



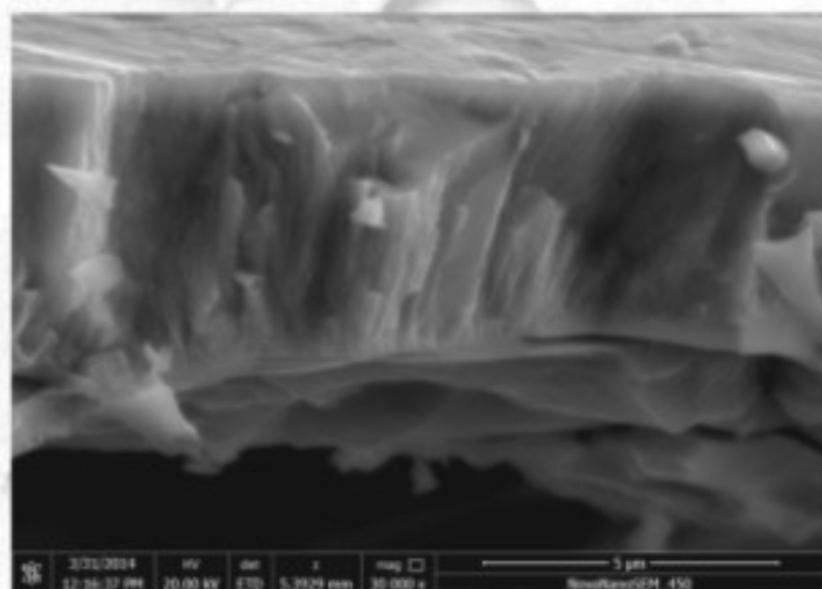
Журнал фізики та інженерії поверхні

Журнал фізики
и инженерии
поверхности

Том 1, № 2

Vol. 1, No. 2

Journal of
Surface Physics
and Engineering



2016

ISSN 2519-2493(Online)

ISSN 2519-2485(Print)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В. Н. КАРАЗІНА
НАУКОВИЙ ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ЦЕНТР МОН та НАН УКРАЇНИ

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Журнал фізики та інженерії поверхні

Журнал фізики и инженерии поверхности

ЗАСНОВАНИЙ У 2016 РОЦІ

ВИДАЄТЬСЯ 4 РАЗИ НА РІК

Journal of Surface Physics and Engineering

Том 1, № 2, квітень – червень 2016

ХАРКІВ

«Журнал фізики та інженерії поверхні» висвітлює досягнення і проблеми плазмових, радіаційних, лазерних та комплексних фізичних технологій, а також дослідження процесів формування тонких плівок та модифікації поверхонь матеріалів, фізичних властивостей виникаючих структур, проблем економіки та підготовки кадрів у галузі високих технологій.

«Журнал физики и инженерии поверхности» освещает достижения и проблемы плазменных, радиационных, лазерных и комплексных физических технологий, а также исследования процессов формирования тонких пленок и модификации поверхностей материалов, физических свойств возникающих структур, проблем экономики и подготовки кадров в области высоких технологий.

«Journal of Surface Physics and Engineering» highlights the achievements and problems of plasma, radiation, laser and complex physical technologies as well as research of thin film formation and surface modification, physical properties of resulting structures, economic issues and education in the field of high technologies.

Редакційна колегія

Азаренков М. О. (головний редактор), Фаренік В. І. (перший заступник головного редактора), Береснев В. М. (заступник головного редактора), Турбін П. В. (заступник головного редактора), Удовицький В. Г. (відповідальний секретар), Агеєв Л. О., Андреев А. О., Бакай О. С., Бізюков О. А., Брагіна Л. Л., Воеводін В. М., Войцєня В. С., Гірка І. О., Гордієнко Ю. Є., Дзюбенко М. І., Дудін С. В., Довбня А. М., Єгорєнков В. Д., Єрмолаєв О. М., Жуковські П. (Люблін, Польща), Клепіков В. Ф., Ковтун Г. П., Кондратенко А. М., Костюк Г. І., Курода С. (Сенген, Японія), Лавриненко С. Д., Литвиненко В. В., Литовченко С. В., Милославський В. К., Місаєлідес П. (Тесалоніки, Греція), Неклюдов І. М., Погребняк О. Д., Соболев О. В., Хороших В. М., Целуйко О. Ф.

Адреса редакції: НФТЦ МОН та НАН України, майдан Свободи, 6, м. Харків, 61022, а/с 4499, Україна

Тел. 38 057 7054667, e-mail: journal_pse@ukr.net, <http://www.pse.scpt.org.ua>

Редакционная коллегия

Азаренков Н. А. (главный редактор), Фареник В. И. (первый заместитель главного редактора), Береснев В. М. (заместитель главного редактора), Турбин П. В. (заместитель главного редактора), Удовицкий В. Г. (ответственный секретарь), Агеев Л. А., Андреев А. А., Бакай А. С., Бизюков А. А., Брагина Л. Л., Воеводин В. Н., Войцєня В. С., Гирка И. А., Гордиенко Ю. Е., Дзюбенко М. И., Дудин С. В., Довбня А. Н., Егорєнков В. Д., Ермолаєв А. М., Жуковски П. (Люблин, Польша), Клепиков В. Ф., Ковтун Г. П., Кондратенко А. Н., Костюк Г. И., Курода С. (Сенген, Япония), Лавриненко С. Д., Литвиненко В. В., Литовченко С. В., Милославский В. К., Мисаэлидэс П. (Тессалоники, Греция), Неклюдов И. М., Погребняк А. Д., Соболев О. В., Хороших В. М., Целуйко А. Ф.

Адрес редакции: НФТЦ МОН и НАН Украины, площадь Свободы, 6, г. Харьков, 61022, п/я 4499, Украина

Тел. 38 057 7054667, e-mail: journal_pse@ukr.net, <http://www.pse.scpt.org.ua>

Editorial Board

Azarenkov M. O. (Editor-in-Chief), Farenik V. I. (Vice Editor-in-Chief), Beresnev V. M. (Associate Editor-in-Chief), Turbin P. V. (Associate Editor-in-Chief), Udovytskyi V. G. (Executive secretary), Ageiev L. O., Andreiev A. O., Bakai O. S., Biziukov O. A., Bragina L. L., Dziubenko M. I., Dudin S. V., Dovbnia A. M., Girka I. O., Gordiienko Yu. Ye., Khoroshikh V. M., Klepikov V. F., Kovtun G. P., Kondratenko A. M., Kostyuk G. I., Kuroda S. (Sengen, Japan), Lavrinenko S. D., Lytvynenko V. V., Lytovchenko S. V., Miloslavsky V. K., Missaelides P. (Thessaloniki, Greece), Nekliudov I. M., Pogrebnyak O. D., Sobol O. V., Tseluiko O. F., Voievodin V. M., Voitsenia V. S., Yegorenkov V. D., Yermolaiev O. M., Zhukowsky P. (Lyublin, Poland).

Address: SCPT MES & NAS Ukraine, 6 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, box 4499, Ukraine
Tel. 38 057 7054667, e-mail: journal_pse@ukr.net, <http://www.pse.scpt.org.ua>

Затверджено до друку рішенням

Вченої ради Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, (протокол № 8 від 29 червня 2016 р.)

Вченої ради Наукового фізико-технологічного центру, (протокол № 5 від 28 червня 2016 р.)

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ 21918-11818Р від 18.01.2016.

| | |
|--|-----|
| <i>Будзуляк С. И., Вахняк Н. Д., Демчина Л. А., Корбутяк Д. В., Конакова Р. В., Лоцько А. П., Охрименко О. Б., Редько Р. А., Березовская Н. И., Быков Ю. В., Егоров С. В., Еремеев А. Г.</i> | |
| Влияние СВЧ-облучения на спектры фотолюминесценции монокристаллов CdTe:Cl при $T = 2$ k..... | 128 |
| <i>Чернышов Н. Н., Слипченко Н. И., Писаренко В. М., Алкхавалдех М., Слюсаренко А. А., Левченко Е. В.</i> | |
| Проводимость электронного газа, квантованного электромагнитным полем при фотогальваническом эффекте..... | 135 |
| <i>Алимов Н. Э., Ботиров К., Мовлонов П., Отажонов С. М., Халилов М. М., Эргашев О., Якубова Ш.</i> | |
| Изучение деформационных эффектов в нанокристаллических фоточувствительных активированных тонких пленках p -CdTe..... | 140 |
| <i>Івацішин Ф. О., Балабан О. В., Григорчак І. І.</i> | |
| Модифікація властивостей клатрато/кавітандних комплексів InSe<CS(NH ₂) ₂ > та GaSe<CS(NH ₂) ₂ > при їх синтезі в магнітному полі..... | 145 |
| <i>Столбовой В. А.</i> | |
| Методы пайки изделий в вакууме с помощью вакуумно-дугового разряда..... | 152 |
| <i>Белоус В. А., Ермоленко И. Г., Заднепровский Ю. А., Ломино Н. С.</i> | |
| О распределении концентраций азота по глубине стали при комплексном методе упрочнения поверхности..... | 158 |
| <i>Джабуа З. У.</i> | |
| Технология приготовления тонких плёнок TbSb ₂ и их электрофизические свойства..... | 162 |
| <i>Глушко П. И., Журавлев А. Ю., Семенов Н. А., Хованский Н. А., Широков Б. М., Шиян А. В.</i> | |
| Влияние силицидных покрытий на прочностные и пластические свойства сплава 5ВМЦ..... | 166 |
| <i>Джабуа З. У.</i> | |
| Оптические свойства тонких плёнок TbSb ₂ | 170 |
| <i>Крохмаль С. А., Зуева Т. Н., Суцая А. А.</i> | |
| Применение технического продукта «Бархос» в CVD-методе получения карбидохромовых покрытий..... | 175 |
| <i>Оленич І. Б.</i> | |
| Електричні та фотоелектричні властивості гібридних структур на основі поруватого кремнію і оксиду цинку..... | 186 |
| <i>Крохмаль С. А., Зуева Т. Н., Суцая А. А.</i> | |
| Структура и свойства многослойных карбидохромовых покрытий, получаемых методом МОСVD из технического продукта ХОЖ «Бархос»..... | 194 |
| <i>Kapustianyk V. B., Turko V. I., Rudyk Y. V., Serkiz R. Y., Mostovyi U. R.</i> | |
| Superhydrophobic/superhydrophilic switching on the surface of ZnO microstructures caused by UV irradiation and argon ion etching process..... | 207 |
| <i>Константинов В. М., Ковальчук А. В., Дашкевич В. Г.</i> | |
| Свойства двухслойных износостойких покрытий «Термодиффузионный слой — TiAlN» на сталях..... | 213 |
| <i>Бахматюк Б. П., Дуляк І. Я.</i> | |
| Імпеданс специфічно адсорбованого йодом активованого вуглецевого матеріалу..... | 225 |
| <i>Правила оформления статей.....</i> | 234 |
| <i>Правила оформления статей.....</i> | 235 |
| <i>Information for authors.....</i> | 236 |

УДК: 621.315.592; 535.37

ВЛИЯНИЕ СВЧ-ОБЛУЧЕНИЯ НА СПЕКТРЫ ФОТОЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ МОНОКРИСТАЛЛОВ CdTe:Cl ПРИ $T = 2$ К

С. И. Будзуляк¹, Н. Д. Вахняк¹, Л. А. Демчина¹, Д. В. Корбутяк¹, Р. В. Конакова¹,
А. П. Лоцько¹, О. Б. Охрименко¹, Р. А. Редько¹, Н. И. Березовская², Ю. В. Быков³,
С. В. Егоров³, А. Г. Еремеев³

¹Институт фізики напівпровідників ім. В. Е. Лашкарева НАН України,
Київ, Україна,

²Фізический факультет Київського національного університету ім. Тараса Шевченка,
Київ, Україна,

³Институт прикладной физики РАН Нижний Новгород,
Россия

Поступила в редакцию 19.01.2016

Проведенные исследования спектров низкотемпературной ($T = 2$ К) фотолюминесценции (ФЛ) монокристаллов CdTe: Cl в зависимости от дозы СВЧ-облучения (частота 24 ГГц) показали, что при длительности облучения до $t = 10$ с наблюдается эффект малых доз с соответствующим ростом интенсивности ФЛ всех полос. Облучение образцов в интервале от 10 с до 60 с приводит к сложным изменениям в спектрах ФЛ, вызванных генерацией как излучательных, так и безызлучательных центров. Вследствие СВЧ-облучения продолжительностью 120 с в монокристаллах CdTe:Cl формируются безызлучательные центры дефектного происхождения, что отображается в существенном уменьшении интенсивности ФЛ.

Ключевые слова: фотолюминесценция, СВЧ-облучение, теллурид кадмия.

ВПЛИВ НВЧ-ОПРОМІНЕННЯ НА СПЕКТРИ ФОТОЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ МОНОКРИСТАЛІВ CdTe:Cl ПРИ $T = 2$ К

С. И. Будзуляк, Н. Д. Вахняк, Л. А. Демчина, Д. В. Корбутяк, Р. В. Конакова,
А. П. Лоцько, О. Б. Охрименко, Р. А. Редько, Н. И. Березовська, Ю. В. Биков,
С. В. Егоров, А. Г. Еремеев

Проведені дослідження спектрів низькотемпературної ($T = 2$ К) фотолюмінесценції (ФЛ) монокристалів CdTe:Cl в залежності від дози НВЧ-опромінення (частота 24 ГГц) показали, що при тривалості опромінення до $t = 10$ с спостерігається ефект малих доз з відповідним ростом інтенсивності ФЛ усіх смуг. Опромінювання зразків в інтервалі від 10 с до 60 с призводить до складних змін в спектрах ФЛ, викликаних генерацією як випромінювальних, так і безвипромінювальних центрів. Внаслідок НВЧ-опромінення тривалістю 120 с в монокристалах CdTe:Cl формуються безвипромінювальні центри дефектного походження, що відображається в суттєвому зменшенні інтенсивності ФЛ.

Ключові слова: фотолюмінесценція, НВЧ-опромінення, телурид кадмію.

EFFECT OF MICROWAVE IRRADIATION ON PHOTOLUMINESCENCE SPECTRA OF CdTe:Cl SINGLE CRYSTALS AT $T = 2$ K

S. I. Budzulyak, N. D. Vakhnyak, L. A. Demchina, D. V. Korbutyak, R. V. Konakova,
A. P. Lotsko, O. B. Okhrimenko, R. A. Red'ko, N. I. Berezovskaya, Yu. V. Bykov,
S. V. Egorov, A. G. Eremeev

The measurements of low temperature ($T = 2$ K) photoluminescence (PL) spectra of single crystals of CdTe: Cl, depending on the dose of microwave irradiation (at 24 GHz) were carried out. It was obtained that the effect of small doses was observed at exposure time up to $t = 10$ s. Corresponding increase of the photoluminescence intensity of all observed bands was detected. The irradiation of the samples in the range of 10 to 60 s leads to complex changes in PL spectra caused by the generation of both radiative and non-radiative centers. Non-radiative centers of defective origin in CdTe:Cl single crystals were formed due to microwave irradiation during 120 s, that results in a substantial decrease of the PL intensity.

Keywords: photoluminescence, SHF irradiation, cadmium telluride.

ВВЕДЕНИЕ

Теллурид кадмия, легированный примесью хлора (CdTe:Cl) является одним из наиболее перспективных материалов для изготовления высокочувствительных неохлаждаемых детекторов X- и γ -излучения [1]. Хотя атомы хлора являются донорными центрами в CdTe, их действие компенсируется акцепторными комплексами ($V_{Cd}-Cl_{Te}$), в результате чего образуется компенсированный высокоомный ($\rho = 10^8-10^9$ Ом·см) материал с достаточно большой подвижностью электронов ($\mu_e \sim 10^3$ см²/В·с) и дырок ($\mu_h \sim 10^2$ см²/В·с). Монокристаллы CdTe:Cl используются для изготовления детекторов ионизирующего излучения достаточно давно, однако целый ряд проблем, связанных со стабильностью (радиационной, термической и т. д.) этого материала в процессе эксплуатации, остаются нерешенными. Поэтому до сих пор актуальной задачей является изучение трансформации примесно-дефектных комплексов в CdTe:Cl под воздействием внешних факторов.

В последние годы большое внимание уделяется установлению механизмов эволюции физических свойств полупроводников под действием различных доз СВЧ-облучения [2–10]. При этом важно отметить, что трансформация дефектной структуры полупроводника под влиянием атермического СВЧ-облучения существенно зависит от структурно-дефектного состояния материала в исходном состоянии.

В работе [11] проведены исследования влияния СВЧ-облучения (частота 2,45 ГГц, мощность 7,5 Вт/см²) на спектры ФЛ CdTe:Cl при $T = 5$ К. Установлено, что микроволновое облучение монокристаллов CdTe:Cl приводит к активации центров Cl_{Te} , что сопровождается увеличением интенсивности линии экситонов, связанных на донорных центрах Cl_{Te} . Кроме того, обнаружен эффект малых доз, который заключается в значительном увеличении интегральной интенсивности ФЛ CdTe:Cl при малых дозах СВЧ-облучения ($t = 30$ с).

В данной работе приведены результаты исследований влияния СВЧ-облучения CdTe:Cl (частота 24 ГГц, мощность 1,5 Вт/см²) на спектры низкотемпературной

($T = 2$ К) ФЛ. Проанализированы особенности трансформации примесно-дефектных комплексов в CdTe:Cl в результате такой обработки по сравнению с СВЧ-облучением на частоте 2,45 ГГц.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследуемые монокристаллы CdTe были выращены методом Бриджмена, легирование хлором осуществлялось во время выращивания. С этой целью ампулы из карбонированного кварца диаметром 15 мм заполняли синтезированным теллуридом кадмия (предварительно очищенным методом вертикальной зонной плавки) и заранее определенным количеством соли CdCl₂. Перед началом выращивания ампула с расплавом выдерживалась в диапазоне плато температур ($T = 1390$ К) трубчатой печи в течение 4 ч и потом опускалась вниз через температурный градиент 10–12 К/см со скоростью 4,8 мм/ч. На конечной стадии процесса выращивания ампула охлаждалась, опускаясь через температурный градиент 50 К/см. Концентрация введенной легирующей примеси хлора в выращенных кристаллах составляла $N_{Cl} = 5 \times 10^{19}$ см⁻³.

СВЧ-облучение монокристаллов CdTe:Cl проводилось в гиротронном комплексе для микроволновой обработки материалов при частоте 24 ГГц. Для обеспечения в камере интенсивности 1,5 Вт/см² выходная мощность составляла 150 Вт. Полное время экспозиции набиралось временными интервалами облучения по 10 с с промежутками между облучениями 3 минуты. Измерения показали, что в каждом процессе облучения изменение температуры не превышало 2 °С по сравнению с начальной температурой образца. Для исследований люминесцентных свойств использовались монокристаллы CdTe:Cl, облученные при различных экспозициях: 5, 10, 60 и 120 с. После каждого сеанса облучения измерялись спектры ФЛ. Затем образцы подвергались дополнительному облучению, чтобы достичь следующей заданной дозы.

Спектры ФЛ монокристаллов CdTe:Cl измерялись при температуре 2 К, достигаемой откачкой паров гелия в криостате, с помощью компьютеризированной

установки на базе монохроматора МДР-3 (обратная линейная дисперсия 2,6 нм/мм). В качестве источника возбуждающего излучения использовался непрерывный аргоновый лазер Ar^+ с длиной волны 514,5 нм.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 приведены спектры ФЛ монокристаллов CdTe:Cl измеренные при $T = 2$ К, в зависимости от дозы СВЧ-облучения (продолжительность облучения $t = 5–120$ с). Исходный спектр ФЛ практически идентичен спектру, полученному после СВЧ-облучения в течение 5 с и на рисунке не показан. Как видно из рис. 1, зависимость интенсивности ФЛ от дозы СВЧ-излучения носит немонотонный характер. Очевидно, что трансформация спектра ФЛ CdTe:Cl в зависимости от дозы СВЧ-излучения является отражением трансформации излучающих центров, ответственных за отдельные полосы ФЛ.

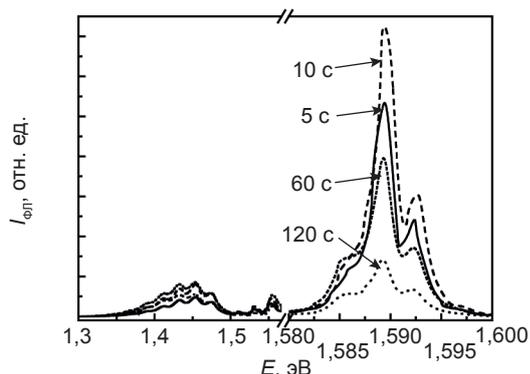


Рис. 1. Спектры низкотемпературной фотолюминесценции монокристаллов CdTe:Cl в зависимости от продолжительности СВЧ-обработки

Для проведения анализа влияния СВЧ-облучения на трансформацию примесно-дефектных комплексов в CdTe:Cl, следует принять во внимание, что в результате такой обработки происходит геттерирование безызлучательных центров к поверхности кристалла или к границам разделения с микровключениями и является проявлением так называемого эффекта малых доз [11]. Кроме того, в зависимости от дозы СВЧ-излучения, возможна генерация как излучательных, так и безызлучательных центров.

Зависимость интегральной интенсивности ФЛ CdTe:Cl от дозы СВЧ-излучения (рис. 2)

показывает, что при малых дозах (продолжительностью до 10 с) растет интенсивность всех полос ФЛ и является результатом проявления эффекта малых доз [11].

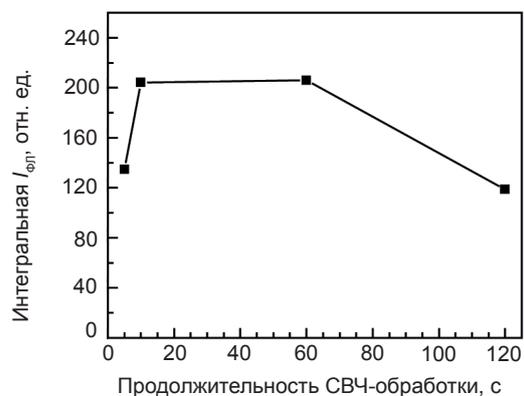


Рис. 2. Зависимость интегральной интенсивности фотолюминесценции монокристаллов CdTe:Cl от продолжительности СВЧ-обработки

Отличие заключается в том, что в работе [11] частота СВЧ-облучения монокристаллов CdTe:Cl составляла 2,45 ГГц и при времени облучения до 10 с наблюдалось падение интенсивности ФЛ в результате генерации безызлучательных центров, а эффект малых доз (рост интенсивности ФЛ) наблюдался при больших дозах (до $t = 30$ с). В нашем случае частота СВЧ-облучения CdTe:Cl составляла 24 ГГц и эффект малых доз наблюдался при меньших временах экспозиции (до $t = 10$ с), а тушения ФЛ (генерации безызлучательных центров) при таких дозах не наблюдалось.

Для более детального анализа трансформации спектров ФЛ CdTe:Cl под действием СВЧ-облучения рассмотрим 3 части спектра ФЛ: экситонную область ($E \approx 1,58–1,60$ эВ), область краевой ФЛ ($E \approx 1,50–1,58$ эВ) и область донорно-акцепторной ФЛ ($E \approx 1,30–1,50$ эВ).

