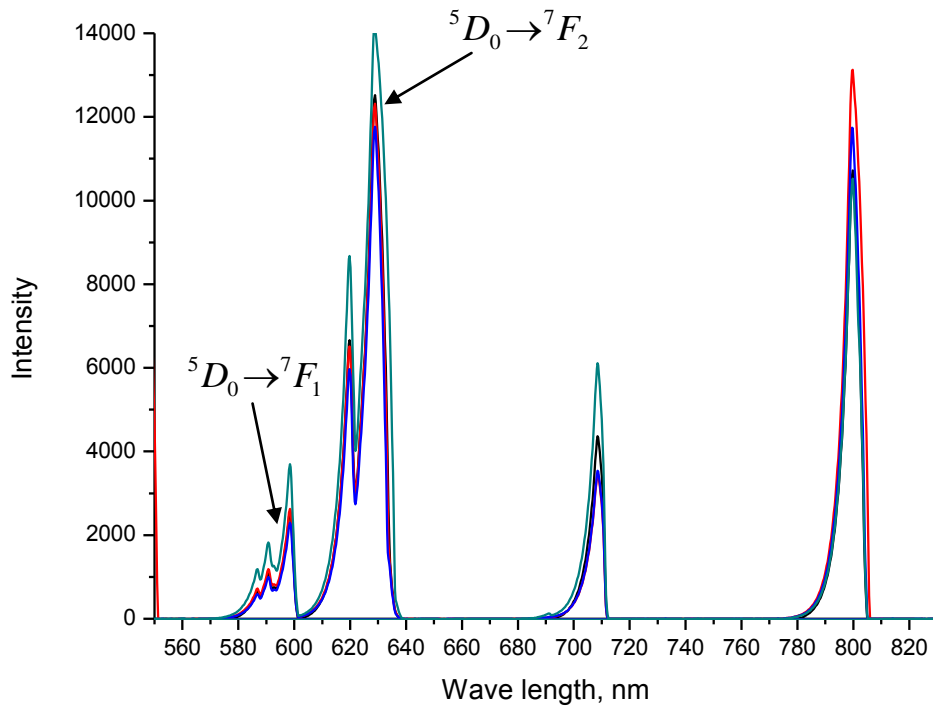


Рис.1. Сравнение спектров люминесценции образцов при ультрафиолетовом возбуждении (длина волны 288 нм) при комнатной температуре.

По данным графикам наблюдается хорошая корреляция между линиями, соответствующим образцам, полученным в различных сериях экспериментов.

Соответствующие образцы могут быть легко идентифицированы как невооруженным глазом, так и с помощью различных технических методов.

Приложение 4

ООО НИП "2Р"

УДК: 541.138.546.742.547.305

Регистрационный №№ 01200905369

Инв. №

УТВЕРЖДАЮ

Генеральный директор

Г. А. Радуцкий

" " 2010г.

М.П.

ОТЧЕТ

о выполнении НИОКР по теме:

"Разработка технологий защиты ценных бумаг (банкнот денежных знаков) специальными методами печати на основе нанотехнологий."
(государственный контракт №5523р/7945 от 17.12.2007)

Этап №12 « Разработка методов измерения технологических параметров установки и написания технической документации, инструкций по эксплуатации.»
(Заключительный)

Руководитель работ

С. Н. Максимовский

подпись, дата

Москва 2010

Приложение 5



Утверждаю
Зам директора ФГБУН
Физический институт им. П.Н. Лебедева РАН
проф. В.Н. Неволин

Акт испытания

Описание исходного образца

В качестве подложки использовалась специализированная бумага с силиконовым покрытием для печати банкнот (производство компании Giesecke&Devrient). На поверхность подложки наносился водный раствор соли меди и производилось его высушивание.

Метод обработки

Полученный образец облучался импульсами YAG-лазером, генерирующим импульсы с длиной волны 1,06 мкм и длительностью 10 нс. С помощью системы сканирования лазерный пучок развевывался по поверхности образца на участке площадью $\sim 1 \text{ см}^2$.

Результаты рентгеноструктурных измерений.

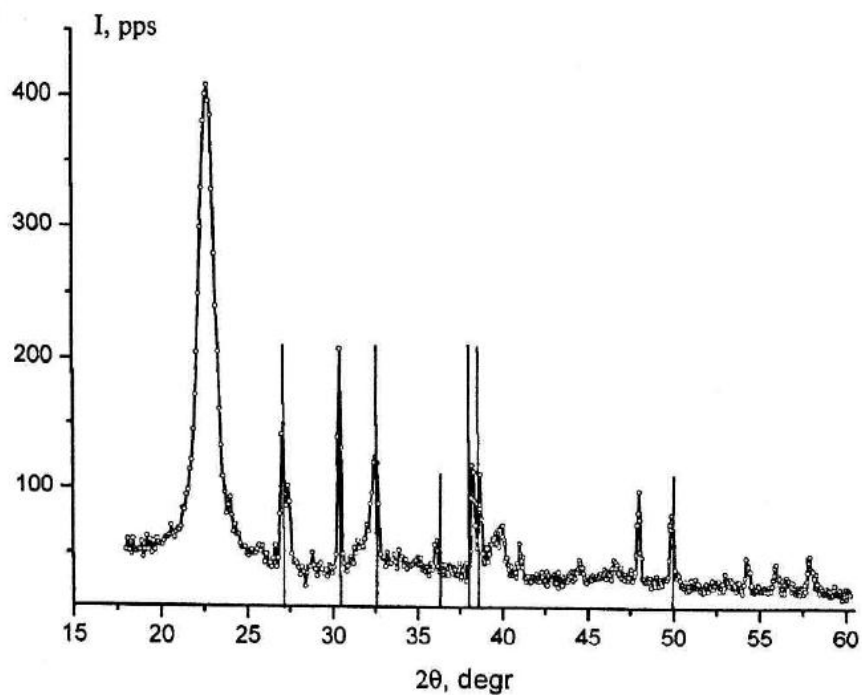
Измерения проводились в лаборатории «Рентгеновские методы диагностики наноструктур» при дирекции ФИАН на модифицированном рентгеновском дифрактометре ДРОН-3М. При измерениях использовалась система параллельной регистрации данных на двух длинах волн по патенту РФ №2104481, МКИ G01B 15/08, обеспечивающим повышение достоверности полученных результатов.

Полученная рентгеновская дифрактограмма на линии CuK_α показана в приложении.

Основные выводы

1. Совпадение положения 7 дифракционных пиков с относительной точностью $\sim 0.1\%$ с табулированными кристаллографическими данными для соединений меди свидетельствует о наличии в образце кристаллической фазы гидросиликата меди. Наиболее интенсивный рефлекс обусловлен дифракцией на структуре подложки.
- 2) Малая ширина дифракционных рефлексов указывает на формирование в образце микрокристаллов с высоким кристаллическим совершенством.
- 3) Соотношение интенсивности дифракционных рефлексов и частичное погасание отражений указывает на наличие в образце гидросиликата меди преимущественных направлений роста.

Измерения и расшифровку структуры проводили
с.н.с. В.М. Сенков
м.н.с. С.С. Гига



Рентгеновская дифрактограмма исследованного образца. Режим сканирования $\theta-2\theta$. Штрихами указано положение угловое положение дифракционных рефлексов согласно табулированным данным.