Экситонная область. На рис. 3 приведены линии ФЛ связанных экситонов в CdTe:Cl при различных дозах СВЧ-облучения. Природа этих линий описана в литературе (см., например [11]): (D^0, X) — линии ФЛ экситонов, связанных на донорных центрах (Cd_{Te}); G — линия экситонов, связанных на акцепторных комплексах ($V_{Cd}-2Cl_{Te}$); (A^0, X) — линии ФЛ экситонов, связанных на изолированных вакансиях кадмия (V_{Cd}) либо на неконтролируемых

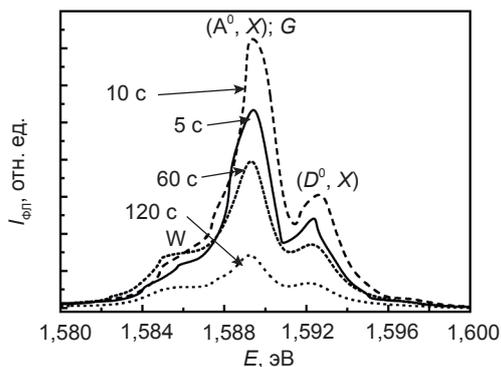


Рис. 3. Спектры экситонной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl после СВЧ-обработки.

акцепторных центрах (на рис. 3 линии G и (A^0, X) не разделяются); W — линия экситонов, связанных на акцепторных комплексах $(V_{Cd}-Cl_{Te})$. Рассмотрим эволюцию линий ФЛ связанных экситонов по мере роста дозы СВЧ-излучения. При низких дозах СВЧ-облучения ($t = 10$ с) происходит существенный рост интенсивности всех экситонных линий ФЛ по сравнению с интенсивностью линий зафиксированных при продолжительности СВЧ-облучения $t = 5$ с. Как известно, интенсивность экситонных линий ФЛ существенно зависит от безызлучательных потерь и является своеобразным индикатором кристаллического совершенства материала и наличия центров безызлучательной рекомбинации. Таким образом, полученный результат подтверждает сделанный выше вывод об обнаруженном нами эффекте малых доз при СВЧ-облучении частотой 24 ГГц продолжительностью $t = 10$ с монокристаллов CdTe:Cl. Дальнейшее увеличение дозы СВЧ-облучения (длительность $t = 60$ с) приводит к тушению интенсивности всех экситонных линий ФЛ кроме W -линии, что может быть следствием распада некоторых комплексов $(V_{Cd}-2Cl_{Te})$ с последующим образованием $(V_{Cd}-Cl_{Te})$ комплексов и одновременной генерации при таких дозах безызлучательных центров рекомбинации. При больших дозах СВЧ-облучения ($t = 120$ с) генерация безызлучательных центров является преобладающей. Графически, немонотонная дозовая зависимость интегральной интенсивности экситонной ФЛ представлена на рис. 4.

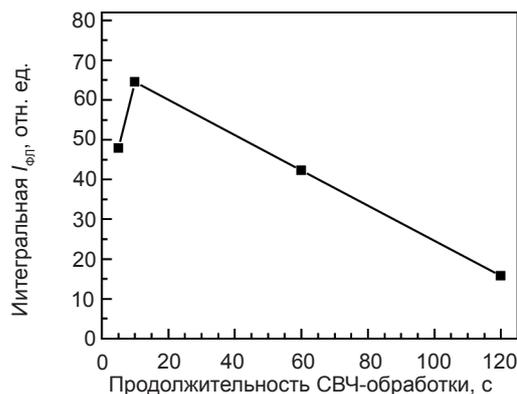


Рис. 4. Зависимость интегральной интенсивности экситонной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl от продолжительности СВЧ-обработки

Область краевой ФЛ. В краевой области спектра ФЛ CdTe:Cl наблюдаются две полосы $(D-A)$ и $(e-A)$ (в большинстве случаев они не разделяются) и их ЛО-фонные повторения (рис. 5). $(D-A)$ -полоса обусловлена переходами электронов с донорного уровня (Cd_{Te}) на

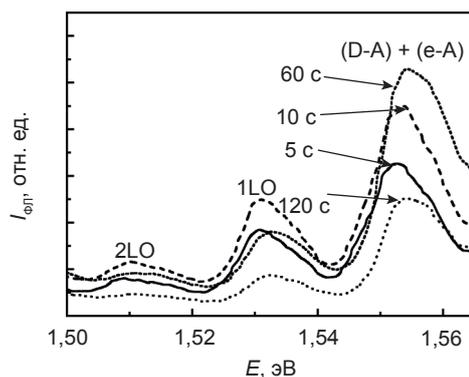


Рис. 5. Спектры краевой ФЛ монокристаллов CdTe:Cl после СВЧ-обработки

акцептор; $(e-A)$ -переходами электронов из зоны проводимости на акцептор. Акцептором в данном случае служит один и тот же центр — изолированная вакансия кадмия (V_{Cd}) . Характерной особенностью воздействия СВЧ-излучения на интенсивность полос краевой ФЛ является ее рост при увеличении дозы облучения с 10 с до 60 с (рис. 6). Можно допустить, что рост интенсивности краевой ФЛ при СВЧ-облучении продолжительностью 10 с вызвано эффектом малых доз, как и в случае экситонной ФЛ. В то же время рост интенсивности краевой ФЛ при облучении продолжительностью 60 с свидетельствует о том, что в этом случае проявляются два конкурирующих механизма: генерация безызлучательных центров, приводящая к тушению ФЛ

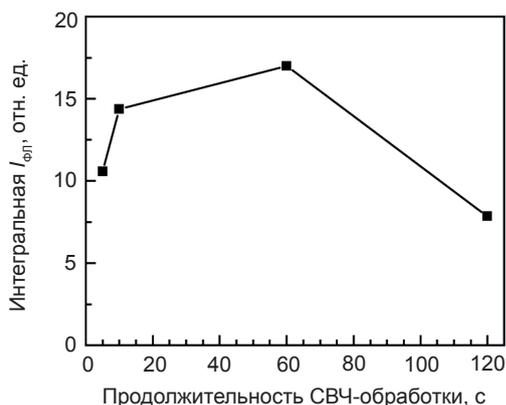


Рис 6. Зависимость интегральной интенсивности краевой ФЛ монокристаллов CdTe:Cl от продолжительности СВЧ-обработки

и фиксируется экситонным спектром и генерация изолированных вакансий кадмия, ведущая к росту интенсивности ФЛ. Причем последний механизм является преобладающим для краевой ФЛ при СВЧ-облучении продолжительностью 60 с. Дальнейшее увеличение дозы облучения до $t = 120$ с приводит к преобладающей генерации безызлучательных центров и соответствующего тушения интенсивности краевой ФЛ.

Область донорно-акцепторной ФЛ. Характерной особенностью ФЛ в этой области является полоса донорно-акцепторных переходов (DAP) с достаточно интенсивными LO-фононными повторениями (рис. 7). В этих переходах донорами выступают Cl_{Te}, акцепторами — (V_{Cd}-Cl_{Te}). Кроме того, с высокоэнергетической стороны от полосы DAP проявляется так называемая Y-полоса, обусловленная излучательной аннигиляцией экситонов, локализованных на дислокациях [12]. Следует отметить, что в достаточно совершенных кристаллах CdTe:Cl Y-полоса

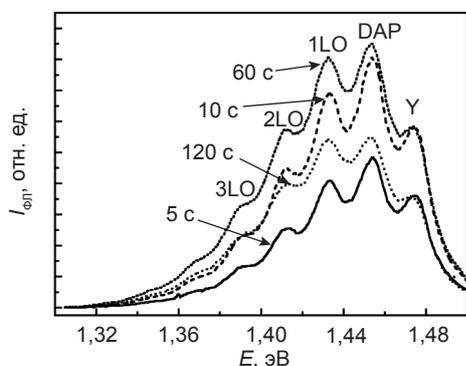


Рис. 7. Спектры донорно-акцепторной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl после СВЧ-обработки

не проявляется. В зависимости донорно-акцепторной фотолюминесценции от дозы СВЧ-облучения, как и в случае краевой ФЛ при воздействии СВЧ-облучения на образец в течение 10 с, наблюдается рост интенсивности ФЛ, что обусловлено эффектом малых доз, как и в [11]. Слабый рост интенсивности ФЛ DAP при увеличении дозы СВЧ-излучения ($t = 60$ с) означает, что генерация излучающих комплексов (V_{Cd}-Cl_{Te}) является преобладающей и интегральная интенсивность ФЛ растет (рис. 8). Однако при СВЧ-облучении продолжительностью 120 с, как и в случае краевой ФЛ, преобладает генерация безызлучательных центров дефектного происхождения, и поэтому интенсивность ФЛ DAP существенно уменьшается.

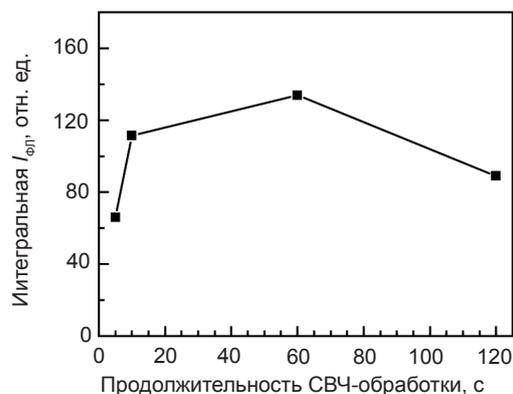


Рис. 8. Зависимость интегральной интенсивности донорно-акцепторной ФЛ монокристаллов CdTe:Cl от продолжительности СВЧ-обработки

ВЫВОДЫ

На основе анализа спектров низкотемпературной ($T = 2$ K) ФЛ монокристаллов CdTe:Cl в зависимости от дозы СВЧ-излучения частотой 24 ГГц, можно сделать следующие заключения о природе трансформации примесно-дефектных комплексов в результате такой обработки:

1. Обнаружен эффект малых доз при СВЧ-облучении монокристаллов CdTe:Cl, который проявляется в росте интенсивности всех полос ФЛ. Данный эффект наступает при обработке продолжительностью 10 с, в то время как при использовании излучения с частотой 2,45 ГГц он наблюдался при 30 с облучении [11].

2. При облучении CdTe:Cl в течение 60 с генерируются как безызлучательные центры,

так и центры, ответственные за краевую и донорно-акцепторную ФЛ (V_{cd} , $(V_{cd}-2Cl_{Te})$).

3. При облучении CdTe:Cl достаточно большими дозами ($t = 120$ с) преобладающей является генерация безызлучательных центров дефектного происхождения, что приводит к существенному падению интенсивности ФЛ во всех рассматриваемых областях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Корбутяк Д. В., Мельничук С. В., Корбут Е. В., Борисюк М. М. Теллурид кадмия: примесно-дефектные состояния и детекторные свойства. — К.: «Иван Федоров», 2000. — 198 с.
2. Takanashi T., Watanabe S. Recent Progress in CdTe and CdZnTe detectors // IEEE Trans. Nucl. Sci. — 2001. — Vol. 48, No. 4. — P. 950–959.
3. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E., Mancini A. M., Zappettini A., Ubertini P. Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications // Sensors. — 2009. — Vol. 9, No. 5. — P. 3491–3526.
4. Takahashi T., Watanabe S., Ishikawa S. High-Resolution CdTe Detectors and Application to Gamma-Ray Imaging // Chapter 8, Semiconductor Radiation Detection Systems, edited by Krzysztof Iniewski. CRC Press. Boca Raton-London-New York, 2010. — P. 171–192.
5. Alford T. L., Thompson D. C., Mayer J. W., Theodore N. D. Dopant activation in ion implanted silicon by microwave annealing // J. Appl. Phys. — 2009. — Vol. 106, No. 11. — P. 114902 p.
6. Lee Y. -J., Cho Ta. -C., Chuang S. -S., Hsueh Fu-K., Lu Yu. -L., Sung Po-J., Chen H. -C., Current M. I., Tseng T. -Y., Chao T. -S., Hu C., Yang Fu-L. Low-temperature microwave annealing processes for future IC fabrication — a review // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2014. — Vol. 61, No. 3. — P. 651–665.
7. Hsueh Fu-K., Lee Y. -J., Wu C. -Yi. Microwave activation annealing process // United States Pat. Appl. Publ. US2010/0120263 A1, 2010.
8. Yoshino K., Miyano K., Aoyama T. Method of fabricating semiconductor device // US Patent US8426285 B2, 2013.
9. Aoyama T., Miyano K. Manufacturing method of semiconductor device // US Patent US8552411 B2, 2013.
10. Ермолович И. Б., Миленин Г. В., Миленин В. В., Конакова Р. В., Редько Р. А. Об особенностях модификации дефектной структуры в бинарных полупроводниках под действием микроволнового облучения // ЖТФ. — 2007. — Т. 77, № 9. — С. 71–75.
11. Корбутяк Д. В., Лоцько О. П., Вахняк Н. Д., Конакова Р. В., Миленин В. В., Редько Р. А. Влияние СВЧ-облучения на фотолюминесценцию связанных экситонов в монокристаллах CdTe:Cl // ФТП. — 2011. — Т. 45, № 9. — С. 1175–1181.
12. Shin H. -Y., Sun C. -Y. Photoluminescence spectra of Cl-doped CdTe crystals // J. Cryst. Growth. — 1998. — Vol. 186, No. 3. — P. 354–361.

LITERATURA

1. Korbutyak D. V., Mel'nychuk S. V., Korbut E. V., Borisyuk M. M. Cadmium Telluride: Impurity States and Detector Performance. — К.: «Ivan Fedorov», 2000. — 198 p.
2. Takanashi T., Watanabe S. Recent Progress in CdTe and CdZnTe detectors // IEEE Trans. Nucl. Sci. — 2001. — Vol. 48, No. 4. — P. 950–959.
3. Del Sordo S., Abbene L., Caroli E., Mancini A. M., Zappettini A., Ubertini P. Progress in the Development of CdTe and CdZnTe Semiconductor Radiation Detectors for Astrophysical and Medical Applications // Sensors. — 2009. — Vol. 9, No. 5. — P. 3491–3526.
4. Takahashi T., Watanabe S., Ishikawa S. High-Resolution CdTe Detectors and Application to Gamma-Ray Imaging // Chapter 8, Semiconductor Radiation Detection Systems, edited by Krzysztof Iniewski. CRC Press. Boca Raton-London-New York, 2010. — P. 171–192.
5. Alford T. L., Thompson D. C., Mayer J. W., Theodore N. D. Dopant activation in ion implanted silicon by microwave annealing // J. Appl. Phys. — 2009. — Vol. 106, No. 11. — P. 114902 p.
6. Lee Y. -J., Cho Ta-C., Chuang S. -S., Hsueh Fu-K., Lu Yu-L., Sung Po-J., Chen H-C., Current M. I., Tseng T. -Y., Chao T. -S., Hu C., Yang Fu-L. Low-temperature microwave annealing processes for future IC fabrication —

- a review // IEEE Transactions on Electron Devices. — 2014. — Vol. 61, No. 3. — P. 651–665.
7. Hsueh Fu-K., Lee Y. -J., Wu C. -Yi. Microwave activation annealing process // United States Pat. Appl. Publ. US2010/0120263 A1, 2010.
 8. Yoshino K., Miyano K., Aoyama T. Method of fabricating semiconductor device // US Patent US8426285 B2, 2013.
 9. Aoyama T., Miyano K. Manufacturing method of semiconductor device // US Patent US8552411 B2, 2013.
 10. Ermolovich I. B., Milenin G. V., Milenin V. V., Konakova R. V., Red'ko R. A. Modification of the defect structure in binary semiconductors under the action of microwave radiation // Technical Physics. — 2007. — Vol. 52, No. 9. — P. 1173–1177.
 11. Korbutyak D. V., Lotsko A. P., Vakhnyak N. D., Demchina L. A., Konakova R. V., Milenin V. V., Red'ko R. A. Effect of microwave irradiation on the photoluminescence of bound excitons in CdTe:Cl single crystals // Semiconductors. — 2011. — Vol. 45, No. 9. — P.1133–1139.
 12. Shin H. -Y., Sun C. -Y. Photoluminescence spectra of Cl-doped CdTe crystals // J. Cryst. Growth. — 1998. — Vol. 186, No. 3. — P. 354–361.

ПРОВОДИМОСТЬ ЭЛЕКТРОННОГО ГАЗА, КВАНТОВАННОГО ЭЛЕКТРОМАГНИТНЫМ ПОЛЕМ ПРИ ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКОМ ЭФФЕКТЕ

**Н. Н. Чернышов, Н. И. Слипченко, В. М. Писаренко, М. Алкхавалдех,
А. А. Слюсаренко, Е. В. Левченко**

*Харьковский национальный университет радиоэлектроники,
Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 21.01.16

В статье изучен 2D полупроводник, состоящий из тяжелых дырок и легких электронов. Базовым условием является то, что электроны квантуются электромагнитным полем, а дырки остаются классическими. Предполагается, что взаимодействие между компонентами слабо или отсутствует. Используется кинетическое уравнение для дырок, которые сталкиваются с квантующими электронами. Установлено, что сопротивление и соответствующая поправка к рассеивающей проводимости σ_{xx} не исчезают при нулевой температуре из-за влияния уровней Ландау. Эта поправка возникает, когда уровень Ферми пересекает уровень Ландау. Найдены пределы применения кинетического уравнения и рассмотрено явление кинетической памяти, когда частицы многократно возвращаются к своим местам встречи.

Ключевые слова: электронная система, электромагнитное поле, кинетическое уравнение, функция генератора и распределения.

ПРОВІДНІСТЬ ЕЛЕКТРОННОГО ГАЗУ, КВАНТОВАНОГО ЕЛЕКТРОМАГНІТНИМ ПОЛЕМ ПРИ ФОТОГАЛЬВАНІЧНОМУ ЕФЕКТІ

**М. М. Чернышов, М. И. Слипченко, В. М. Писаренко, М. Алкхавалдех,
А. А. Слюсаренко, Е. В. Левченко**

У статті вивчено 2D напівпровідник, що складається з важких дірок та легких електронів. Базовою умовою є те, що електрони квантуються електромагнітним полем, а дірки залишаються класичними. Передбачається, що взаємодія між компонентами слаба або відсутня. Використовується кінетичне рівняння для дірок, які стикаються з квантуючими електронами. Встановлено, що опір та відповідна поправка до розсіювальної провідності σ_{xx} не зникають при нульовій температурі через вплив рівнів Ландау. Ця поправка виникає, коли рівень Фермі перетинає рівень Ландау. Знайдені межі застосування кінетичного рівняння і розглянуто явище кінетичної пам'яті, коли частинки багаторазово повертаються до своїх місць зустрічі.

Ключові слова: електронна система, електромагнітне поле, кінетичне рівняння, функція генератора та розподілу.

THE CONDUCTIVITY OF ELECTRON GAS QUANTIZED BY ELECTROMAGNETIC FIELD AT PHOTOVOLTAIC EFFECT

**N. N. Chernyshov, N. I. Slipchenko, V. M. Pisarenko, M. Alkhalvaldeh,
A. A. Slusarenko, E. V. Levchenko**

The paper studies a 2D semiconductor consisting of heavy holes and light electrons. The basic condition is that the electrons are quantized by an electromagnetic field, and the holes are classic. It is assumed that the interaction between the components is weak or absent. The paper uses the kinetic equation for the holes that encounter with the quantizing electrons. It is found that the resistance and corresponding amendment to the scattering conductivity σ_{xx} do not disappear at zero temperature due to the influence of the Landau levels. This amendment arises when the Fermi level crosses the Landau level. The limits of applying the kinetic equation are found and the phenomenon of kinetic memory is considered when the particles repeatedly return to their venues.

Keywords: electronic system, electromagnetic field, kinetic equation, generator function.

ВВЕДЕНИЕ

С момента открытия квантового эффекта Холла, задача 2D электронной системы в электромагнитном поле привлекает внимание. Самым интересным вопросом является предел низкой температуры, когда все переходные процессы отсутствуют, и систему можно рассматривать как электронный газ. Здесь концентрируется внимание на полупроводнике с сосуществующими электронами и дырками. Специфика полупроводника заключается в присутствии рассеивания электронного пространства. Из-за большой плотности второй компоненты этот процесс сопоставим с рассеиванием примеси. В системе Ферми при $T = 0$ рассеивание между частицами исчезает, и разногласия между компонентами определяются температурным дополнением T^2 транспортного коэффициента. В системе с квантованием уровней Ландау частицы распределяются в пространстве, которое не требует передачи энергии.

ФОТОГАВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ В p - n ПЕРЕХОДЕ И ЕГО ПРИМЕНЕНИЕ

Фотогальванический эффект (ФГЭ) заключается в возникновении фототока при освещении полупроводникового p - n перехода, подключенного к замкнутой цепи. Физическая природа ФГЭ связана с поглощением света полупроводником при одновременной генерации подвижных носителей — электронов и дырок. Прибор, основанный на ФГЭ, называется фотодиодом. Основой такого прибора является мелкий (3–5 мкм) p - n переход в эпитаксиальной пленке Si или Ge (рис. 1а). Небольшая глубина p^+ - n перехода необходима для уменьшения поглощения светового потока Φ . С целью снижения объемного сопротивления кристалла, эпитаксиальная пленка n -типа проводимости выращивается на подложке легированного Si или Ge n^+ типа проводимости. Процессы, происходящие в p^+ - n переходе под воздействием света иллюстрируются с помощью энергетической зонной диаграммы, представленной на рис. 1б. Свет с энергией $h\nu$ попадает в полупроводник через окно, созданное на поверхности p^+ -слоя. При освещении

в p^+ - n переходе и прилегающих областях генерируются избыточные носители заряда — электроны и дырки.

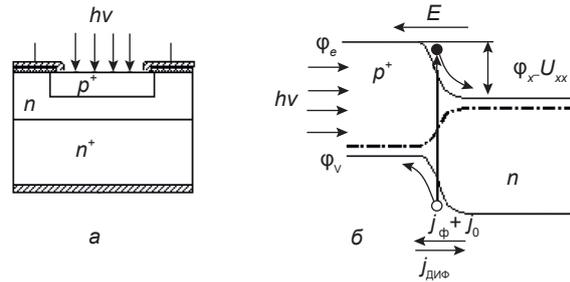


Рис. 1. Фотогальванический эффект: а — физическая структура p^+ - n перехода; б — схема процессов, происходящих в p^+ - n переходе под воздействием света

Под воздействием внутреннего электрического поля E в p^+ - n переходе электроны будут перемещаться в n -область, а дырки — в p^+ -область, где происходит их накопление. При отсутствии источника обратного смещения накопление основных носителей заряда в p^+ и n -областях ведет к снижению потенциального барьера между этими областями до значения U_{xx} (величина фото ЭДС). В p^+ - n переходе появляется фототок j_ϕ , направление которого совпадает с направлением обратного теплового тока j_0 . В свою очередь снижение потенциального барьера в переходе на величину U_{xx} приводит к увеличению диффузионного тока $j_{диф}$ неосновных носителей заряда через p^+ - n переход. Для величины этого тока запишем уравнение [1]

$$j_{диф} = j_0 \exp\left(\frac{U_{xx}}{\Phi_T}\right). \tag{1}$$

Диффузионный ток $j_{диф}$ направлен навстречу $j_\phi + j_0$. Через изолированный полупроводник ток проходить не должен, между диффузионным и дрейфовым токами устанавливается динамическое равновесие

$$j_{диф} = j_\phi + j_0. \tag{2}$$

Возможны несколько вариантов включения p^+ - n перехода в электрическую цепь:

- При коротком замыкании внешних выводов p^+ - n перехода величина фототока равна

$$j_\phi = j_{диф} - j_0 = j_0 \left[\exp\left(\frac{U_{xx}}{\Phi_T}\right) - 1 \right]. \tag{3}$$

- При разомкнутых выводах $p^+ - n$ перехода появляется фото ЭДС

$$U_\Phi = \Phi_T \left[\exp\left(\frac{j_\Phi}{j_0}\right) + 1 \right]. \quad (4)$$

- При подключении к освещенному $p^+ - n$ переходу источника обратного смещения с напряжением U ток в цепи будет равен

$$\begin{cases} j = j_{p-n} - j_\Phi; \\ j_{p-n} = j_0 \left[\exp\left(\frac{U}{\Phi_T}\right) - 1 \right]. \end{cases} \quad (5)$$

Величина тока через освещенный $p^+ - n$ переход определяется уравнением

$$j = j_0 \left[\exp\left(\frac{U}{\Phi_T}\right) - 1 \right] - j_\Phi. \quad (6)$$

При освещении $p^+ - n$ перехода, находящегося под обратным смещением, величина обратного тока возрастает на величину j_Φ . В качестве примера на рис. 2 представлено семейство ВАХ построенных для различных значений световых потоков. При величине светового потока $\Phi_0 = 0$ ВАХ имеет обычный вид. При $\Phi \neq 0$ графики смещаются вниз [1].

Фотодиодный режим реализуется при приложении к $p - n$ переходу обратного напряжения смещения. При последовательном подключении нагрузки между $p - n$ переходом и источником питания, в нагрузке протекает фототок, пропорциональный освещению.

Режим генерации фото ЭДС осуществляется без подключения внешнего напряжения. Ему соответствует квадрант 4 ВАХ (рис. 2).

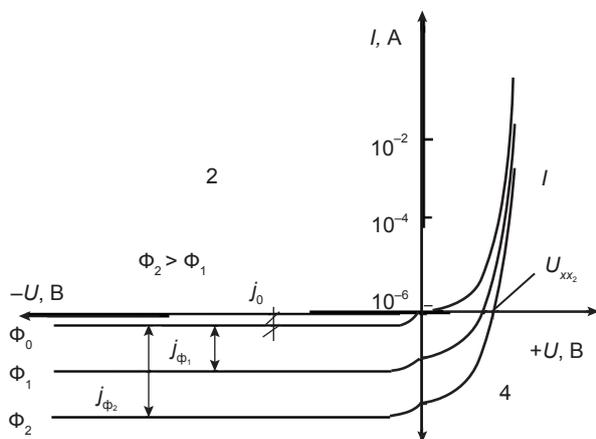


Рис. 2. Семейство ВАХ $p - n$ перехода при различных уровнях освещения

Этот режим применяется в солнечных батареях. Включение $p - n$ перехода фотодиода в прямом направлении практически не используется (1 квадрант).

ПРОВОДИМОСТЬ РАССЕИВАНИЯ

Передача импульса между электронами и дырками определяется процессами рассеивания. Понятие столкновения в кинетическом уравнении для дырок имеет вид

$$\hat{I}_{he} \{f_p\} = \frac{2\pi}{S^2} 2q_e \sum_{\mathbf{p}', \mathbf{q}, \gamma, \gamma'} |u_q|^2 \delta_{\mathbf{p}', \mathbf{p}+\mathbf{q}} |J_{\gamma', \gamma}(\mathbf{q})|^2 \delta(\epsilon_{\mathbf{p}'} + \epsilon_{\gamma'}) \times \\ \times [f_p(1-f_{\mathbf{p}'})\varphi_{\gamma'}(1-\varphi_{\gamma'}) - f_{\mathbf{p}'}(1-f_p)\varphi_{\gamma'}(1-\varphi_{\gamma'})]. \quad (7)$$

Здесь u_q — преобразование Фурье потенциала взаимодействия между электроном и дыркой, S — системная область.

$$\begin{cases} J_{\gamma', \gamma}(\mathbf{q}) = \langle \gamma' | e^{i\mathbf{q}\mathbf{r}} | \gamma \rangle; \\ \gamma = (n, k); \gamma' = (n', k'); \\ \epsilon_p = p^2 / 2m_h, \end{cases} \quad (8)$$

где m_h — эффективная масса дырки.

Из-за однородности пространства количество φ_{γ} не зависит от вектора волны и совпадает с функцией распределения равновесия.

$$T = 0 \rightarrow \varphi_{n'}(1-\varphi_n) = 0, n = N_e, \quad (9)$$

где N_e — число последнего частично заполненного уровня Ландау.

Мы рассматриваем столкновения относительно слабого равновесия, предполагая

$$\hat{I}_{he} \{f_p\} = \frac{4\pi q_e}{S^2} \sum_{\mathbf{p}', n, k} R_n (|\mathbf{p} - \mathbf{p}'|) \varphi_n^{(0)}(1-\varphi_n^{(0)}) \times \\ \times [\delta(\epsilon_p - \epsilon_{\mathbf{p}'}) \delta'(\epsilon_p - \epsilon_{\mathbf{p}'}) eEa^2 (\mathbf{p}'_y - \mathbf{p}_y)]. \quad (10)$$

Здесь δf_p линейно в поправке E к функции распределения дырки.

$$R_n(q) = |u_q|^2 L_n^2(q^2 a^2 / 2) e^{-q^2 a^2 / 2}. \quad (11)$$

У функции $R_n(q)$ есть характерный размер в q -пространстве $1/a$. Параметр S определен самым большим из размеров потенциала L и функций волны электронов $2(n+1)$. В координационном пространстве S

соответствует типичному параметру рассеивания. Рассматривая движение дырок, кинетическое уравнение равновесия с учетом функции распределения δf_p имеет вид [2]

$$\begin{cases} e\mathbf{E} \frac{\partial f_p^{(0)}}{\partial \mathbf{p}} + \omega_h [\mathbf{p}, \mathbf{h}] \frac{\partial \delta f_p}{\partial \mathbf{p}} = \hat{I}_{he} \{f_p\}; \\ \omega_h = eH / m_h c, \mathbf{h} = \mathbf{H} / H. \end{cases} \quad (12)$$

ШИРИНА УРОВНЯ ЛАНДАУ

Следствием критического момента для независимого от температуры вклада $e-h$ с учетом влияния рассеивания на проводимость является присутствие уровней Ландау. Есть различные источники расширения этих уровней. Один источник — рассеивание электронов на дырках. Скорость этого рассеивания γ_{eh} может быть рассчитана, суммируя вероятность рассеивания W_γ по конечным состояниям

$$\gamma_{eh} = \frac{m_h^2 q_h T}{\pi^2} \int_0^{2p_{F,h}} dq \frac{R_N^2(q)}{\sqrt{4p_{F,h}^2 - q^2}}. \quad (13)$$

Демпфирование дырок γ_{eh} зависит от D_e и достигает результата при температуре $T \rightarrow 0$. Уменьшение ширины уровня Ландау в зависимости от T , является достаточным условием для его пренебрежения. В проведенных исследованиях была дана оценка параметра $\gamma_{eh}/T \sim m_h e^4 / (\hbar^2 \chi E_{F,h})$ и определено, что если дырки слабо взаимодействуют, он имеет маленькое значение. В частности условие $m_h e^4 / (\hbar^2 \chi^2 E_{F,h}) \ll 1$ не разрешает использовать предел $m_h \rightarrow \infty$, когда дырки становятся эквивалентными неподвижным примесям. В другом исследуемом случае, параметр γ_{eh} может быть получен при достаточно низкой температуре, по сравнению с температурой, вызванной потенциальной и независимой от ширины уровня Ландау γ_i энергией. Это наблюдается потому, что производная потенциала γ_i пропорциональна амплитуде этого потенциала. Появление колебаний потенциала носит последовательный характер. Появившееся приближение определяет ширину уровней Ландау. Исключение составляют примеси малых размеров с δ -потенциалом, для которых часть зон уровня

$1/\pi a^2 - n_i$ появляются при условии — $1/\pi a^2 > n_i$, в то время как в пространстве n_i формируется группа ограниченных зон с конечной шириной. Для уровня Ландау с конечной шириной γ_i рассеивание между частицами зависит от T . Если $T \ll \gamma_i$ — рассеивание $e-h$ не выявлено, то $T \gg \gamma_i$ рассеивание не зависит от ширины уровня. Рассеивание $e-h$ остается действительным для промежуточной температуры при условии $\hbar\omega > T$. В рассеянном пространстве эффект проводимости зависит от квантованных электронов. Электронная проводимость σ_{xx} , вызванная рассеиванием примеси и процессами электронной дырки [3]

$$(\sigma_{xx})_{ei} = \frac{q_e e^2}{\pi^2 \hbar} (N_e + 1/2) (1 - \mu^2). \quad (14)$$

Расстояние между уровнем Ферми и уровнем Ландау с числом N_e связано количеством v .

$$\begin{cases} v = \frac{1}{2\pi} (\pi + 2\mu\sqrt{1-\mu^2} + 2\arcsin \mu); \\ \mu = (\varepsilon_{F,e} - (N_e + 1/2)\omega_e) / \gamma N. \end{cases} \quad (15)$$

При концентрациях примесей $n_i \ll 1/\pi a^2$, стабильность T приводит к достоверным результатам. В более широком диапазоне $n_i \ll 1/\pi a^2$ уровень рассеивания $1/\tau_{he}$ должен быть подправлен фактором $1 - n_i \pi a^2$, отражающим функцию появившегося пространства. Если случай потенциальных колебаний исследован, рассеивание исчезает. При отсутствии рассеивания $e-h$ модель адиабатного транспорта действительна, если электронные центры циклотрона фланируют линии постоянного потенциала. С учетом внутренней области существует одна бесконечная рекурсивная линия колеблющегося потенциала. При наличии электромагнитного поля линия уровня распадается до бесконечных запутанных линий. Дрейф частиц не зависит от скорости, динамики центров циклотрона квантованных электронов и классических дырок. Проводимость электронов исчезает, а проводимость Холла изменяется.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В статье показано влияние электрон-дырочного взаимодействия на динамику частиц

в системе, где электроны квантуются, а дырки нет. В этих условиях второй тип носителей электрического заряда играет важную роль дополнительного канала рассеивания. В зависимости от концентрации примеси наблюдается слабое взаимодействие частиц с учетом квантовых уровней. Рассеивание дырок на квантующих электронах происходит, если уровень Ландау частично заполнен. Распределение напряженности E зависит от случайного распределения электронов в поле импульса, а соответствующая энтропия при нулевой T остается конечной. Рассеивание дырок рассчитывается через поправки кинетического уравнения, когда уровень Ферми находится около центра уровней Ландау.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блох М. Д., Магарилл Л. И. Теория фотогальванического эффекта на свободных носителях в магнитном поле // ФТТ. — 1980. — Т. 22, № 8. — С. 2279–2284.

2. Chern Y. F., Dobrovolska M., et al. Interference of electric-dipole and magnetic-dipole interactions in conduction-electron-spin resonance in InSb // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 32. — P. 890–902.
3. Шека В. И., Хазан Л. С. Зависимость интенсивности спинового резонанса электрона от импульса фотона // Письма в ЖЭТФ. — 1985. — Т. 41. — С. 61–63.

LITERATURA

1. Bloh M. D., Magarill L. I. Teoriya fotogalvanicheskogo effekta na svobodnyh nositelyah v magnitnom pole // FTT. — 1980. — Vol. 22, No. 8. — P. 2279–2284.
2. Chern Y. F., Dobrovolska M., et al. Interference of electric-dipole and magnetic-dipole interactions in conduction-electron-spin resonance in InSb // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 32. — P. 890–902.
3. Sheka V. I., Hazan L. S. Zavisimost' intensivnosti spinovogo rezonansa elektrona ot impul'sa fotona // Pis'ma v ZhETF. — 1985. — Vol. 41. — P. 61–63.

ИЗУЧЕНИЕ ДЕФОРМАЦИОННЫХ ЭФФЕКТОВ В НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФОТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫХ АКТИВИРОВАННЫХ ТОНКИХ ПЛЕНКАХ p -CdTe

Н. Э. Алимов, К. Ботиров, П. Мовлонов¹, С. М. Отажонов, М. М. Халилов¹,
О. Эргашев, Ш. Якубова

Ферганский государственный университет,

¹ТУИТ Ферганского филала

Поступила в редакцию 11.04.2016

Изучено фото- и тензочувствительность нанокристаллических тонких пленок p -CdTe при различных деформациях. Наблюдалось увеличение фото- и тензочувствительности в зависимости от деформации-растяжения. Установлено, что деформация растяжения увеличивает не только высоты микропотенциальных барьеров, но и их асимметрию на границах кристаллитов, которые благоприятствуют образованию высокой фото- и тензочувствительности в тонких пленках. Это объясняется изменением высоты потенциальных барьеров на границах кристаллитов за счет изменения поверхностных состояний.

Ключевые слова: фоточувствительность, тензочувствительность, ток короткого замыкания, микропотенциальный барьер, деформация растяжения, напряжения, спектральная чувствительность, потенциальный барьер, глубокий уровень.

ВИВЧЕННЯ ДЕФОРМАЦІЙНИХ ЕФЕКТІВ В НАНОКРИСТАЛІЧНИХ ФОТОЧУТЛИВИХ АКТИВОВАНИХ ТОНКИХ ПЛІВКАХ p -CdTe

Н. Е. Алімов, К. Ботіров, П. Мовлонов, С. М. Отажонов, М. М. Халілов,
О. Ергашев, Ш. Якубова

Вивчено фото- і тензочутливість нанокристалічних тонких плівок p -CdTe при різних деформаціях. Спостерігалось збільшення фото- і тензочутливості в залежності від деформації розтягування. Встановлено, що деформація розтягування збільшує не лише висоти мікропотенціальних бар'єрів, але і їх асиметрію на границях кристалітів, які сприяють утворенню високої фото- і тензочутливості в тонких плівках. Це пояснюється зміною висоти потенціальних бар'єрів на границях кристалітів за рахунок змінювання поверхневих станів.

Ключові слова: фоточутливість, тензочутливість, струм короткого замикання, мікропотенціальний бар'єр, деформація розтягування, напруги, спектральна чутливість, потенційний бар'єр, глибокий рівень.

STUDY DEFORMATION EFFECT OF NANOCRYSTALLINE PHOTSENSITIVITY ACTIVATED THIN FILMS p -CdTe

N. Alimov, K. Botirov, P. Movlonov, S. Otajonov, M. Khalilov,
O. Ergashev, Sh. Yakubova

Studied photo and tensorsensitivity nanocrystalline thin films of p -CdTe under various deformations. There was an increase in photographic sensitivity and tensor depending on the strain, tension. It was found that the tensile strain increases not only the height of micro-potential barriers, but their asymmetry on the boundaries of the crystallites which favors the formation of a high photo and tensorsensitivity in thin films. This is due to a change in the height of the potential barriers at the boundaries of the crystallites due to changes in surface states.

Keywords: photosensitivity, tensorsensitivity, short circuit current, micro-potential barrier, deformation-tension, stress, spectral sensitivity, potential barrier, deep level.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время изучение эффекта тензочувствительности в фоточувствительных полупроводниковых материалах и создание на их основе приемников звука, датчиков давления, фотоприемников ИК-излучения и фото-тензодатчиков в широком спектральном диапазоне определяет новую область физики и техники полупроводников — полупроводниковой тензометрии. Создание оригинальных тензооптоэлектронных устройств стимулирует дальнейшее изучение новых тензометрических явлений в активированных пленочных элементах.

Актуальной задачей является поиск новых полупроводниковых материалов, обладающих высокими фото- и тензометрическими параметрами, исследование деформационных эффектов в широкозонных, полупроводниковых соединениях, легированных элементами серебра или меди.

Цель данной работы заключается в изучении новых фото- и тензочувствительных свойств активированных тонких пленок CdTe при деформации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В работе изучены фоточувствительные тонкие пленки *p*-CdTe, нанесенные на прозрачные подложки (толщиной 0,1 мм) из органического стекла. Проведено рентгеноструктурные исследования и установлено, что в этих пленках размеры кристаллических зерен составляют (0,05–0,1) мкм. Толщина пленок находится в пределах (0,3–0,7) мкм. Фоточувствительные пленки обладают значительной тензочувствительностью, зависящей от технологии получения и размеров пленочных элементов. Технология получения тонких фоточувствительных пленок приведена в работе [1]. К краям пленок наносились электроды из серебра или аквадага. Фотонапряжение, генерируемое при освещении пленок монохроматическим светом, измерялось электрометром ЭД-0,5М. Фоточувствительные пленки *p*-CdTe активировались при легировании элементами одиннадцатой группы — серебром и медью.

Для изучения влияния внешней механической деформации на вольт-амперную

(ВАХ), люкс-амперную (ЛАХ) характеристики, а также на спектральную чувствительность фоточувствительных элементов, было собрано устройство (описание устройства изложено в работе [2]), которое одновременно с деформацией (растяжения или сжатия) давало возможность освещать исследуемый образец монохроматическим светом.

Исследования показали, что при сжатии пленок CdTe:Ag значение напряжения (V) уменьшается, а при растяжении растет (рис. 1), причем деформационная характеристика при сжатии носит нелинейный характер. Это обусловлено тем, что из-за различия межатомных расстояний у подложки и пленки, в последней возникают внутренние механические напряжения сжатия.

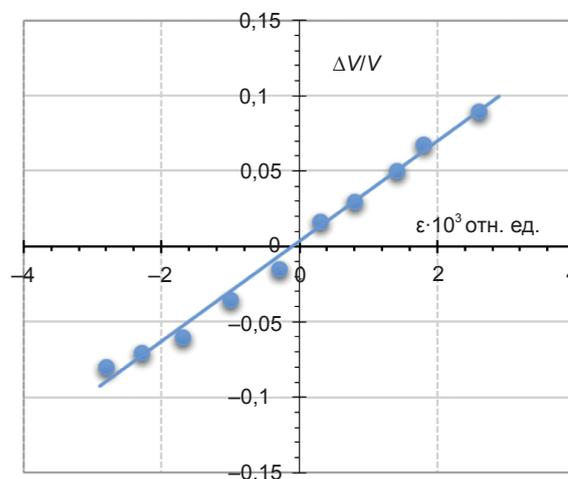


Рис. 1. Относительное изменение напряжения (V) при механической деформации пленок CdTe. Естественное освещение $L = 3 \times 10^2$ лк., $T = 300$ К

Коэффициент тензочувствительности (КТЧ) фоточувствительных пленок определяют по формуле

$$K_{\text{АФН}} = \frac{\Delta J}{J_0 \varepsilon},$$

где $\Delta J = J - J_0$ — абсолютное значение изменения силы тока при деформации;

J_0 — начальное значение силы тока; ε — величина относительной деформации.

Тензочувствительность связывается с наличием в пленке микропотенциальных барьеров, чувствительных к деформации [3].

Изучено влияние механического воздействия на люкс-амперные характеристики деформированной фоточувствительной пленки

CdTe:Ag (рис. 2.). Видно, что при сжатии пленки (кривая 2) значение тока растет, а при растяжении уменьшается (кривая 3).

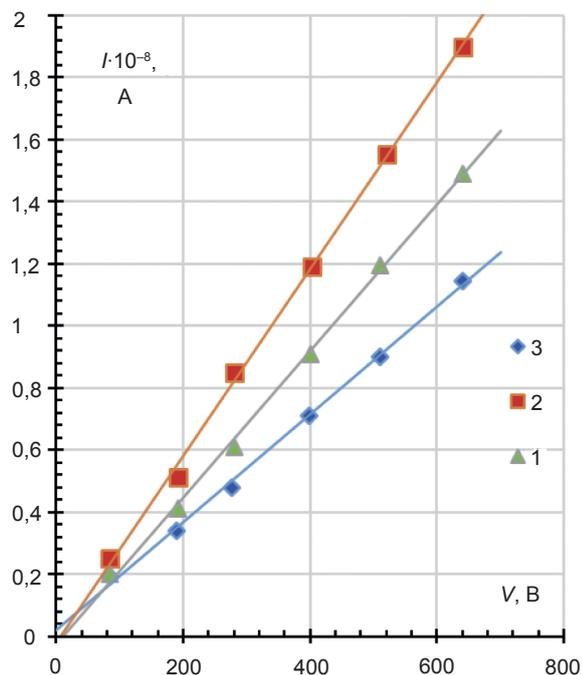


Рис. 2. ЛАХ пленок CdTe (кривая 1) и изменение ее под действием механической деформации (кривая 2 — сжатие, 3 — растяжение).
 1 — $\varepsilon = 0$; 2 — $\varepsilon = -3 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.
 3 — $\varepsilon = +3 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.

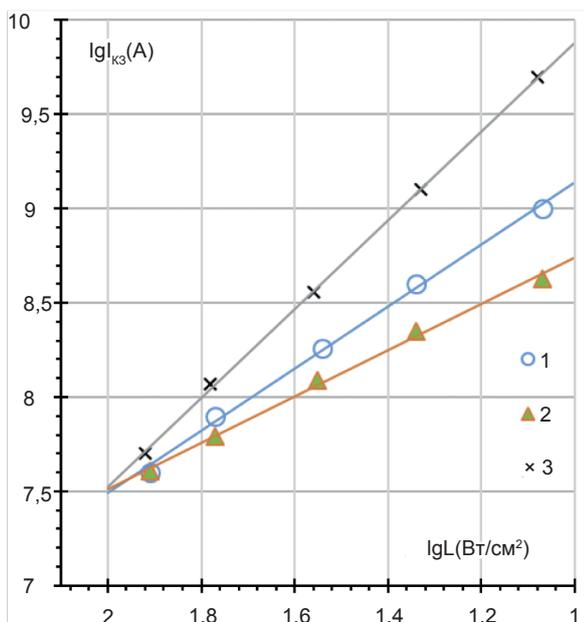


Рис. 3. Темновая ВАХ пленки CdTe (кривая 1) и изменение ее под действием механической деформации (кривая 2 — сжатие, 3 — растяжение).
 1 — $\varepsilon = 0$; 2 — $\varepsilon = -3 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.
 3 — $\varepsilon = +3 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.

Наблюдается аналогичная зависимость ЛАХ от механической деформации (рис. 2.); фототок короткого замыкания ($I_{кз}$), генерируемый пленкой и пропорциональный V , при сжатии (кривая 2) уменьшается, а при растяжении (кривая 3) растет.

Как следует из ВАХ и ЛАХ при одноосной деформации растяжения в фото чувствительных пленках CdTe наблюдается увеличение темнового сопротивления и напряжения фотосигнала. Это объясняется изменением высоты потенциальных барьеров на границах кристаллитов за счет изменения концентрации поверхностных состояний.

Теперь приведем результаты экспериментального исследования спектральной зависимости фото-ЭДС, отнесенной к единице энергии падающего излучения, при деформациях: $\varepsilon = 0$ и $\varepsilon = \pm 2 \cdot 10^{-3}$ отн. ед.

На рис. 4. приведены спектральные зависимости $I_{кз}$ от энергии кванта света ($h\nu$).

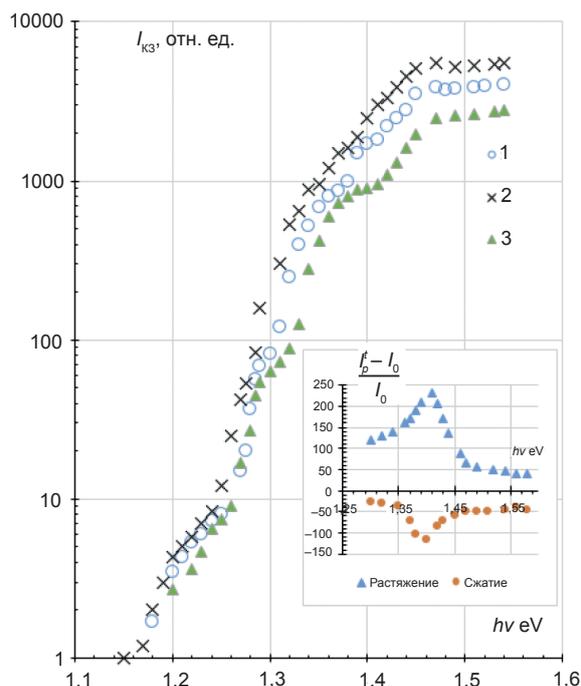


Рис. 4. Спектр $I_{кз}$ фото чувствительных пленок CdTe под механической деформацией $\varepsilon = \pm 2 \cdot 10^{-3}$ отн. ед. На вставке показаны изменения коэффициента фототензочувствительности пленок при растяжении и сжатии: 1 — $\varepsilon = 0$; 2 — растяжение; 3 — сжатие

Видно, что при растяжении фототок короткого замыкания растет, а при сжатии уменьшается.

Можно ввести понятие спектрального коэффициента K_v тензо-чувствительности пленки по V

$$K_v = \frac{\Delta V(v)}{V^0(v)\epsilon},$$

где $\Delta V = V - V^0$ — изменение напряжения при деформации, V^0 — значение напряжения пленки при отсутствии деформации. Тогда величина K_v , естественно, зависит от длины волны возбуждающего света.

Наибольшее значение K_v обнаруживается в области края поглощения вблизи энергии $h\nu = 1,4$ эВ (см. вставку на рис. 4.), причем это значение несколько отличается для деформации растяжения и сжатия при $\epsilon = \pm 2 \times 10^{-3}$ отн. ед. Такая асимметрия наблюдается также и для K при освещении пленок естественном светом (рис. 1), т. е. для величины

$$K = \int_0^{\infty} K_v(v) dv,$$

что, по-видимому, свойственно для всех фоточувствительных пленок, причем она имеет обратный знак у обычных фоточувствительных пленочных элементов. Экспериментальный спектр K_v имеет максимум в области края собственного поглощения вблизи энергии фотона $h\nu = 1,3$ эВ при деформации растяжения $\epsilon = \pm 2 \cdot 10^{-3}$ отн. ед. ($K_v \approx 800$) и $h\nu = 1,37$ эВ при сжатии $\epsilon = -2 \cdot 10^{-3}$ отн. ед. ($K_v \approx 300$). Высокая фото-тензочувствительность пленок CdTe:Ag, по-видимому, обусловлена обратимой миграцией ионов Ag^+ и вакансий кадмия (V_{Cd}^-, V_{Cd}^{--}) в области потенциальных барьеров, так как атомы Ag, находясь в области потенциальных барьеров, образуют глубокие уровни оптической энергии активации $E_{\text{опт}} = 1,15$ эВ, участвующих в генерации примесной фото-ЭДС [4]. Глубокий уровень энергии активации $E_{\text{опт}} = 1,30$ эВ, определяемый вакансиями кадмия [4], также участвует в генерации фото-ЭДС и является доминирующим.

Деформация растяжения увеличивает не только высоты микропотенциальных барьеров, но и их асимметрию на границах кристаллитов, и тем самым, благоприятствует образованию фото-ЭДС. Максимум спектра K_v в окрестности энергии активации Ag, Cu лишний раз подтверждает то, что активные

примесные центры Ag преимущественно находятся в барьерных областях кристаллических зерен. При деформации сжатия они частично уходят в глубь кристаллита, что приводит к уменьшению высоты барьеров и частично снятию их асимметрий. Изменение высоты барьера от деформации зависит от изменения спектра энергии носителей заряда.

Таким образом, здесь отмечены наиболее существенные моменты, характерные для проводимости неоднородных пленок, изменения их проводимости при деформации. Полученные результаты могут применяться в различных конкретных случаях исследования фотоэлектрических явлений в неоднородных полупроводниковых пленках, в частности, могут применяться при создании фотоприемников ИК излучения и фототензодатчиков в спектральном диапазоне (1,0–2,5) мкм.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Подводя итоги по результатам настоящей работы можно сделать следующие выводы.

1. На ВАХ и ЛАХ при одноосной деформации растяжения в фоточувствительных пленках CdTe, легированных Ag, Cu, наблюдается увеличение темнового сопротивления и напряжения фотосигнала. Это объясняется изменением высоты потенциальных барьеров на границах кристаллитов за счет изменения поверхностных состояний.

2. Разориентация кристаллитов, зависящая от условий напыления слоев CdTe: Ag, Cu, существенно влияет на природу потенциального барьера структуры. При этом изменение свойств пленок не только в глубине, но и на поверхности слоя зависит от скорости наращивания на разных подложках.

3. Основываясь на экспериментальных данных можно сказать, что при деформации растяжения увеличивается высота микропотенциальных барьеров, которые стимулируют образование высокой фото- и тензочувствительности в тонких пленках CdTe.

4. Эти результаты показывают, что активированные тонкие пленки CdTe могут быть использованы как фотоприемники ИК излучения и фототензодатчики в широком спектральном диапазоне (1,0–2,5) мкм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Отажонов С. М. // Физическая инженерия поверхности. — 2004. — Т. 2, № 1–2. — С. 28–31.
2. Отажонов С. М. Усмонов Я. Устройство для деформирования образцов при освещении монохроматическим светом // Патент IDP РУз 2000450. — 2002. — 5 с.
3. Каримов М., Султонов Ш. Д. // ФерПИ научно-технический журнал. — 2004. — Т. 2. — С. 20–23.
4. Боброва Е. А., Клевков Ю. В., Медведев С. А., Плотников А. Ф. Исследование глубоких электронных состояний в текстурированных поликристаллах *p*-CdTe стехиометрического состава методом DLTS // ФТП. — 2002. — Т. 36, вып. 12. — С. 1426–1431.

LITERATURA

1. Otazhonov S. M. // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2004. — Vol. 2, No. 1–2. — P. 28–31.
2. Otazhonov S. M. Usmonov Ya. Ustrojstvo dlya deformirovaniya obrazcov pri osveschenii monohromaticheskim svetom // Patent IDP RUz 2000450. — 2002. — 5 p.
3. Karimov M., Sultonov Sh. D. // FerPI nauchno-tehnicheskij zhurnal. — 2004. — Vol. 2. — P. 20–23.
4. Bobrova E. A., Klevkov Yu. V., Medvedev S. A., Plotnikov A. F. Issledovanie glubokih elektronnyh sostoyanij v teksturirovannyh polikristallah *p*-CdTe stehiometricheskogo sostava metodom DLTS // FTP. — 2002. — Vol. 36, vyp. 12. — P. 1426–1431.

**МОДИФІКАЦІЯ ВЛАСТИВОСТЕЙ
КЛАТРАТО/КАВІТАНДНИХ КОМПЛЕКСІВ
InSe<CS(NH₂)₂> ТА GaSe<CS(NH₂)₂>
ПРИ ЇХ СИНТЕЗІ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ**

Ф. О. Іващишин, О. В. Балабан, І. І. Григорчак
*Національний університет «Львівська політехніка»,
Львів, Україна,*

Надійшла до редакції 03.02.2016

У роботі запропоновано новий технологічний підхід до синтезу мультипошарових наноструктур, який дає можливість підсилення їх сенсорних властивостей та застосування для високоефективного неелектрохімічного акумулювання електричної енергії. Показано, що синтез наноструктури InSe<CS(NH₂)₂> в постійному магнітному полі призводить до зміни магніторезистивного ефекту з від'ємного на додатній. Для наноструктури GaSe<CS(NH₂)₂>, синтезованої в постійному магнітному полі, зростає індуктивний відгук та діелектрична проникність більше, ніж на два порядки, також зареєстровано колосальний магнітоємнісний ефект. Синтез наноструктури GaSe<CS(NH₂)₂> у постійному магнітному полі забезпечує поєднання значення тангенса кута електричних втрат (меншого від одиниці) у інфранизькочастотному діапазоні з надвисоким значенням діелектричної проникності. Це є перспективним для накопичення електричної енергії на квантовому рівні.

Ключові слова: GaSe, InSe, CS(NH₂)₂, інтеркаляція, клатрат, кавітанд, імпедансна спектроскопія, магнітоємнісний ефект, квантовий акумулятор.

**МОДИФИКАЦИЯ СВОЙСТВ
КЛАТРАТО/КАВИТАНДНЫХ КОМПЛЕКСОВ
InSe<CS(NH₂)₂> И GaSe<CS(NH₂)₂>
ПРИ ИХ СИНТЕЗЕ В МАГНИТНОМ ПОЛЕ**

Ф. О. Иващишин, О. В. Балабан, И. И. Григорчак

В работе предложен новый технологический подход к синтезу многослойных наноструктур, который дает возможность усиления их сенсорных свойств и применения для высокоэффективного неэлектрохимического аккумуляирования электрической энергии. Показано, что синтез наноструктуры InSe<CS(NH₂)₂> в постоянном магнитном поле приводит к изменению магниторезистивного эффекта с отрицательного на положительный. Для наноструктуры GaSe<CS(NH₂)₂>, синтезированной в постоянном магнитном поле, растет индуктивный отклик и диэлектрическая проницаемость больше, чем на два порядка, также зарегистрирован колоссальный магнитоёмкостный эффект. Синтез наноструктуры GaSe<CS(NH₂)₂> в постоянном магнитном поле обеспечивает сочетание меньшего единицы значения тангенса угла электрических потерь в инфранизкочастотном диапазоне со сверхвысоким значением диэлектрической проницаемости, является перспективным для накопления электрической энергии на квантовом уровне.

Ключевые слова: GaSe, InSe, CS(NH₂)₂, интеркаляция, клатрат, кавитанд, импедансная спектроскопия, магнитноёмкостный эффект, квантовый аккумулятор.

**PROPERTIES MODIFICATION
OF CLATHRATE/KAVITAND SYSTEMS
InSe<CS(NH₂)₂> AND GaSe<CS(NH₂)₂>
AT THEIR SYNTHESIS IN MAGNETIC FIELD**

F. O. Ivashchyn, O. V. Balaban, I. I. Grygorchak

In this paper, new technological approach to the synthesis of multi layered nanostructures was proposed. It increased sensory properties of these nanostructures and used for highly efficient nonelectrochemical accumulation of electrical energy. It was shown, that the synthesis of InSe<CS(NH₂)₂> nanostructures in the constant magnetic field led to changes in magnetoresistive

effect from negative to positive. For nanostructure $\text{GaSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$, synthesized in a constant magnetic field, the inductive response and dielectric permittivity increased by more than two orders of magnitude. Also for this nanostructure huge magnetic capacitive effect was registered. Synthesis of $\text{GaSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$ nanostructure in constant magnetic field provided the combination (in the infra low frequency range) of loss tangent value (less than 1) with ultrahigh dielectric constant. This combination was promising for the accumulation of electrical energy on the quantum level.

Keywords: GaSe, InSe, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, intercalation, clathrate, kavitand, impedance spectroscopy, magnetic capacitive effect, quantum battery.

ВСТУП

Уже більш як десятиліття підвищену увагу приковує формування наногібридизованих неорганічно/органічних композитів як спосіб отримання структур з широким спектром нових, невідомих досі властивостей [1, 2]. Проте успіхи, досягнуті на шляху їх практичного застосування, ще не можна вважати вражаючими, адже поки що накопичений лише незначний досвід і зроблені тільки перші кроки [3, 4, 5]. Видається, що подальшого прогресу в комплексному дослідженні таких наногібридів, спрямованому на розширення сфер їх практичного застосування, можна досягнути застосуванням в якості гостьового контенту супрамолекулярних об'єктів, з якими часто пов'язують реалізацію унікальних фізико-хімічних властивостей, які часто є парадоксальними [6, 7]. У них рецептор («господар») містить молекулярні центри налаштовані на селективне зв'язування певного визначеного субстрата («гостя») за так званим принципом «замок-ключ». Власне один з їх різновидностей вирізнув новий принцип організації речовини – клатратний. Очевидно, що такий підхід відкриває можливість формування супрамолекулярних ансамблів ієрархічної архітектури субгосподар<господар<гість>>. Очікується, що останні зможуть зробити вагомий внесок в розвиток наноінженерії.

Так, нами в роботах [8, 9] в якості гостьових кавітантів були використані відповідно 18-краун-ефір-6 та тіосечовина (тіокарбамід- $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$). Наприклад, останній може діяти як проміжний господар завдяки сильним міжмолекулярним водневим зв'язкам між кислотними протонами NH_2 -груп і атомами кисню або сірки сусідніх молекул. В результаті утворюється хірально спіральна порожниста трубка з молекул сечовини з мінімальним ван-дер-ваальсовим діаметром 5,5–5,8 Å, в яку може ввійти гість з відповідним

поперечним перерізом. В результаті було доведено, що синтезовані клатрато/кавітантні ансамблі першого типу перспективні для розвитку супрамолекулярної фотоелектроніки, а другого – для підвищення ефективності Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення.

На жаль, сьогодні поза увагою залишилася ще одна можливість підвищення варіабельності потрібних властивостей отримуваних неорганічно/органічних наногібридів. Це — їхній синтез у зовнішніх фізичних полях, наприклад, магнітному. Оскільки інформація щодо такого напрямку досліджень взагалі відсутня, то метою даної роботи якраз і є заповнення в певній мірі зазначеної прогалини в цій галузі знань.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В експериментах матеріалами — «субгосподарями» служили шаруваті напівпровідники селенід галію (GaSe) та селенід індію (InSe). Вирощені методом Бріджмена-Стокбаргера монокристали володіли яскраво вираженою шаруватою структурою та p- і n-типом провідності, відповідно. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 eV для першого виду монокристалів та 1,22 eV — для другого. Відомо [10], що вони характеризуються наявністю так званих «гостьових» позицій (областей дій слабких ван-дер-ваальсових сил), орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі C. Впровадження в означені внутрішньокристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [11].

В якості гостьового кавітанту застосовувалася тіосечовина. Оскільки вона безпосередньо ні в InSe, ні в GaSe не впроваджується, то для формування наноструктур $\text{InSe}(\text{GaSe})<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$ була застосована тристадійна схема кристалоінженерії, детально описана в [12]. Розширення ґратки

уздовж кристалографічної осі *C* становило двократне значення. З метою дослідження впливу постійного магнітного поля, прикладеного в процесі формування наногібридів, на струмопроходження та поляризаційні властивості частина структур формувалася у постійному магнітному полі (МП), напруженістю 2,75 кОе і напрямленому перпендикулярно до нанопрошарків.

Дослідження кінетичних і поляризаційних властивостей синтезованих наноструктур проводили методом імпедансної спектроскопії в частотному діапазоні 10^{-3} – 10^6 Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Комп'ютерна параметрична ідентифікація отриманих імпедансних залежностей проводилася в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Вимірювання проводилися за нормальних умов (НУ) та в постійному МП напруженістю 2,75 кОе. Постійне магнітне поле при вимірюваннях було колінеарним (перпендикулярним до нанопрошарків) зі струмом, щоб можна було абстрагуватися від сили Лоренца.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведені частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу ($\text{Re}Z(\omega)$) до (1–2) і після впровадження тіосечовини за НУ (3–4) та в МП (5–6) у двократно розширений InSe. Насамперед видно, що інтеркаляція тіосечовини призводить до зростання $\text{Re}Z(\omega)$ за обох умов синтезу. При цьому вплив магнітного поля, накладеного в процесі формування наногібриду, за величиною хоч і є слабким, проте, з точки зору частотної дисперсії дійсної складової комплексного імпедансу, є істотним — проявляються осциляції в частотному інтервалі 1–350 Гц (вставка на рис. 1). Причину таких осциляцій мабуть можна було б пов'язати з модифікацією домішкового спектру за рахунок залишкового «квантового підсилення» гостьовим контентом зеєманівського розщеплення. Зникнення цих осциляцій при вимірюванні у МП (крива 6 на рис. 1) свідчить про трансформацію у магнітному полі смугастого спектру у квазінеперервний за рахунок

того ж зеєманівського розщеплення. Те, що власне цей механізм є відповідальним за спостережувані ефекти можна бачити з рис. 1, на якому добре видно перехід від від'ємного магнітоопору для наноструктури, синтезованої за НУ, до додатнього — у разі синтезу в МП. Це означає, що накладання МП в процесі синтезу забезпечує інверсію асиметрії густини станів над і під рівнем Фермі.

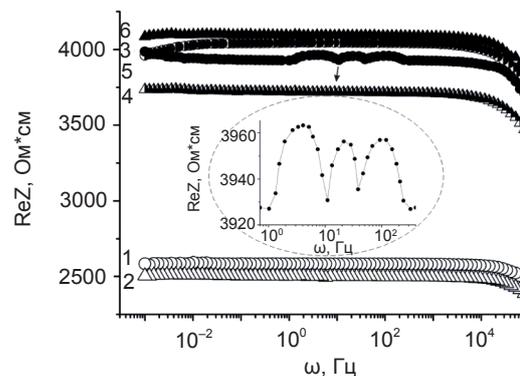


Рис. 1. Частотні залежності дійсної складової питомого комплексного імпедансу InSe до (1–2) і після впровадження тіосечовини за НУ (3–4) та в МП (5–6). Вимірювання проводилося за НУ (1, 3, 5) та у МП (2, 4, 6)

Постійне магнітне поле, накладене в процесі синтезу змінює і поляризаційні процеси. Підтвердження цього можна бачити на рис. 2. Видно, що низькочастотні вітки годографів імпедансу мають протилежний частотний генезис (вставка до рис. 2). Якщо для

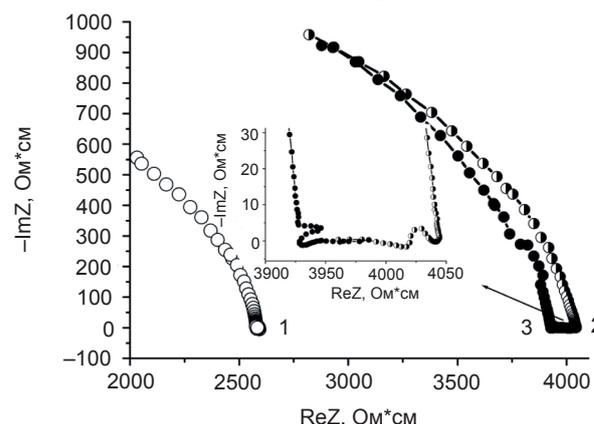


Рис. 2. Діаграми Найквіста двократно розширеного InSe (1) та InSe<CS(NH₂)₂>, синтезованого за НУ (2) та в МП (3)

наноструктури, синтезованої за НУ, можна запропонувати еквівалентну електричну схему (рис. 3а), що містить квантову ємність Лурі [13] дискретизованих станів у напрямку, перпендикулярному до нанопрошарків,

то у випадку синтезу в МП вона описується схемою (рис. 3б), в якій елемент ВСР [14] відображає струмопроходження в просторово-обмеженій області з комплексною електропровідністю, а СРЕ з малим показником фазового відхилення ($n \leq 0,1$) в даному разі моделює фракталізований бар'єрний потенціал. Зазначимо, що незавершеність дуг годографу імпедансу у високочастотній області пов'язана лише з тим, що використований імпедансний комплекс обмежений скануванням частотного діапазону до 1 МГц.

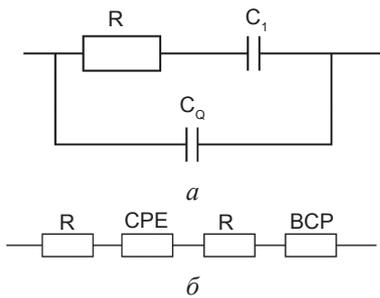


Рис. 3. Еквівалентні електричні схеми для годографів імпедансу синтезованих наноструктур

Впровадження тіосечовини в еквідистантно розширену матрицю *p*-типу GaSe за НУ веде до зменшення дійсної складової питомого комплексного імпедансу майже на порядок (рис. 4), засвідчуючи акцептор-

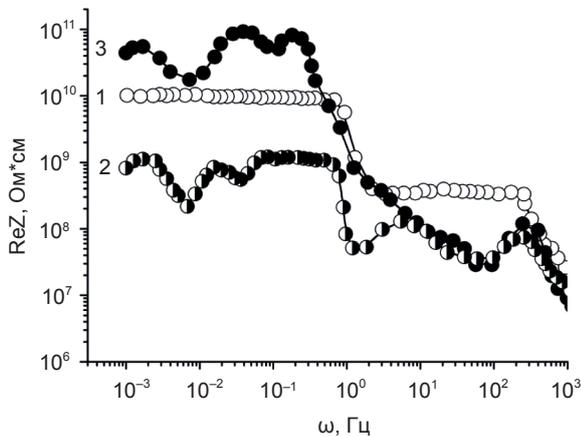


Рис. 4. Частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу GaSe до (1) і після впровадження тіосечовини за НУ (2) та в МП (3). Вимірювання проводилося за НУ

ні властивості гостьового контенту. Синтез у МП навпаки — викликає ріст $\text{Re}Z$. Однак, за обох умов синтезу бачимо сильно немонотонну частотну дисперсію низькочастотної вітки $\text{Re}Z$, що вказує на появу індуктивного відгуку наноструктури, зумовленого,

захопленням і утримуванням інжектів носіїв пастковими центрами упродовж часу співмірного з півперіодом вимірювального сигналу [15, 16]. Це добре видно з діаграм Найквіста — відображення залежності $\text{Im}(Z) = f(\text{Re}Z)$ у площині комплексного імпедансу: відповідні вітки переходять у IV індуктивний квадрант (рис. 5).

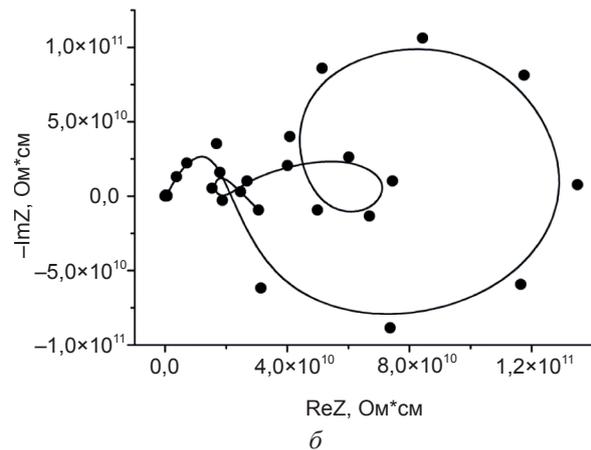
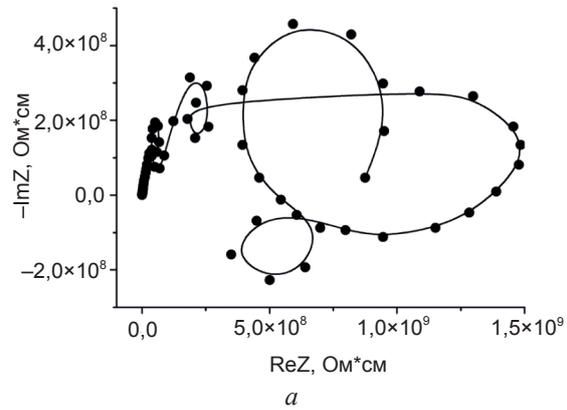


Рис. 5. Діаграми Найквіста наноструктури $\text{GaSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$ сформованої за НУ (а) та в МП (б). Вимірювання проводилося за НУ

Для синтезованої структури $\text{GaSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$ за НУ спостерігається гігантський додатний магніторезистивний ефект: $\text{Re}Z$ зростає практично у 5 разів в широкому інфранизькочастотному діапазоні (10^{-3} –1 Гц). Магнітне поле, накладене при синтезі практично нівелює зміну $\text{Re}Z$ під час вимірювання у МП.

Володіючи низькою електронною провідністю (зумовленою власними дефектами) наногібриди $\text{GaSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$ можуть виявитися цікавими, для Діелектроніки. Оскільки для неї важливим параметром є, зокрема, добротність структур, то розглядатимемо, найперше умови, при яких тангенс кута

електричних втрат ($\text{tg}\delta$) є меншим від одиниці. Як видно з рис. 6а, це область 10^2 – 10^6 Гц для наногібриду $\text{GaSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$, синтезованого за НУ, та 10^{-3} – 10^{-1} Гц — синтезованого в МП. Загалом, інтеркаляція тіосечовини за НУ забезпечує менше значення $\text{tg}\delta$, порівняно з вихідною матрицею тільки у частотному інтервалі $3 \cdot 10^4$ – 10^6 Гц. Натомість синтез у МП розширює низькочастотну межу зазначеного зменшення $\text{tg}\delta$ практично до 10^2 Гц (рис. 6а). Під час вимірювань у МП тангенс кута електричних втрат зменшується як для структури, синтезованої у магнітному полі, так і за нормальних умов.

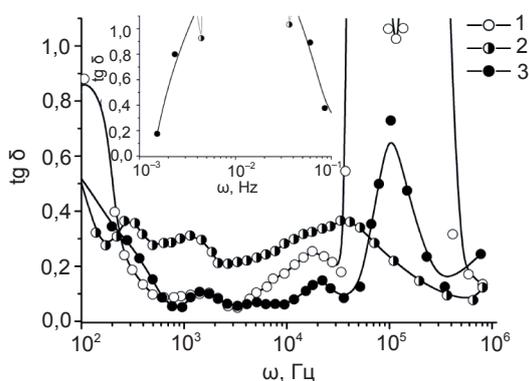


Рис. 6а. Частотні залежності $\text{tg}\delta$ у GaSe до (1) та після впровадження $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ за НУ (2), у МП (3). Вимірювання проводилося за НУ. На вставці — інфранизькочастотна область

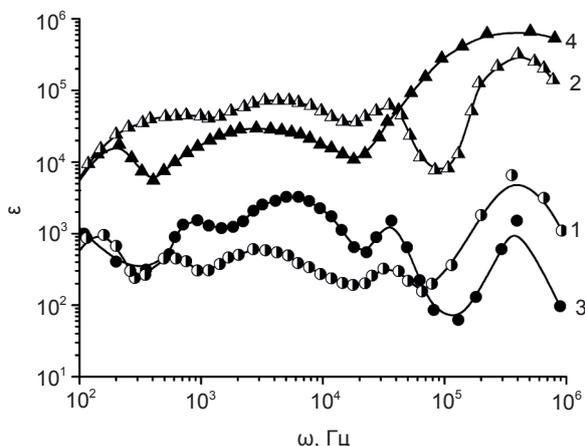


Рис. 6б. Частотні залежності дійсної складової ϵ GaSe після впровадження $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ за НУ (1, 2) та в МП (3, 4). Вимірювання проводилося за НУ (1, 3) і у МП (2, 4)

Діелектрична проникність (ϵ) в частотному інтервалі 10^2 – 10^5 Гц практично не змінюється після впровадження тіосечовини за НУ у двократно розширений GaSe . Проте при синтезі $\text{GaSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$ в МП вона росте у частотному інтервалі $3 \cdot 10^3$ – 10^6 Гц

(рис. 6б). В залежності від значення частоти її ріст може складати два порядки.

Як видно з рис. 6б для синтезованих структур виявлено колосальний магнітоємнісний ефект: у магнітному полі діелектрична проникність сильно зростає. При цьому, величина зазначеного росту залежить від умов синтезу. Так синтез за НУ забезпечує ріст ϵ практично у 100 разів в частотному інтервалі 10^2 – $4 \cdot 10^4$ Гц, що перевищує відповідний ріст для наноструктур, синтезованих у МП. Натомість, останні умови синтезу забезпечують сильний ріст ϵ у високочастотному діапазоні $4 \cdot 10^4$ – 10^6 Гц.

З наведених частотних залежностей діелектричної проникності видно частотні інтервали її аномальної частотної дисперсії — ріст ϵ зі збільшенням частоти. Її природа має електронне походження і, найімовірніше, пов'язана з додатковою поляризацією, що виникає при перескоках носіїв по локалізованих станах під рівнем Фермі.

З вище наведених результатів впливають два важливі напрямки практичного застосування синтезованих клатрато/кавітандних структур:

- поєднання колосальних значень ϵ з низькими значеннями $\text{tg}\delta$ у високочастотній області забезпечує використання досліджуваних наноструктур в якості високочастотних конденсаторних структур з надвеликою ємністю для радіочастотного діапазону;
- сильне зменшення $\text{tg}\delta$ та ріст ϵ з даного частотного діапазону при накладанні магнітного поля відкриває широкі перспективи використання як високочутливих ємнісних сенсорів магнітного поля та магнетоварікапів.

При цьому в більшості випадків технічного застосування, власне накладання МП в процесі синтезу забезпечує покращені функціональні можливості. І не тільки. Особливо варто звернути увагу на той факт, що синтез наногібриду $\text{GaSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$ саме у МП забезпечує поєднання у інфранизькочастотному діапазоні (10^{-3} – 10^{-1} Гц) значення $\text{tg}\delta$ меншого від одиниці із надвисоким значенням діелектричної проникності (10^5 – 10^4), що дозволяє надвисокоємне накопичення енергії на квантовому рівні, придатне для

створення квантових акумуляторів — нової альтернативи хімічним джерелам струму. Поки можна тільки допустити, що природа цього ефекту пов'язана з накопиченням зарядів на межах фаз «субгосподаря» і «господаря» при умові спряження інтерференційної блокади резонансного електронного тунелювання з великим радіусом екранування Тома-са-Фермі підбар'єрних носіїв.

ВИСНОВКИ

1. Синтез наноструктури $\text{InSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$ у постійному магнітному полі призводить до зміни магніторезистивного ефекту з від'ємного на додатній та кардинально змінює природу поляризаційних властивостей, про що свідчить протилежний частотний генезис низькочастотних віток діаграм Найквіста.
2. Для наноструктури $\text{GaSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$, синтезованої за нормальних умов, спостерігається явище «від'ємної ємності» та колосальний магнітоємнісний ефект, які суттєво зростають, якщо її синтезувати у постійному магнітному полі.
3. Мультипошарові наногібриди $\text{GaSe}<\text{CS}(\text{NH}_2)_2>$ є високодобротними у радіочастотному діапазоні. У інфранизькочастотній області поєднання меншого від одиниці значення $\text{tg}\delta$ з надвисоким значенням ϵ досягається тільки в результаті накладання при їх синтезі постійного магнітного поля перпендикулярно до нанопрошарків. Останнє призводить до надвисокоємного накопичення електричної енергії на квантовому рівні.

ЛІТЕРАТУРА

1. Choy J. H. Intercalative route to heterostructured nanohybrids / J. H. Choy, S. J. Kwon, G. S. Park // *Science*. — 1998. — Vol. 280. — P. 1589–1592.
2. Choy J. H. Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide / J. H. Choy, S. Y. Kwak, J. S. Park, Y. J. Jeong, J. Portier // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. — Vol. 121. — P. 1399–1400.
3. Grygorchak I. I. High frequency capacitor nanostructure formation by intercalation / I. I. Grygorchak, B. O. Seredyuk, K. D. Tovstyuk, B. P. Bakhmatyuk // *New Trends in*

Intercalation Compounds for Energy Storage. — Paris: Kluwer acad. publ. — 2002. — P. 543–545.

4. Voitovych S. A. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: preparation, properties and application / S. A. Voitovych, I. I. Grygorchak, O. I. Aksimentyeva // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 2008. — Vol. 497. — P. 55–64.
5. Choy J. H. Intercalative route to heterostructured nanohybrids / J. H. Choy, S. M. Peak, J. M. Oh, E. S. Jang // *Curr. Appl. Phys.* — 2002. — Vol. 2(6). — P. 489–495.
6. Стив, Дж. В. Супрамолекулярная химия / Дж. В. Стив, Дж. Л. Этвуд. — М.: Академкнига, 2007. — 480 с.
7. Elhabiri M. Supramolecular edifices and switches based on metal / M. Elhabiri, A-M. Albrecht-Gary // *Coord. Chem. Rev.* — 2008. — Vol. 252(10–11). — P. 1079–1092.
8. Біщанюк Т. М. Термодинамічні і кінетичні особливості Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення у супрамолекулярних ансамблях ієрархічної архітектури на базі МСМ-41 і розширеного графіту з карбамідним кавітандом / Т. М. Біщанюк, Р. Я. Швець, І. І. Григорчак, С. І. Будзуляк, Л. С. Яблонь, І. А. Климишин // *ФХТТ*. — 2013. — Т. 14, № 1. — С. 190–196.
9. Григорчак, І. І. Інтеркалатні наноструктури з ієрархічною супрамолекулярною архітектурою: отримання, властивості, застосування / І. І. Григорчак, Ф. О. Іващишин, О. І. Григорчак, Д. В. Матулка // *Фізична інженерія поверхні*. — 2010. — Т. 8, № 4. — С. 284–292.
10. Kuhn, A. Crystal structure and interatomic distance in GaSe / A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier // *Phys. Status Sol.* — 1975. — Vol. A31. — P. 469–475.
11. Grygorchak, I. I. Intercalation: achievements, problems, outlook (Review) / I. I. Grygorchak // *PCSS*. — 2001. — Vol. 2, No. 1. — P. 7–57.
12. Иващишин Ф. О. Интеркалатные гетероструктурированные наногибриды конфигурации полупроводник-нематик: формирование, свойства, применение / Ф. О. Иващишин, И. И. Григорчак // *ФТТ*. — 2010. — Т. 52, № 10. — С. 1891–1986.
13. Luryi S. Quantum capacitance devices // *Appl. Phys. Lett.* — 1988. — Vol. 52(6). — P. 501–503.

14. Стойнов З. Б. Электрохимический импеданс / З. Б. Стойнов, Б. М. Графов, Б. Савова-Стойнова, В. В. Елкин. — М.: Наука, 1991. — 336 с.
15. Bishchaniuk T. M. Electronic processes and energy storage in inorganic/organic nano-hybrids / T. M. Bishchaniuk, O. V. Balaban, R. Ya. Shvets, I. I. Grygorchak, A. V. Fechan, B. A. Lukiyanets, F. O. Ivashchyshyn // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 2014. — Vol. 589, No. 3. — P. 132–140.
16. Grygorchak I. I. New materials for «quantum» storage of electric power / I. I. Grygorchak, B. A. Lukiyanets, O. V. Balaban, T. M. Bishchaniuk, R. Ya. Shvets // *Mat. Sci. Semicon. Proc.* — 2014. — Vol. 26. — P. 690–694.
8. Bischanyuk T. M. Termodinamichni i kinetichni osoblivosti Li⁺-interkalyacijnogo strumovtvorennja u supramolekulyarnih ansamblyah ierarhichnoї arhitekturi na bazi MSM-41 i rozshirenogo grafitu z karbamidnim kavitandom / T. M. Bischanyuk, R. Ya. Shvec', I. I. Grigorchak, S. I. Budzulyak, L. S. Yablon', I. A. Klimishin // *FHTT.* — 2013. — Vol. 14, No. 1. — P. 190–196.
9. Grigorchak, I. I. Interkalatni nanostrukturi z ierarhichnoju supramolekulyarnoyu arhitekturoju: otrimannya, vlastivosti, zastosuvannya / I. I. Grigorchak, F. O. Ivaschishin, O. I. Grigorchak, D. V. Matulka // *Fizichna inzheneriya poverhni.* — 2010. — Vol. 8, No. 4. — P. 284–292.

LITERATURA

1. Choy J. H. Intercalative route to heterostructured nanohybrids / J. H. Choy, S. J. Kwon, G. S. Park // *Science.* — 1998. — Vol. 280. — P. 1589–1592.
2. Choy J. H. Intercalative nanohybrids of nucleoside monophosphates and DNA in layered metal hydroxide / J. H. Choy, S. Y. Kwak, J. S. Park, Y. J. Jeong, J. Portier // *J. Am. Chem. Soc.* — 1999. — Vol. 121. — P. 1399–1400.
3. Grygorchak I. I. High frequency capacitor nanostructure formation by intercalation / I. I. Grygorchak, B. O. Seredyuk, K. D. Tovstyuk, B. P. Bakhmatyuk // *New Trends in Intercalation Compounds for Energy Storage.* — Paris: Kluwer acad. publ. — 2002. — P. 543–545.
4. Voitovych S. A. Lateral semiconductive and polymer conductive nanolayered structures: preparation, properties and application / S. A. Voitovych, I. I. Grygorchak, O. I. Aksimentyeva // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 2008. — Vol. 497. — P. 55–64.
5. Choy J.H. Intercalative route to heterostructured nanohybrids / J. H. Choy, S. M. Peak, J. M. Oh, E. S. Jang // *Curr. Appl. Phys.* — 2002. — Vol. 2(6). — P. 489–495.
6. Stid, Dzh. V. Supramolekulyarnaya himiya / Dzh. V. Stid, Dzh. L. Etvud. — М.: Akademkniga, 2007. — 480 p.
7. Elhabiri M. Supramolecular edifices and switches based on metal / M. Elhabiri, A-M. Albrecht-Gary // *Coord. Chem. Rev.* — 2008. — Vol. 252(10–11). — P. 1079–1092.
10. Kuhn, A. Crystal structure and interatomic distance in GaSe / A. Kuhn, A. Chevy, R. Chevalier // *Phys. Status Sol.* — 1975. — Vol. A31. — P. 469–475.
11. Grygorchak, I. I. Intercalation: achievements, problems, outlook (Review) / I. I. Grygorchak // *PCSS.* — 2001. — Vol. 2, No. 1. — P. 7–57.
12. Ivaschishin F. O. Interkalatnye geterostrukturirovannye nanogibridy konfiguracii poluprovodnik-nematik: formirovanie, svojstva, primenenie / F. O. Ivaschishin, I. I. Grigorchak // *FTT.* — 2010. — Vol. 52, No. 10. — P. 1891–1986.
13. Luryi S. Quantum capacitance devices // *Appl. Phys. Lett.* — 1988. — Vol. 52(6). — P. 501–503.
14. Stojnov Z. B. Elektrohimicheskij impedans / Z. B. Stojnov, B. M. Grafov B. Savova-Stojnova V. V. Elkin. — М.: Nauka, 1991. — 336 p.
15. Bishchaniuk T. M. Electronic processes and energy storage in inorganic/organic nano-hybrids / T. M. Bishchaniuk, O. V. Balaban, R. Ya. Shvets, I. I. Grygorchak, A. V. Fechan, B. A. Lukiyanets, F. O. Ivashchyshyn // *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* — 2014. — Vol. 589, No. 3. — P. 132–140.
16. Grygorchak I. I. New materials for «quantum» storage of electric power / I. I. Grygorchak, B. A. Lukiyanets, O. V. Balaban, T. M. Bishchaniuk, R. Ya. Shvets // *Mat. Sci. Semicon. Proc.* — 2014. — Vol. 26. — P. 690–694.

МЕТОДЫ ПАЙКИ ИЗДЕЛИЙ В ВАКУУМЕ С ПОМОЩЬЮ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО РАЗРЯДА

В. А. Столбовой

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 13.05.2016

Рассмотрены варианты модернизации вакуумно-дуговой установки типа «БУЛАТ-6» для нагрева и пайки деталей в вакууме. Показаны методики пайки на серебряные припои при нагреве изделий ионами металлов. Использование Cu в качестве материала припоя возможно только при модернизации установки и использовании двухступенчатого разряда. Это позволило припаивать Cr, Mo, Zr, W, Ti и другие тугоплавкие материалы друг с другом без использования флюсов.

Ключевые слова: вакуумно-дуговые установки, двухступенчатый разряд, катоды, тугоплавкие материалы.

МЕТОДИ ПАЯННЯ ВИРОБІВ У ВАКУУМІ ЗА ДОПОМОГОЮ ВАКУУМНО-ДУГОВОГО РОЗРЯДУ

В. О. Столбовий

Розглянуто варіанти модернізації вакуумно-дугової установки типу «БУЛАТ-6» для нагрівання та паяння деталей у вакуумі. Наведені методики паяння на срібні припої при нагріванні виробів іонами металів. Використання Cu як матеріалу припою можливе лише за умови модернізації установки і використання двоступеневого розряду. Це дало можливість припаювати Cr, Mo, Zr, W, Ti та інші тугоплавкі матеріали один з одним без використання флюсів.

Ключові слова: вакуумно-дугові установки, двоступеневий розряд, катоди, тугоплавкі матеріали.

SOLDERING PRODUCTS IN VACUUM USING VACUUM ARC DISCHARGE

V. A. Stolbovoy

The variants of modernization of vacuum-arc installation type «Bulat-6» for heating and soldering parts in a vacuum were considered. Techniques for silver brazing filler metals during heating product with metal ions were listed. Using Cu as the solder material is possible only at modernizing installation and using a two-stage discharge. This allowed to solder Cr, Mo, Zr, W, Ti and other refractory materials with each other without using of flux.

Keywords: vacuum-arc installation, two-stage discharge, cathodes, refractory materials.

ВВЕДЕНИЕ

Вакуумно-дуговой метод широко применяется для нанесения покрытий, обладающих высокими физико-механическими характеристиками [1]. Обычно вакуумно-дуговые установки чаще всего применяются для нанесения износостойких покрытий из нитридов тугоплавких металлов для увеличения срока службы режущих инструментов и деталей машин [1]. Широко применяются вакуумно-дуговые технологии для нанесения защитно-декоративных покрытий.

Плазма, генерируемая вакуумно-дуговым разрядом, кроме нанесения покрытий может

также использоваться для пайки небольших металлических частей [2].

Вакуумная пайка титановых деталей, применяемая в аэрокосмической, автомобильной и другой технике, является дорогим и энергозатратным процессом [3]. В то время как пайка титана широко используется в промышленности, пайка хрома применяется редко из-за его высокой активности и образования стабильных поверхностных оксидов, образование которых начинается уже при температуре 538 °С даже при давлении 10^{-4} Торр (0,013 Па) [4]. Поэтому пайка хромовых деталей требует более

высокого вакуума и малой продолжительности процесса при наиболее возможно низкой температуре.

Наиболее широко применяемыми покрытиями в вакуумно-дуговом методе упрочнения поверхности являются нитриды тугоплавких материалов. Изготовление катодов из многокомпонентных порошковых или литых сплавов, а также тугоплавких (хрома, молибдена, вольфрама, циркония, титана) материалов иногда вызывает сложность или в принципе невозможно. Поэтому при изготовлении катодов из таких материалов применяют вакуумную пайку.

В машиностроении существуют установки, позволяющие производить вакуумную пайку деталей [3, 4]. Это оборудование является весьма дорогостоящим и для большинства участков по нанесению вакуумно-дуговых покрытий, которые располагаются на инструментальных и машиностроительных заводах, его использование нерентабельно.

Поэтому модернизация вакуумно-дугового оборудования для пайки испаряемых материалов (катодов) является актуальной задачей.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Известно, что испаряемые материалы (катоды) требуют интенсивного водяного охлаждения, поэтому для их вакуумного уплотнения применяются резьбовые или байонетные элементы. Наиболее дешевым и универсальным материалом для нанесения износостойких покрытий является титан, который допускает нарезание резьбы для узла вакуумного уплотнения, однако при этом безвозвратные потери катода составляют около 15 мм при общей длине катода порядка 50–70 мм. Другие испаряемые материалы, например как хром, вольфрам значительно дороже или из-за высокой хрупкости или твердости вообще не допускают нарезания резьбы или изготовления байонетного соединения. Кроме того, испаряемый материал может быть пористым (например, графит) или иметь сквозные трещины, сквозь которые может происходить протекание охлаждающей жидкости. На рис. 1 в качестве примера показан катод с трещинами с припаянной резьбовой частью.



Рис. 1. Фотография паяного Сг катода с трещинами

В связи с чем необходимо чтобы катодная система состояла из двух частей: резьбовой и испаряемой, которые можно соединить с помощью припоя. При изготовлении катода на большем торце его основной испаряемой части делается выточка глубиной 1,5–2 мм (рис. 2). Резьбовую часть катода изготавливают из меди, если при пайке используется медно-серебряный припой, например марки ПСР45. Однако на практике чаще всего используют ранее отработанный катод из титана, из которого вытачивают резьбовую часть по диаметру выточки в основной части катода (рис. 2). В последнем случае в качестве припоя используется медная фольга 0,2–0,4 мм.



а



б

Рис. 2. Катод из молибдена (а), катод из графита (б) резьбовая часть из титана и медная фольга в качестве материала припоя

Предварительно припаиваемые поверхности катода и фольга тщательно полируются, затем промываются в щелочной среде в ультразвуковой ванне с последующей промывкой в чистой воде. Окончательная промывка осуществляется нефрасом марки С20/80.

Медная фольга располагается в углублении на основной части катода, сверху устанавливаются резьбовую часть. Для улучшения качества пайки на спаиваемые детали устанавливается грузик обычно из стали, что обеспечивает прижатие деталей.

Для обеспечения более высокого качества пайки медно-серебряным припоем, для их лучшей смачиваемости припоем поверхности основной и резьбовой частей катода предварительно покрывают слоем меди толщиной 2–3 мкм вакуумно-дуговым методом в этой же установке.

На рис. 3. показаны припаянные медно-серебряным припоем многокомпонентные катоды и подготовленная к пайке резьбовая часть катода, изготовленная из титана и покрытая слоем из меди.



Рис. 3. Многокомпонентные катоды, паянные медно-серебряным припоем

Пайка элементов катода осуществлялась в вакуумно-дуговой установке «БУЛАТ-6». Предварительная откачка камеры осуществлялась до $(3-5) \cdot 10^{-5}$ Торр ($(4-6) \cdot 10^{-3}$ Па).

МЕТОДЫ ПАЙКИ

Существует три схемы включения установки при пайке элементов катода в вакуумно-дуговой установке типа «БУЛАТ-6»: пайка при прямом плазменном потоке, пайка в двухступенчатом разряде при отрицательном

потенциале, пайка в двухступенчатом разряде при положительном потенциале.

Пайка элементов катода при прямом плазменном потоке

Предлагаемая схема, позволяет без каких либо изменений в вакуумно-дуговой установке производить пайку.

Благодаря процессам взаимодействия ионов с поверхностью детали происходит нагрев подложки вследствие высокой степени ионизации плазмы и высокого отрицательного потенциала, приложенного к детали. Энергия ионов является основным фактором, влияющим на скорость (интенсивность) нагрева.

Энергия ионов, бомбардирующих нагреваемую деталь, состоит из их начальной энергии и энергии, приобретённой на длине дебаевского радиуса у поверхности детали при приложении к ней отрицательного потенциала [1].

$$E_i = E_0 + eZU_n, \quad (1)$$

где E_i — энергия иона; E_0 — начальная энергия; Z — кратность заряда иона; U_n — потенциал детали.

На рис. 4. представлена схема вакуумно-дуговой установки «БУЛАТ-6» используемая для пайки деталей на прямом плазменном потоке. Она включает в себя: вакуумную камеру 1; три источника питания испарителей 2; три катодных узла 3; источник высоковольтного напряжения 4; припаиваемые детали 5; подложкодержатель (поворотное устройство) 6.

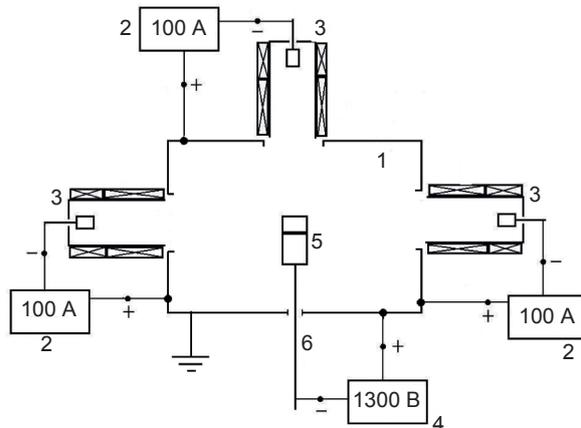


Рис. 4. Схема вакуумно-дуговой установки для пайки деталей на прямом пучке: 1 — вакуумная камера; 2 — источники питания испарителей; 3 — катодные узлы; 4 — источник высоковольтного напряжения; 5 — припаиваемые детали; 6 — подложкодержатель (поворотное устройство)

При включении испарителя возникают потоки металлической плазмы, направленные в сторону детали, расположенной в центре вакуумной камеры на вращающемся подложкодержателе. Испаряемый материал титан, осаждающийся на стенках камеры, способствует улучшению вакуумных условий. При подаче на детали отрицательного потенциала 110–1300 В, происходит интенсивный их нагрев. [1, 2]. При этом скорость нагрева и максимальная температура зависит от количества источников дуги и их расстояния до спаиваемых деталей. При включении трех источников дуги при 100 А в каждом интенсивность разогрева деталей увеличивается [2]. Время до расплава ПСР-45 достигает 20–30 минут в зависимости от массы припаиваемых деталей.

Пайка в двухступенчатом разряде при отрицательном потенциале

Двухступенчатый вакуумно-дуговой разряд (ДВДР) представляет собой разряд, в котором положительный столб дуги разделён на две ступени, первая из которых представляет собой вакуумную дугу с холодным катодом, а вторая ступень — положительный столб дугового разряда в плазме рабочего газа низкого давления [1]. Нагреваемое изделие находится в области газовой плазмы.

На рис. 5 показана схема модернизации установки для формирования ДВДР. На выходе испарителя 3 установлен экран в виде системы дисков (или жалюзи) 8, пропускающие частицы рабочего газа (азота или аргона) и электроны, и задерживающие испаренные частицы катода. Испаренные с поверхности катода 3 частицы металла не могут проникнуть в рабочий объем вакуумной камеры 1, а осаждаются на поверхности объема 8. При этом корпус противоположно расположенного испарителя 7 электрически изолирован от корпуса камеры и к нему подключен положительный полюс блока питания дуги 2. На детали 5 от высоковольтного источника 4 подается отрицательный потенциал около 1300 В.

При достижении давления $(2-3) \times 10^{-5}$ мм рт. ст. в вакуумную камеру 1 напускают азот (или аргон) до давления около $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст., включают дуговые

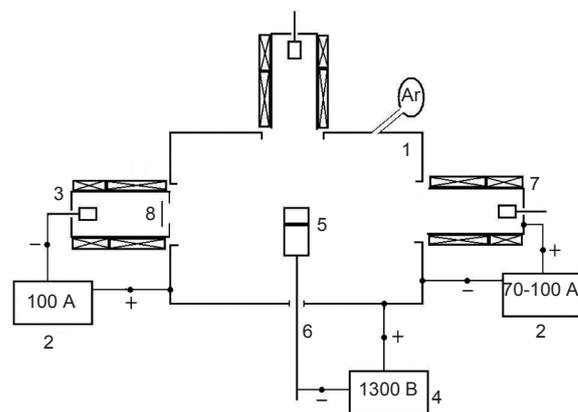


Рис. 5. Схема вакуумно-дуговой установки для пайки деталей с помощью двухступенчатого разряда: 1 — вакуумная камера (область с газовой плазмой); 2 — источники питания испарителей; 3 — катодный узел; 4 — источник высоковольтного напряжения; 5 — припаиваемые детали; 6 — подложкодержатель (поворотное устройство); 7 — катодный узел используемый в качестве анода (для плазмы); 8 — экран (жалюзи)

источники 2, и высоковольтный источник 4. Для равномерной прогреваемости включается поворотное устройство 6 и осуществляется вращение деталей 5.

В объеме вакуумной камеры 1 возникает газовый дуговой разряд, ионы рабочего газа бомбардируют и нагревают припаиваемые детали.

Время нагрева до расплава также зависит от массы и объема припаиваемых деталей. Время расплава припоя ПСР-45 составляет 20–25 мин. рис. 6.

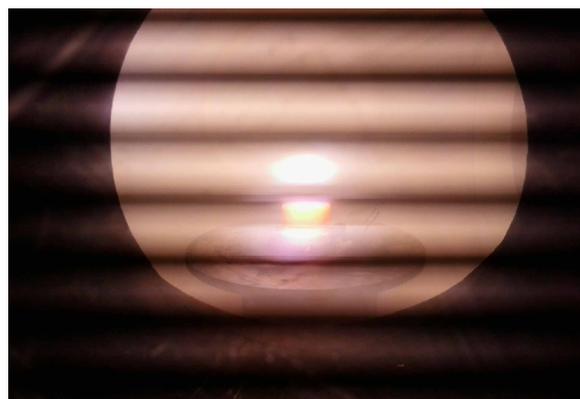


Рис. 6. Фотография спаиваемых деталей в момент расплава припоя в плазме двухступенчатого разряда

Пайка в двухступенчатом разряде при положительном потенциале

На рис. 7 показана схема формирования ДВДР, при которой подложкодержатель используется в качестве анода. Как и в предыдущей схеме на выходе испарителя 2

установлен экран в виде системы дисков (или жалюзи), пропускающие частицы рабочего газа (азота или аргона) и электроны, и задерживающие испаренные частицы катода.

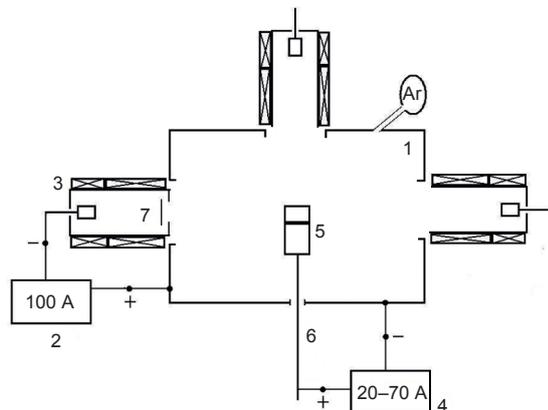


Рис. 7. Схема вакуумно-дуговой установки для пайки деталей с помощью двухступенчатого разряда при положительном потенциале: 1 — вакуумная камера (область с газовой плазмой); 2 — источник питания испарителя; 3 — катодный узел; 4 — дуговой источник питания; 5 — припаяваемые детали; 6 — подложкодержатель (поворотное устройство); 7 — экран (жалюзи)

Блок питания дуги 4 подключен положительным полюсом к поворотному устройству 6 с деталями 5 и при включении катода 3 и подаче в камеру газа (азота, аргона) до давления $4 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. в камере 1 возникает газовый дуговой разряд, анодом которого являются нагреваемые детали.

При использовании подложкодержателя в качестве анода ток может достигать 100 А (зависит от размера), оптимальный порядка 50 А. Таким образом происходит очень быстрый разогрев деталей рис. 8. Полный расплав медной фольги происходит за время 6–15 мин. Расплав припоя на основе ПСР-45

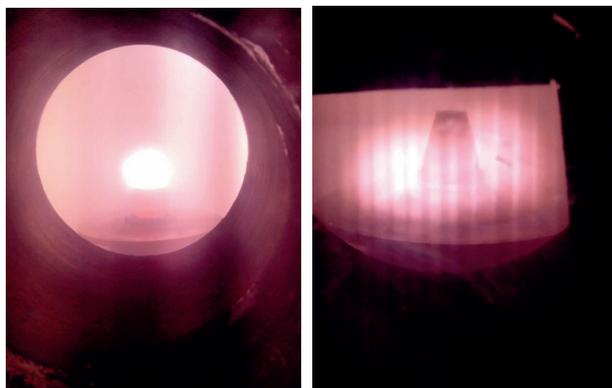


Рис. 8. Нагрев и пайка деталей в двухступенчатом разряде при положительном потенциале

происходит за время 3–8 мин. Разброс по времени нагрева до расплава припоя связан с массой и объемом спаиваемых деталей.

Вакуумно-дуговая пайка медным припоем позволяет уменьшить количество операций со спаиваемыми деталями по сравнению с медно-серебрянными припоями. На рис. 9 показаны катоды, припаянные медным припоем.



а



б

Рис. 9. Фотография молибденового (а) и графитового (б) катода, спаянного с титановой резьбовой частью медным припоем

ВЫВОДЫ

1. Предложены три схемы модернизации вакуумно-дуговой установки типа «БУЛАТ-б» для нагрева и пайки изделий в вакууме, позволяющей решить проблему обеспечения вакуумного уплотнения катодов резьбовым соединением.

2. Рассмотрена методика пайки в вакууме на высокотемпературный припой типа ПСР-45, с использованием металлической плазмы дуговых источников. Время нагрева до температуры плавления составляет 20–30 мин.

3. Модернизация вакуумно-дуговой установки для двухступенчатого разряда позволяет увеличить скорость нагрева деталей до температуры 720 °С за 8 минут.

4. Разработана методика пайки в вакуумно-дуговой установке, позволяющая использовать в качестве припоя медную фольгу, что позволяет улучшить и удешевить процесс пайки.

5. Использование двухступенчатого вакуумно-дугового разряда для нагрева деталей в вакууме является одним из энергетически обоснованных методов, и не вносит примеси в нагреваемые детали т. е. этот метод является конкурентоспособным по сравнению с промышленными установками для вакуумной пайки.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. — 317 с.
2. Markovich M., Fischer G., Shapiro A. E. Brazing Titanium and Chromium Using Ion Bombardment Heating // *Welding journal*. — 2011. — P. 41–43.
3. Elrefaey A., Wojarski L., Pfeiffer J., Tilmann W. Preliminary Investigation on Ultrasonic-Assisted Brazing of Titanium and Titanium / Stainless Steel Joints // *Welding journal*. — 2013. — P. 148–153.
4. Кантер А. Вакуумная пайка залог качественного паяного соединения. Технологии в электронной промышленности. — 2013. — № 6. — С. 30–33.
5. Суслов А. А. Пайка слоистых конструкций на основе алюминия и титана // *Сварочное производство*. — 1994. — № 12(721). — С. 11–13.
6. Беляков В. И. Диффузионная сварка изделий с принудительным деформированием в вакуумных печах // *Изв. вузов. Машиностроение*. — 1993. — № 3–5. — С. 92–96.

7. Гладков Э. А. Разработка новых процессов и методов их управления и автоматизации применительно к существующим и новым конструкционным материалам // *Машиностроение*. — 1993. — № 6. — С. 12–14.

LITERATURA

1. Andreev A. A., Sablev L. P., Grigor'ev S. N. Vakuumno-dugovye pokrytiya. — Har'kov: NNC HFTI, 2010. — 317 p.
2. Markovich M., Fischer G., Shapiro A. E. Brazing Titanium and Chromium Using Ion Bombardment Heating // *Welding journal*. — 2011. — P. 41–43.
3. Elrefaey A., Wojarski L., Pfeiffer J., Tilmann W. Preliminary Investigation on Ultrasonic-Assisted Brazing of Titanium and Titanium / Stainless Steel Joints // *Welding journal*. — 2013. — P. 148–153.
4. Kanter A. Vakuumnaya pajka zalog kachestvennogo payanogo soedineniya. Tehnologii v elektronnoj promyshlennosti. — 2013. — No. 6. — P. 30–33.
5. Suslov A. A. Pajka sloistykh konstrukcij na osnove alyuminiya i titana // *Svarochnoe proizvodstvo*. — 1994. — No. 12(721). — P. 11–13.
6. Belyakov V. I. Diffuzionnaya svarka izdelij sprinuditel'nyh deformirovaniem v vakuumnyh pechah // *Izv. vuzov. Mashinostroenie*. — 1993. — No. 3–5. — P. 92–96.
7. Gladkov E. A. Razrabotka novyh processov i metodov ih upravleniya i avtomatizacii primenitel'no k suschestvuyuschim i novym konstrukcionnym materialam // *Mashinostroenie*. — 1993. — No. 6. — P. 12–14.

УДК 621.785.53

О РАСПРЕДЕЛЕНИИ КОНЦЕНТРАЦИЙ АЗОТА ПО ГЛУБИНЕ СТАЛИ ПРИ КОМПЛЕКСНОМ МЕТОДЕ УПРОЧНЕНИЯ ПОВЕРХНОСТИ

В. А. Белоус, И. Г. Ермоленко, Ю. А. Заднепровский, Н. С. Ломино
*Институт физики твёрдого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ,
Харьков*

Поступила в редакцию 16.02.2016

Исследованы процессы комплексного модифицирования поверхности стальных деталей, при которых покрытия служебного назначения наносятся на предварительно упрочнённую основу с помощью азотирования в газовом разряде. В качестве покрытия, осаждаемого вакуумно-дуговым способом, использован материал на основе нитрида молибдена. Оба этих процесса (азотирование + осаждение) совмещены в едином технологическом цикле. Методом рентгенофлуоресцентного микроанализа исследованы пространственные распределения концентраций азота по глубине стали.

Ключевые слова: газовый разряд, азотирование, покрытие, нитрид молибдена.

ПРО РОЗПОДІЛ КОНЦЕНТРАЦІЙ АЗОТУ ПО ГЛИБИНІ СТАЛІ ПРИ КОМПЛЕКСНОМУ МЕТОДІ ЗМІЦНЕННЯ ПОВЕРХНІ

В. А. Білоус, І. Г. Єрмоленко, Ю. О. Задніпровський, М. С. Ломіно

Досліджено процеси комплексного зміцнення поверхні сталевих деталей, при яких покриття службового призначення наносяться на заздалегідь зміцнену основу. Зміцнення основи здійснено при її азотуванні в газовому розряді. У якості покриття, що осаджується вакуумно-дуговим методом, використано матеріал на основі нітриду молибдену. Обидва ці процеси (азотування + осадження) поєднані в єдиному технологічному циклі. Методом рентгенофлуоресцентного мікроаналізу досліджені просторові розподіли концентрацій азоту по глибині сталі.

Ключові слова: газовий розряд, азотування, покриття, нітрид молибдена.

ABOUT DISTRIBUTION OF CONCENTRATIONS NITROGEN IN STEEL BY NITROCOAT COMBINED TREATMENT OF SURFACE

V. A. Belous, I. G. Ermolenko, Yu. A. Zadneprovskiy, N. S. Lomino

The processes of the nitrocoat combined treatment surface of steel details are research. Hardening of steel basis is carried out at nitriding in a gas discharge. Coating from nitride molybdenum, deposited by a vacuum-arc method, is used. Both these processes (nitriding + deposition) are combined in the single technological cycle. Spatial distributions of concentrations of nitrogen are investigational by method of X-ray-fluorescent microanalysis.

Keywords: gas discharge, nitriding, coating, molybdenum nitride.

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения эксплуатационного ресурса деталей механизмов, подверженных износу, на их поверхности создают слои с повышенными служебными характеристиками. Одним из вариантов такой модификации может служить азотирование основы с последующим нанесением износостойких покрытий. Существующие технологии азотирования сталей достаточно разнообразны, и все они связаны с нагревом деталей до определённой температуры в присутствии азота. При этом в зависимости от вида используемой технологии давление азотной атмосферы может существенно

различаться: высоковакуумные условия для высоковольтных источников газовых ионов [1], низковакуумные условия для тлеющего разряда [2] и атмосферные условия для так называемого «печного» азотирования [3]. Определённый диапазон давлений характерен и для азотирования поверхности сталей с помощью азотной плазмы, создаваемой двухступенчатым вакуумно-дуговым разрядом (ДВДР) [4]. Двухступенчатый разряд организуют в установках вакуумно-дугового осаждения покрытий, используя источник металлической плазмы в качестве генератора электронов, которые в свою очередь выполняют в этом разряде функцию

активаторов газовой (азотной) компоненты. В таких установках после окончания процесса азотирования основы возможно проведение дополнительного этапа модифицирования поверхности путём осаждения покрытия [5].

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей поведения профилей залегания азота по глубине проазотированного слоя стальной основы, которые реализуются в комбинированных процессах вакуумно-дугового осаждения высокотвёрдого покрытия на основе нитрида молибдена на предварительно проазотированную поверхность стали. Образцы из жаропрочной релаксационностойкой стали ст. 25X1МФ (суммарное содержание примесей (Ni, Si, V, Cr, Mn, Mo и С до 4 %), использованные в эксперименте, представляли собой пластины размером $10 \times 20 \times 3$ мм. Эти образцы помещались в вакуумную камеру установки для проведения процесса азотирования основы при её ионно-плазменной обработке в двухступенчатом разряде с последующим осаждением двухслойного покрытия: Mo (~2 мкм) и MoN (10 мкм). Тонкий слой молибдена осаждался для повышения адгезионных характеристик нитридного слоя по отношению к основе. Для второй группы образцов выполняли только первую стадию упрочнения — азотирование основы. На приготовленных поперечных шлифах образцов обеих групп были измерены распределения концентраций азота с помощью рентгено-флуоресцентного микроанализа на электронном микроскопе.

На рис. 1 приведены распределения относительного содержания азота и твёрдости по глубине шлифа для двух образцов — проазотированного и проазотированного с последующим осаждением покрытия. Глубина упрочнения была исследована на поперечных шлифах модифицированных образцов при помощи методики наноиндентирования на приборе Nanoindenter G200.

Согласно приведенным на рис. 1 распределениям концентраций азота в стальной подложке, в результате проведения процесса азотирования основное количество азота сосредоточено в приповерхностном слое

толщиной до 20 мкм, а глубже, вплоть до глубин ~80–100 мкм, проникновение азота ограничено на уровне не более 2,5 ат. %. Азот, растворённый в стали, находится в состоянии твёрдого раствора и обеспечивает зарегистрированное в эксперименте увеличение твёрдости в приповерхностном слое.

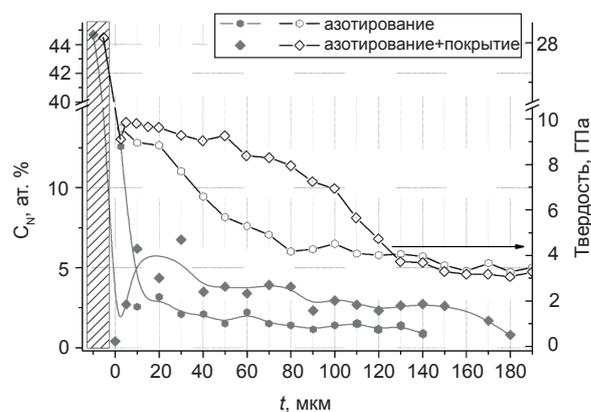


Рис. 1. Профили концентрации азота и твердости по глубине азотирования. (Штриховкой обозначена область, относящаяся к MoN-покрытию)

Высокое (до 45 атом. %) содержание азота в осаждённом MoN-покрытии связано с синтезом соответствующих фаз нитрида молибдена, и присутствие этих фаз объясняет повышенный уровень твёрдости в осаждённом нитридном слое. В промежуточном слое молибдена, осаждённом без напуска азота в условиях более высокого вакуума ($P \sim 10^{-5}$ Торр), присутствия азота не зарегистрировано. Однако, как следует из рис. 1, пространственная протяжённость провала на кривой $C_N(t) \sim 10$ мкм превышает толщину слоя молибдена. Это, возможно, связано с процессами деазотирования поверхности стали при её нагреве на стадии ионной бомбардировки, которую проводят перед осаждением прослойки молибдена.

Из рис. 1 также следует, что содержание азота и глубина его проникновения в материал подложки для образцов с различными условиями обработки существенно отличаются: на проазотированных образцах с покрытиями и концентрация азота, и глубина его залегания выше, чем для образцов, прошедших только стадию азотирования.

Для объяснения таких различий было выдвинуто предположение о продолжении процесса азотирования стальной основы

и на стадии осаждения покрытий, которая осуществляется в азотной атмосфере ($P = 5 \cdot 10^{-3}$ Торр) в условиях нагрева подложки. Проверка этого предположения была проведена при исследовании профиля залегания азота на поперечном шлифе образца с покрытием. Образец не проходил стадии предварительного азотирования, но после осаждения покрытия был подвергнут плазменному воздействию ДВДР в режиме ионного азотирования. Результаты микрозондового рентгенофлуоресцентного анализа, отнесённые к поведению содержания основной компоненты материала подложки — Fe и к концентрациям компонент, участвующим в процессе синтеза покрытий — молибдену и азоту, представлены на рис. 2.

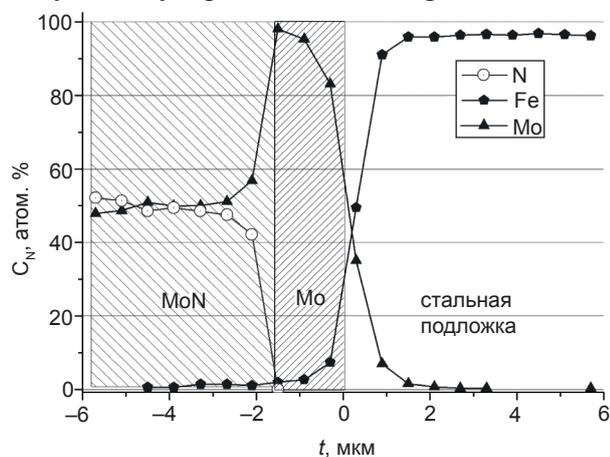


Рис. 2. Распределение содержания компонент Mo, N и Fe на поперечном шлифе образца со слоями Mo (~2 мкм) и MoN (4,5 мкм)

Обращает внимание распределение компонент в переходном слое, относящемся частично к поверхности основы толщиной ~2 мкм и частично — к осаждённому на ней Mo-слою (толщина ~1 мкм). В этом слое представлены как распределение концентрации атомов Fe — основной компоненты подложки, так и атомов осаждаемого молибдена. Существование такого слоя можно объяснить с привлечением процессов ионного перемешивания, происходящих при бомбардировке поверхности стали ионами молибдена.

Эта стадия осуществлялась в условиях увеличения потенциала смещения, прикладываемого к образцу до значения ~1 кВ, что приводит к частичному распылению атомов материала основы,

их ионизации в приповерхностном слое и возврату на поверхность под воздействием приложенного к ней отрицательного потенциала, т. е. к так называемому ионному перемешиванию. Однако при этом проведение процесса азотирования в стандартных условиях ионно-плазменного воздействия ДВДР (температура и время) не приводит к проникновению азота в стальную основу через осаждённые на его поверхности покрытия.

ВЫВОДЫ

Таким образом, осаждённый Mo-слой является преградой для выхода азота, уже поглощённого поверхностью основы на стадии азотирования. С другой стороны, поскольку при осаждении покрытий продолжается связанный с этим процессом нагрев образцов, происходит пространственное перераспределение концентрации атомов азота, сосредоточенных в поверхностном слое, вглубь образца.

ЛИТЕРАТУРА

1. Риссел Х. Ионная имплантация / Х. Риссел, И. Руге. — М.: Энергия, 1975. — 97 с.
2. Лясников В. Н., Муктаров О. Д., Исследование влияния ионной имплантации азота при создании наномодифицированной поверхности титановых имплантов // Вестник СГТУ. — 2012, № 2 (66), вып. 2. — С. 97–103.
3. Бабад-Захрянин А. А., Кузнецов Г. Д. Химико-термическая обработка в тлеющем разряде. — М.: Атомиздат, 1975. — 175 с.
4. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Шпис Г. И. и др. Теория и технология азотирования. — М.: Металлургия, 1991. — 320 с.
5. Андреев А. А., Шулаев В. М., Саблев Л. П., Азотирование сталей в газовом дуговом разряде низкого давления // ФИП. — 2006. — Т. 4, № 3–4. — С. 191–197.
6. Sun Y. and Bell T. Plasma surface engineering of low alloy steel // Material Science and Engineering. — 1991. — Vol. A 140. — P. 419–434.
7. Sun Y. and Bell T. Combined Plasma Nitriding and PVD Treatments // Transaction Inst. of Met. Finishing. — 1992. — Vol. 70(1). — P. 38–44.

LITERATURA

1. Rissel H. Ionnaya implantaciya / H. Rissel, I. Ruge. — M.: Energiya, 1975. — 97 p.
2. Lyasnikov V. N., Muktarov O. D., Issledovanie vliyaniya ionnoj implantacii azota pri sozdanii nanomodificirovannoj poverhnosti titanovyh implantov // Vestnik SGTU. — 2012. — No. 2 (66), vyp. 2. — P. 97–103.
3. Babad-Zahryanin A. A., Kuznecov G. D. Himiko-termicheskaya obrabotka v tleyuschem razryade. — M.: Atomizdat, 1975. — 175 p.
4. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Shpis G. I. i dr. Teoriya i tehnologiya azotirovaniya. — M.: Metallurgiya, 1991. — 320 p.
5. Andreev A. A., Shulaev V. M., Sablev L. P., Azotirovanie stalej v gazovom dugovom razryade nizkogo davleniya // FIP. — 2006. — Vol. 4, No. 3–4. — P. 191–197.
6. Sun Y. and Bell T. Plazma surface engineering of low alloy steel // Material Science and Engineering. — 1991. — Vol. A 140. — P. 419–434.
7. Sun Y. and Bell T. Combined Plasma Nitriding and PVD Treatments // Transaction Inst. of Met. Finishing. — 1992. — Vol. 70(1). — P. 38–44.

ТЕХНОЛОГИЯ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЁНОК TbSb₂ И ИХ ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

З. У. Джабуа

*Департамент физики Грузинского технического университета,
Тбилиси, Грузия*

Поступила в редакцию 18.02.2016

Разработана технология приготовления тонких кристаллических плёнок TbSb₂ методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников Tb и Sb. В температурной области 100–300 К измерены температурные зависимости удельного электросопротивления, постоянной Холла и термо-ЭДС. Показано, что носителями заряда являются электроны и плёнки TbSb₂ по своим электрическим свойствам являются металлами.

Ключевые слова: плёнка, подложка, напыление, электросопротивление, постоянная Холла, термо-ЭДС, подвижность.

ТЕХНОЛОГІЯ ПРИГОТУВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК TbSb₂ ТА ЇХ ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

З. У. Джабуа

Розроблено технологію приготування тонких кристалічних плівок TbSb₂ методом вакуумно-термічного випаровування з двох незалежних джерел Tb і Sb. У температурному інтервалі 100–300 К виміряні температурні залежності питомого електроопору, постійної Холла і термо-ЕРС. Показано, що носіями заряду є електрони і плівки TbSb₂ за своїми електричними властивостями є металами.

Ключові слова: плівка, підкладка, напылення, електроопір, постійна Холла, термо-ЕРС, рухливість.

TECHNOLOGY OF PREPARING THIN FILMS TbSb₂ AND THE PHYSICAL PROPERTIES

Z. U. Dzhabua

A processes has been developed for growth of thin crystalline films by thermal evaporation using Tb and Sb separate sources. Temperature dependences of specific resistance, Holl constnts and thermo emf are measured in temperature area 100–300 K. It is shown that carriers of a charge are electrons and films of TbSb₂ on the electric properties are metals.

Keywords: film, substrates, sputtering, resistance, Holl constants, thermo emf, mobility.

1. ВВЕДЕНИЕ

Диантимониды редкоземельных элементов (РЗЭ) являются интересными материалами как с научной точки зрения, так и для практического применения. Например, в тонких плёнках диантимонидов Yb, Sm, Dy ион сурьмы проявляет переменную валентность, в зависимости от технологических режимов приготовления можно получать плёнки с различной валентностью иона сурьмы от 2,2 до 2,6, что в свою очередь существенно влияет на электрофизические и оптические свойства пленок [1–5]. Однако не все диантимониды РЗЭ исследованы достаточно полно. К таким малоизученным материалам относится TbS₂. В представленной работе разработана

технология приготовления тонких кристаллических плёнок TbS₂ на различных кристаллических подложках и измерены их электрофизические параметры (удельное электросопротивление, постоянная Холла, термо-ЭДС).

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Однофазные плёнки TbS₂ приготовлены методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников Tb и Sb на подложках, изготовленных из силла, лейкосапфира и монокристаллического кремния. Исходными компонентами служили металлический Tb марки ТбМ-1 с суммарным содержанием примесей Tm, Er,

но меньше чем 0,1 %, а также $Fe \leq 0,01$ %, $Ca \leq 0,01$ %, $Cu \leq 0,03$ %, $Ta \leq 0,02$ %, $Mo \leq 0,02$ % и Sb марки Cu 0000. При напылении плёнок соотношение между атомами компонентов должно быть равно 1:2, для достижения такого соотношения нужно строго контролировать и поддерживать в процессе напыления температуры испарителей. Испарение Tb проводили электронно-лучевым нагревом при температуре 1800 ± 20 К, а испарение Sb — джоулевым нагревателем при температуре 980 ± 10 К. Для получения плёнок стехиометрического состава большое значение имеют углы наклона испарителей Tb и Sb по отношению к нормали подложки. Эти углы должны быть минимальными. Исходя из конструкционной особенности нашей установки, они были одинаковыми и составляли $\sim 40^\circ$. Расстояния от испарителей Tb и Sb до подложки равнялись соответственно 40 и 45 мм.

Фазовый анализ плёнок проводили рентгеновским методом. Рентгенограммы снимались на установке ДРОН-4 при CuK_α излучении с никелевым фильтром в режиме непрерывной записи со скоростью 0,5–1 град/мин. Идентификацию полученных рентгенограмм проводили путём их сравнения с штрихдиаграммами, построенными на основе рентгенодифрактограмм объемных кристаллов TbS_2 . Электронограммы снимали на установке типа УЭМВ-100К «на отражение» при ускоряющем напряжении (75–100) $\times 10^3$ В. Поверхность приготовленных плёнок снимали во вторичных рентгеновских лучах (установка Camebax-Microbeam). Состав плёнок определяли рентгеновским микрозондовым анализом на той же установке с использованием ЭВМ PDP-11/73. Методом Оже спектрометрии на установке LAS — 200 фирмы «Riber» определяли состав плёнок по толщине.

В области температур 100–300 К изменены температурные зависимости удельного электросопротивления, постоянной Холла и термо-ЭДС. Все измерения проводили на одной и той же серии однофазных плёнок с толщиной 1,8 мкм, приготовленных на ситалловой подложке. Удельное электросопротивление измеряли компенсационным методом, постоянную

Холла — при постоянном магнитном поле напряженностью $16 \cdot 10^5$ А/м, а термо-ЭДС — абсолютным методом с поправкой ЭДС меди. Точность измерения удельного электросопротивления и термо-ЭДС была не хуже 3–4 %, а постоянной Холла — 8–10 %.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для исследования влияния температуры подложки и самого материала подложки на кристалличность и фазовый состав пленки проведены многочисленные эксперименты в области температур подложки от 750 ± 5 К до 1250 ± 5 К. Исследования показали, что материал подложки не оказывает существенного влияния на фазовый состав и кристалличность приготовленных пленок. При температурах подложки ниже 900 К плёнки в виде отдельной фазы содержали включения металлического Tb. При температурах выше 960 К плёнки были двухфазными: состояли из TbSb и Tb_4Sb_3 . Только в интервале температур подложки 900–960 К плёнки были однофазными и имели состав, соответствующий $TbSb_2$. В дальнейшем все исследования проводили на плёнках, напыленных в этом интервале температур подложки.

Согласно анализу рентгенодифрактограмм и электронограмм можно сказать, что плёнки имели ромбическую решётку (структурный тип $SmSb_2$). Параметры решётки, вычисленные по рентгенодифрактограмме (рис. 1), составляют 6,14 Å, 5,94 Å и 17,68 Å, что хорошо согласуется с литературными данными для объемных кристаллов TbS_2 [6].

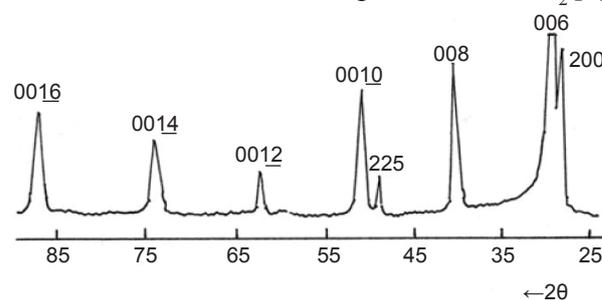


Рис. 1. Рентгенодифрактограмма плёнки $TbSb_2$ (подложка ситалл, толщина плёнки — 0,8 мкм)

Согласно рентгеновского микроанализа пленки содержат $33,4 \pm 0,1$ ат. % Tb и $66,6 \pm 0,1$ ат. % Sb и по снимкам поверхности пленки, снятых во вторичных рентгеновских лучах Tb и Sb распределены достаточно

равномерно (рис. 2). Оже-спектральный анализ показал, что состав пленок по толщине в пределах ошибки эксперимента (± 3 ат. %) не меняется.

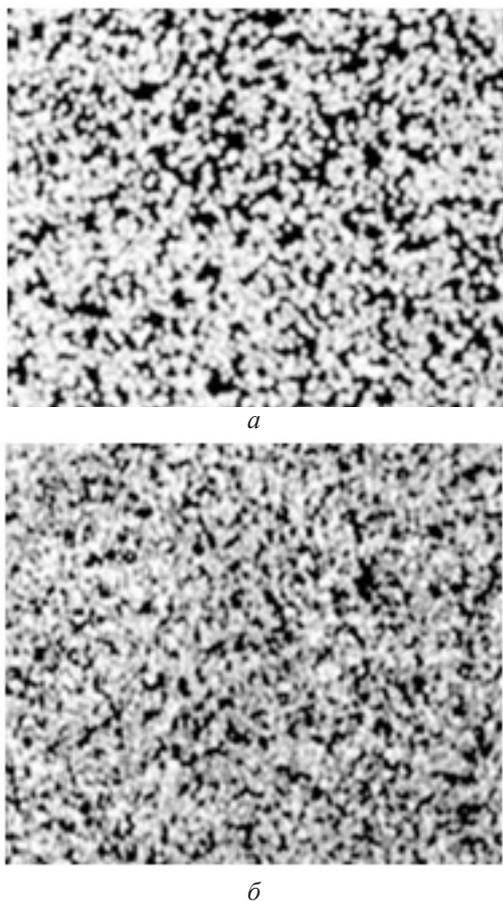


Рис. 2. Изображение распределения Tb (а) и Sb (б) на поверхности плёнки TbSb₂ в рентгеновских лучах

На рис. 3–5 представлены результаты измерений температурных зависимостей удельного электросопротивления, постоянной Холла и термо-ЭДС в температурном интервале 100–300 К. Как видно из рис. 3 с увеличением температуры удельное электросопротивление медленно и линейно увеличивается. Характер температурной зависимости и величина удельного электросопротивления свидетельствуют о металлическом характере плёнок. Из линейной температурной зависимости удельного электросопротивления можно предположить, что основным механизмом рассеяния носителей заряда является рассеяние на колебаниях решётки. Постоянная Холла в области температур 100–180 К незначительно увеличивается, а потом до 300 К остаётся постоянной (рис. 4). Постоянная Холла во всём температурном интервале

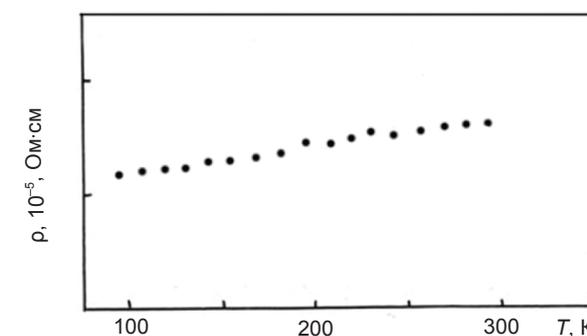


Рис. 3. Зависимость удельного электросопротивления от температуры

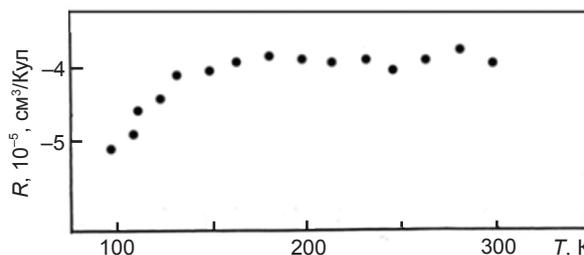


Рис. 4. Зависимость постоянной Холла от температуры

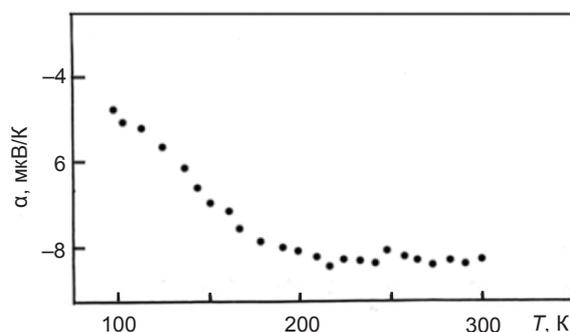


Рис. 5. Зависимость термо-ЭДС от температуры

имеет отрицательный знак, который не меняется. Несмотря на этот факт применение однозонной модели не корректно, поскольку измеренные значения постоянной Холла для исследованных нами плёнок ниже рассчитанных значений с допущением того, что один ион тербия даёт один свободный носитель заряда. Из температурной зависимости коэффициента термо-ЭДС (рис. 5) видно, что с увеличением температуры коэффициент термо-ЭДС незначительно увеличивается. Термо-ЭДС как и постоянная Холла являются отрицательными, что свидетельствует об электронах — носителях заряда в плёнках TbSb₂. На основе измерения удельного электросопротивления и постоянной Холла вычислена температурная зависимость подвижности электронов проводимости (рис. 6). Как видно из

рисунка подвижность во всём температурном интервале с увеличением температуры уменьшается. Характер температурных зависимостей электрофизических параметров и их величины указывают на металлическую природу плёнок TbSb₂.

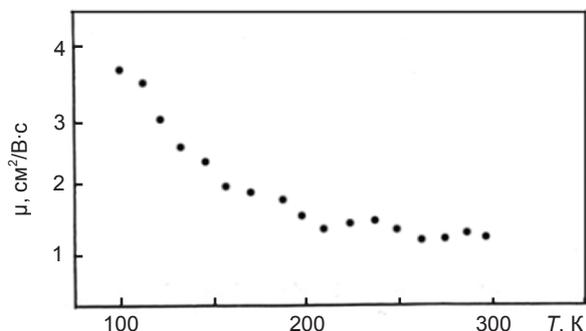


Рис. 6. Зависимость подвижности электронов от температуры

4. ВЫВОДЫ

Разработана технология приготовления тонких кристаллических плёнок TbSb₂ методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников компонентов на различных подложках (монокристаллический кремний, ситалл и лейкосапфир). Установлены оптимальные температурные и геометрические параметры приготовления плёнок.

В области температур 100–300 К измерены температурные зависимости удельного электросопротивления, постоянной Холла и термо-ЭДС. Результаты измерения постоянной Холла и термо-ЭДС свидетельствуют о том, что носителями заряда в плёнках TbSb₂ являются электроны. Измеренные электрофизические параметры говорят о том, что по своей природе диантимонид иттербия близок к металлам.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глурджидзе Л. Н., Джабуа З. У., Дадiani Т. О., Плавинский Т. Л., Гигинеишвили А. В., Санадзе В. В., Финкельштейн Л. Д., Ефремова Н. Н. Промежуточная валентность иттербия в пленках YbSb₂ // ФТТ. — 1988. — Т. 30, № 4. — С. 1171–1173.
2. Jabua Z. U., Giginishvili A. V. Influence of Samarium ion valence on The Optical Properties of Samarium Diantimonide Thin Films // 25th Rare Earth Research Conference.

Tuscaloosa, Alabama, USA, 2008. — 167 p.

3. Jabua Z. U., Tabatadze I. G., Giginishvili A. V. — 2011. — Vol. 47, No. 3. — P. 218–222.
4. Trapaidze I., Jabua Z., Kupreishvili I., Giginishvili A., Iluridze G., Minashvili T., Davitadze K. The absorption spectra of PrSb₂ thin films of golden colour // 76 Annual Conference of The DPG (Deutschen Physikalischen Gesellschaft) and DPG-fruhjahrstagung 2012 (Spring Meeting) of the Condensed Matter Section (SKM). — Berlin, 2012. — 224 p.
5. Jabua Z. U., Kupreishvili I. L., Giginishvili A. V. Optical properties of PrSb₂ thin films of dark blue colouring // Phys. Syrf. Engeen. — 2013. — Vol. 11, No. 1. — P. 22–25.
6. Eatough N. L., Hall Y. T. High pressure synthesis of rare earth diantimonides // Inorg. Chem. — 1969. — Vol. 8. — P. 1439–1445.

LITERATURA

1. Glurdzhidze L. N., Dzhabua Z. U., Dadiani T. O., Plavinskij T. L., Giginishvili A. V., Sanadze V. V., Finkel'shtejn L. D., Efreмова N. N. Промежуточная валентность иттербия в пленках YbSb₂ // ФТТ. — 1988. — Vol. 30, No. 4. — P. 1171–1173.
2. Jabua Z. U., Giginishvili A. V. Influence of Samarium ion valence on The Optical Properties of Samarium Diantimonide Thin Films // 25th Rare Earth Research Conference. Tuscaloosa, Alabama, USA, 2008. — 167 p.
3. Jabua Z. U., Tabatadze I. G., Giginishvili A. V. — 2011. — Vol. 47, No. 3. — P. 218–222.
4. Trapaidze I., Jabua Z., Kupreishvili I., Giginishvili A., Iluridze G., Minashvili T., Davitadze K. The absorption spectra of PrSb₂ thin films of golden colour // 76 Annual Conference of The DPG (Deutschen Physikalischen Gesellschaft) and DPG-fruhjahrstagung 2012 (Spring Meeting) of the Condensed Matter Section (SKM). — Berlin, 2012. — 224 p.
5. Jabua Z. U., Kupreishvili I. L., Giginishvili A. V. Optical properties of PrSb₂ thin films of dark blue colouring // Phys. Syrf. Engeen. — 2013. — Vol. 11, No. 1. — P. 22–25.
6. Eatough N. L., Hall Y. T. High pressure synthesis of rare earth diantimonides // Inorg. Chem. — 1969. — Vol. 8. — P. 1439–1445.

ВЛИЯНИЕ СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ПРОЧНОСТНЫЕ И ПЛАСТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА СПЛАВА 5ВМЦ

П. И. Глушко, А. Ю. Журавлев, Н. А. Семенов, Н. А. Хованский,
Б. М. Широков, А. В. Шиян

*Национальный научный центр «Харьковский физико-технический институт»,
Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 03.03.2016

Изучено влияние силицидных покрытий и среды испытания на механические свойства сплава 5ВМЦ в интервале температур 25–1100 °С. Установлено, что во всем исследованном интервале температур непокрытые образцы, испытанные в аргоне, обладают более высокими прочностями и пластичными свойствами, чем покрытые, испытанные как в аргоне, так и на воздухе. Основной причиной снижения механических свойств образцов с покрытием является силицидный слой, свойства которого зависят от температуры испытания.

Ключевые слова: силицид, прочность, пластичность, относительное удлинение, сплав, температура.

ВПЛИВ СИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТІВ НА МІЦНІ І ПЛАСТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ СПЛАВУ 5ВМЦ

П. І. Глушко, О. Ю. Журавльов, М. О. Семенов, М. О. Хованський,
Б. М. Широков, О. В. Шиян

Вивчено вплив силіцидних покриттів та середовища випробувань на механічні властивості сплаву 5ВМЦ в інтервалі температур 25–1100 °С. Встановлено, що у всьому інтервалі температур зразки без покриття, випробувані в аргоні, мають більш високі міцність і пластичність, ніж зразки із покриттям, випробуваних як в аргоні, так і на відкритому повітрі. Основною причиною зниження механічних властивостей зразків із покриттям є силіцидний шар, властивості якого залежать від температури випробувань.

Ключові слова: силіцид, міцність, пластичність, відносне видовження, сплав, температура.

INFLUENCE OF SILICIDE COATINGS ON STRENGTH AND PLASTIC PROPERTIES ALLOY 5WMZ

P. Glushko, A. Guravlev, N. Semenov, N. Khovanski,
B. Shirokov, A. Shijan

Silicide coverings and environment influence on mechanical properties of an alloy 5VMZ in an interval of temperatures 25–1100 °C is studied. It is established, that in all investigated interval of temperatures a strength and plastic properties of uncovered samples tested in argon possess higher durability and plastic properties, than covered and tested both in argon, and on air. Principal cause of reduction in mechanical properties of samples with a covering is silicide layer presence which properties depend on temperature of test.

Keywords: silicide, strength, ductility, relative lengthening, alloy, temperature.

ВВЕДЕНИЕ

Сплав 5ВМЦ (марки 5В2МЦ-2) системы Nb-W-Mo-Zr относится к низколегированным жаропрочным ниобиевым сплавам с твёрдорастворимым упрочнением [1, 2]. Благодаря оптимальному содержанию легирующих элементов он обладает уникальным комплексом физико-химических и технологических характеристик, выгодно сочетающих высокие жаропрочность и низкотемпературную

пластичность с хорошей технологичностью при сварке и механической обработке [3]. Все эти свойства дают возможность применять ниобиевые сплавы для теплонагруженных деталей ракет и летательных аппаратов. Небольшое поперечное сечение захвата тепловых нейтронов и хорошая стойкость в контакте с жидкометаллическими теплоносителями делают сплавы ценным конструкционным материалом реакторов [1].

Однако, успешное использование сплавов в конструкциях, предназначенных для работы в окислительно-восстановительных средах, в значительной степени зависит от решения вопросов, связанных с разработкой надёжных защитных покрытий [2]. Формированию покрытий и их стабильности посвящено множество работ [1–6]. Согласно литературным данным, наиболее перспективными являются покрытия на основе силицидов тугоплавких металлов.

Силицидный слой может существенно воздействовать на структуру материала и на его механические свойства. В связи с этим, изучение влияния силицидных покрытий на прочностные и пластические свойства является актуальным.

Механические свойства сплава 5ВМЦ определяли при растяжении стандартных образцов, вырезанных из листового материала с рабочей частью длиной 25 мм, шириной 4 мм и толщиной 1 мм на разрывной машине, разработанной в Харьковском физико-техническом институте.

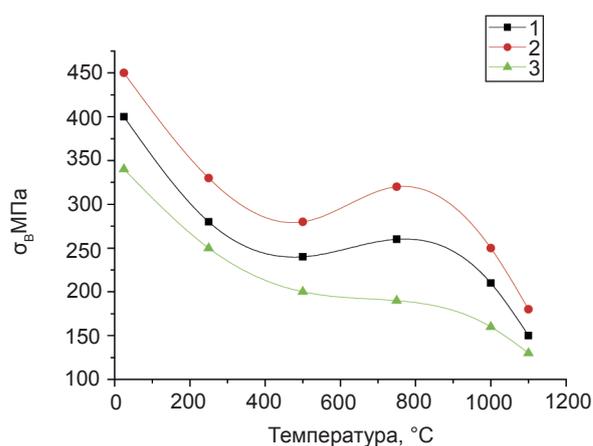
Силицидные покрытия на сплаве получали по двухстадийной технологии. Предварительно на образцы наносили слой молибдена (~35–40 мкм) путём термического разложения $\text{Mo}(\text{CO})_6$ с последующим силицированием в вакууме $6,7 \cdot 10^{-3}$ Па при температуре 1250 °С в течение 6 часов [5]. Покрытие состояло из тонкого слоя Nb_5Si_3 (~3–5 мкм) на границе со сплавом и основного внешнего слоя MoSi_2 (~100 мкм).

Исследование структуры и фазового состава проводили методами металлографического, рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа.

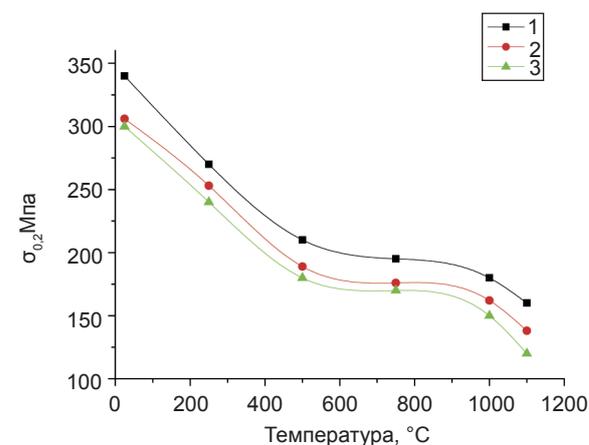
РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЯ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты механических свойств сплава 5ВМЦ с силицидным покрытием и без него. Изучение влияния покрытия и среды испытания проводили в аргоне и на воздухе.

Для температурных зависимостей механических свойств сплава 5ВМЦ характерна немонотонность изменения прочностных и пластических характеристик, присущая большинству ниобиевых сплавов.



а



б

Рис. 1. Температурная зависимость предела прочности (а) и предела текучести (б) сплава 5ВМЦ 1 — без покрытия, испытание в аргоне; 2 — с покрытием, испытание в аргоне; 3 — с покрытием, испытание на воздухе (здесь и на рисунке 2)

При 500–900 °С наблюдаются экстремумы, связанные с проявлением эффектов деформационного старения и блокированием движущихся дислокаций примесными атомами внедрения [6].

Предел прочности и предел текучести непокрытых образцов выше, чем покрытых, испытанных как в аргоне, так и на воздухе во всём исследованном интервале температур.

На рис. 2 приведены результаты влияния силицидных покрытий на относительное удлинение и сужение.

Относительное удлинение и сужение непокрытых образцов выше, чем покрытых, испытанных в аргоне и на воздухе.

Для образцов, испытанных в аргоне, относительное удлинение снижается от 22 % при 25 °С, достигая минимума (~17 %) при 500 °С, затем возрастает до

21 % при 1100 °С (рис. 2а). Относительное сужение образцов, испытанных в аргоне (рис. 2б), снижается с 24 % при температуре 25 °С, достигая минимума (~13 %) при 500 °С, затем возрастает до 25 % при 1100 °С.

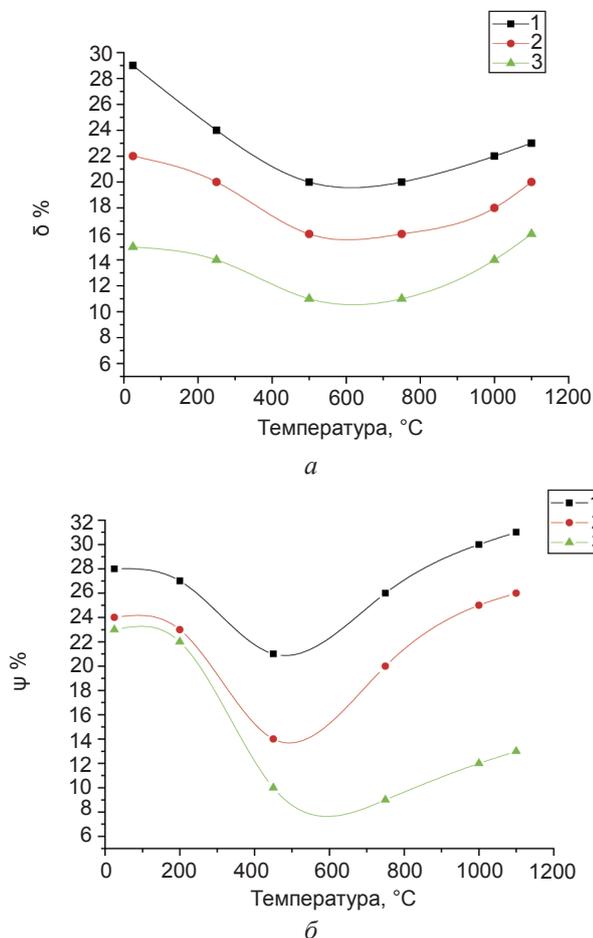


Рис. 2. Температурная зависимость относительного удлинения (а) и относительного сужения (б) сплава

Основной причиной снижения прочностных свойств образцов с покрытием является силицидный слой, свойства которого зависят от температуры испытания. При низких температурах покрытие хрупкое и при его растяжении появляются трещины, которые приводят к снижению прочностных характеристик.

Кроме этого, снижение прочности и пластичности образцов с покрытием, испытанных на воздухе, связано с образованием окислов в трещинах. В результате этого возникают внутренние напряжения, снижающие прочность и пластичность сплава.

ВЫВОДЫ

Таким образом, полученные результаты свидетельствуют о некотором снижении

механических свойств сплава. Это снижение является допустимым и сплав с силицидным покрытием может использоваться для работы в окислительно-восстановительных средах, в то время как сплав без покрытия вообще не может быть использован при температурах выше 500–600 °С.

ЛИТЕРАТУРА

1. Справочник Тугоплавкие материалы в машиностроении / Под ред. А. Т. Туманова и К. И. Портного. — М., 1967.
2. Бухановский В. В. Влияние силицидно-керамических покрытий на высокотемпературную прочность и пластичность ниобиевого сплава системы Nb-W-Mo-Zr / В. В. Бухановский // *Металловедение и термическая обработка металлов*. — 2004. — № 2. — С. 29–34.
3. Бурханов Г. С. Тугоплавкие металлы и сплавы / Г. С. Бурханов, Ю. В. Ефимов // *Металлургия*. — 1986. — 352 с.
4. Гуревич С. М. *Металлургия и технология сварки тугоплавких металлов и сплавов на их основе* / С. М. Гуревич // *Наукова думка*. — 1977. — Вып. II. — С. 3–8.
5. Змий В. И. Влияние NaCl на диффузионные параметры, характеризующие процесс вакуумного силицирования вольфрама / В. И. Змий, П. И. Глушко, В. Ф. Трофимов // *Изв. АН СССР. Неорганические материалы*. — 1981. — № 4. — С. 644–646.
6. Мак. Лин. Д. *Механические свойства металлов* // *Металлургия*. — 1965. — М. — 431 с.

LITERATURA

1. *Spravochnik Tugoplavkie materialy v mashinostroenii* / Pod red. A. T. Tumanova i K. I. Portnogo. — M., 1967.
2. Buhanovskij V. V. Vliyanie silicidno-keramicheskikh pokritij na vysokotemperaturnuyu prochnost' i plastichnost' niobievogo splava sistemy Nb-W-Mo-Zr / V. V. Buhanovskij // *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. — 2004. — No. 2. — P. 29–34.
3. Burhanov G. S. Tugoplavkie metally i splavy / G. S. Burhanov, Yu. V. Efimov // *Metallurgiya*. — 1986. — 352 p.
4. Gurevich S. M. *Metallurgiya i tehnologiya svarki tugoplavkih metallov i splavov na ih osnove* / S. M. Gurevich // *Naukova dumka*. —

1977. — Вып. II. — P. 3–8.
5. Zmij V. I. Vliyanie NaCl na diffuzionnye parametry, harakterizuyuschie process vakuumnogo silicirovaniya vol'frama / V. I. Zmij, P. I. Glushko, V. F. Trofimov // Izv. AN SSSR. Neorganicheskie materialy. — 1981. — No. 4. — P. 644–646.
6. Mak. Lin. D. Mehanicheskie svojstva metallov // Metallurgiya. — 1965. — M. — 431 p.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЁНОК TbSb₂

З. У. Джабуа

*Департамент физики Грузинского технического университета,
Тбилиси, Грузия*

Поступила в редакцию 19.02.2016

Разработана технология приготовления тонких кристаллических плёнок TbSb₂ методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников Tb и Sb. При комнатной температуре, в области энергии фотонов 0,08–5 эВ, измерены спектры отражения и поглощения. Вычислены спектральные зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, функции потерь, показателей преломления и поглощения. Проанализировано поведение спектральных зависимостей оптических параметров.

Ключевые слова: плёнка, подложка, отражение, поглощение, функция потерь, диэлектрическая проницаемость.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК TbSb₂

З. У. Джабуа

Розроблено технологію приготування тонких кристалічних плівок TbSb₂ методом вакуумно-термічного випаровування з двох незалежних джерел Tb і Sb. При кімнатній температурі, на ділянці енергії фотонів 0,08–5 еВ, виміряні спектри відображення і поглинання. Обчислені спектральні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності, функції втрат, показників заломлення і поглинання. Проаналізовано поведінку спектральних залежностей оптичних параметрів.

Ключові слова: плівка, підкладка, відображення, поглинання, функції втрат, діелектрична проникність.

THE OPTICAL PROPERTIES OF THIN FILMS TbSb₂

Z. U. Dzhabua

A processes has been developed for growth of thin crystalline films TbSb₂ by thermal evaporation using Tb and Sb separate sources. The room-temperature optical spectra (reflectivity, absorption, loss-function, real and imiginary parts of dielectrical permitivity, index of refraction and absorption) have been studied at photon energy 0.08–5 eV. The behavior and energy position of features in the spectra have been analyzed.

Keywords: film, substrates, refraction, absorption, loss-function, dielectrical permitivity.

1. ВВЕДЕНИЕ

Диантимониды редкоземельных элементов (РЗЭ) являются интересными материалами с научной точки зрения и для практического применения. Например, в тонких плёнках диантимонидов Yb, Sm, Dy ион РЗЭ проявляет переменную валентность, в зависимости от технологических режимов приготовления можно получать плёнки с различной валентностью иона РЗЭ от 2,2 до 2,6, что в свою очередь существенно влияет на электрофизические и оптические свойства пленок [1–5]. Однако не все диантимониды РЗЭ исследованы достаточно полно. К таким малоизученным материалам относится Tb и Sb. В представленной работе разработана технология приготовления

тонких кристаллических плёнок TbSb₂ на различных кристаллических подложках и проведено исследование оптических свойств приготовленных плёнок при комнатной температуре в области энергии фотонов 0,08–5,5 эВ.

2. ЭКСПЕРИМЕНТ

Однофазные плёнки TbSb₂ приготовлены методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников Tb и Sb на подложках, изготовленных из ситалла, лейкосапфира и монокристаллического кремния. Исходными компонентами служили Tb и Sb с содержанием основного компонента соответственно 99,9 % и 99,9999 %. Температура подложки при приготовлении

плёнок составляла 900–960 К. Углы наклона испарителей Tb и Sb по отношению нормали подложки были одинаковыми и составляли $\sim 40^\circ$. Расстояния от испарителей Tb и Sb до подложки равнялись соответственно 40 и 45 мм. Толщина приготовленных плёнок варьировалась в пределах 1,1–2,2 мкм, скорость напыления была равна $\sim 75 \text{ \AA}/\text{с}$.

Рентгеновский микроанализ показал, что плёнки содержали 33,4 ат. % Tb и 66,4 ат. % Sb. Фазовый анализ плёнок проводили рентгеновским методом. Рентгенограммы снимали на CuK_α излучении с никелевым фильтром в режиме непрерывной записи со скоростью 0,5–1 град/мин. Идентификацию полученных рентгенограмм проводили путём их сравнения с штрихдиаграммами, построенными на основе рентгенодифрактограмм объемных кристаллов TbSb_2 . Эксперименты показали, что материал подложки не оказывает влияния на кристалличность и фазовый состав плёнок. Пребывание плёнок на открытом воздухе в течение 6–7 дней вызывает изменение цвета плёнок и появление на рентгенодифрактограммах дополнительных максимумов, не принадлежащих TbSb_2 , что свидетельствует о нестабильности плёнок на воздухе. Из плёнок TbSb_2 были сняты изображения поверхности во вторичных рентгеновских лучах, которые показали, что элементы распределены довольно равномерно.

В научной литературе отсутствуют данные об оптических свойствах плёнок TbSb_2 . В данной работе при комнатной температуре в области энергии фотонов 0,08–5 эВ получены спектры отражения и поглощения плёнок. В результате обработки спектров методом Крамерса-Кронига вычислены спектральные зависимости основных оптических параметров, таких как действительная и мнимая части диэлектрической проницаемости, функция потерь, коэффициенты отражения и поглощения.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ рентгенографических исследований показал, что приготовленные нами плёнки TbSb_2 являются однофазными, имеют ромбическую сингонию (структурный тип

SmSb_2) с параметрами решётки 6,14 \AA , 5,94 \AA и 17,68 \AA , что хорошо согласуется с литературными данными для объемных кристаллов TbSb_2 [6].

Типичный спектр отражения (R) и поглощения (α) плёнки TbSb_2 приведен на рис. 1. В спектре отражения при энергиях $\hbar\omega \leq 0,38$ эВ проявляется хорошо сформированный плазменный край, которому в глубокой инфракрасной области сопутствует высокая отражательная способность ($R \approx 0,75$). Минимум отражения расположен при энергии 0,39 эВ, а полоса отражения, которая обычно связана с межзонными переходами, расположена в относительно длинноволновом диапазоне максимумов при энергии 0,81 эВ. Определенные структуры также проявляются при энергиях 1,6 эВ и 2,9 эВ. Нужно отметить также резкое уменьшение отражения в видимой области спектра (как это видно на отдельном фрагменте), хотя для обычных межзонных переходов истощение осциляторных сил происходит только в вакуумном ультрафиолетовом диапазоне.

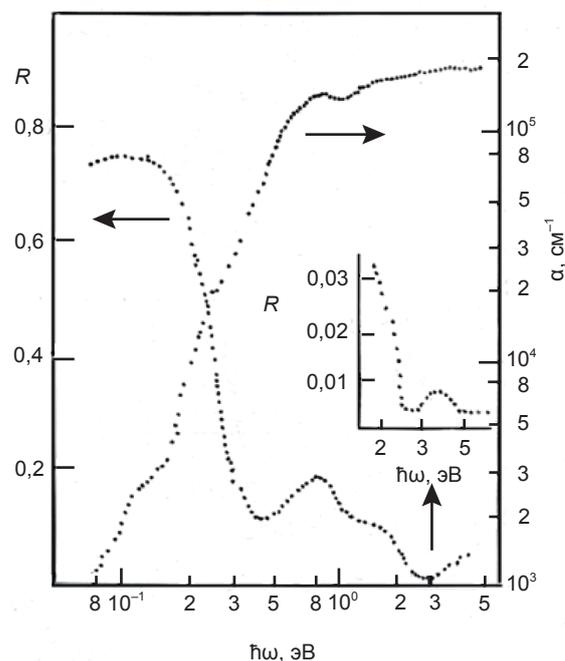


Рис. 1. Спектральные зависимости отражения (R) и поглощения (α) плёнок

В плёнках TbSb_2 край поглощения покрывает довольно широкую спектральную область — монотонное уменьшение коэффициента поглощения происходит от 0,5 эВ до 0,08 эВ. Нужно подчеркнуть,

что данный край поглощения ни энергетическим положением, ни характером частотной зависимости не может быть связан только с электронными переходами из валентной зоны в зону проводимости. В пользу этого соображения говорит спектр мнимой части диэлектрической проницаемости (рис. 2), максимум которой проявляется уже при энергиях 0,21 эВ и 0,30 эВ. В «золотой» фазе SmS максимум мнимой части диэлектрической проницаемости приписывается к энергетическим переходам $f-d$, которые существуют в энергетической щели в зоне проводимости [7].

Структуры в спектре отражения (рис. 4) при энергиях 1,6 эВ и 3,5 эВ обусловлены переходами электронов из валентной зоны в зону проводимости. Интервал между этими максимумами довольно хорошо согласуется с энергией расщепления конечной энергии электрона на t_{2g} и l_g состояния под воздействием кристаллического поля, хотя к такой интерпретации нужно относиться осторожно, поскольку как было сказано выше коэффициент отражения очень мал.

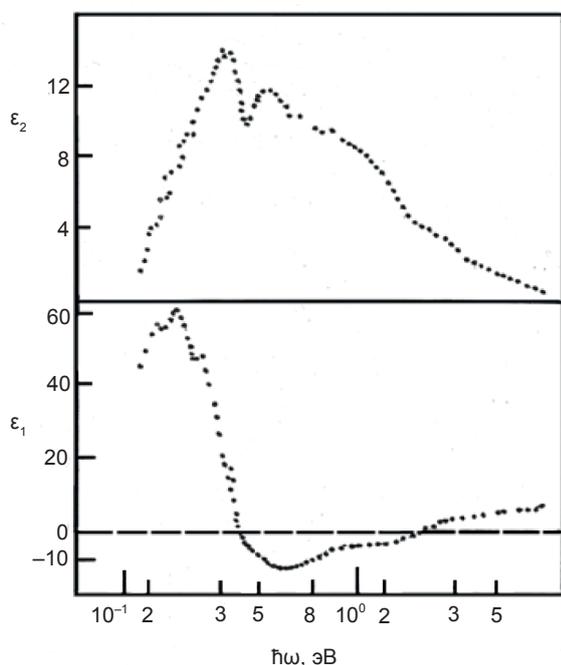


Рис. 2. Спектральные зависимости действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) части диэлектрической проницаемости плёнок

Из рис. 2 видно, что кривая спектральной зависимости действительной части

диэлектрической проницаемости дважды принимает нулевое значение, с положительным наклоном при 1,71 эВ и с отрицательным наклоном при 0,25 эВ. Первое нулевое пересечение связано с плазменными колебаниями носителей заряда, а второе, которое по энергии совпадает с максимумом ϵ_2 , вероятно, связано с $f-d$ переходами, как это имеет место в SmS [7, 8]. Существенные величины ϵ_1 в инфракрасной области спектра еще раз подтверждают мнение о том, что в зонном спектре пленок ТЬСЬ₂ должна существовать узкая энергетическая щель.

Из анализа спектральных зависимостей показателей преломления и поглощения (рис. 4) и функции потерь (рис. 3) можно заключить, что в поглощении существенную роль играет единственный механизм при энергии максимума показателя поглощения 0,4 эВ. Это подтверждает пологий характер хода показателя поглощения и резкое уменьшение показателя преломления в данной области энергии. Хорошо сформированный основной максимум функции потерь по своему энергетическому положению хорошо согласуется с энергией нулевого значения ϵ_1 — 1,71 эВ, что еще раз подтверждает основополагающую роль плазменных колебаний свободных носителей заряда в дисперсии оптических параметров при данной энергии.

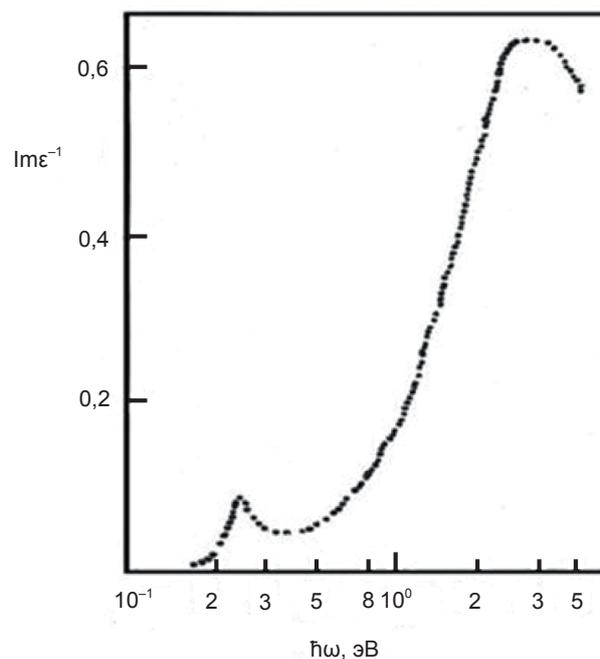


Рис. 3. Спектр функции потерь

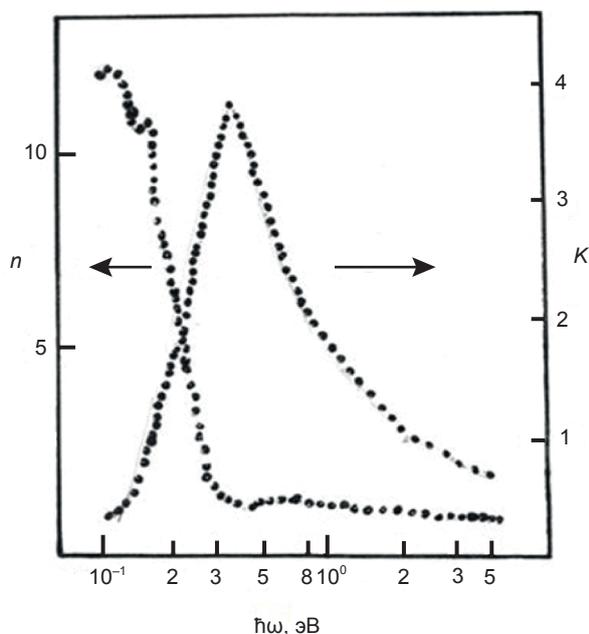


Рис. 4. Спектры показателей отражения (n) и поглощения (k)

4. ВЫВОДЫ

Разработана технология приготовления тонких кристаллических плёнок $TbSb_2$ методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников компонентов.

При комнатной температуре в области энергии фотонов 0,08–5 эВ измерены спектры отражения и поглощения. Рассчитаны спектры действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, функции потерь, коэффициенты отражения и переходы электронов из валентной зоны в зону проводимости. Показано, что в поглощении основную роль играет один определённый механизм, с максимумом показателя поглощения в близости 0,4 эВ, и плазменные колебания свободных носителей заряда играют определяющую роль в дисперсии оптических параметров плёнок $TbSb_2$. Высокие значения действительной части диэлектрической проницаемости в инфракрасной области спектра свидетельствует о существовании узкой энергетической щели в зонном спектре плёнок $TbSb_2$.

Автор выражает глубокую благодарность С. Цеве за помощь в проведении оптических экспериментов и обсуждении результатов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Глурджидзе Л. Н., Дадяни Т. О., Плавинский Т. Л., Гигинеишвили А. В.,

Санадзе В. В., Финкельштейн Л. Д., Ефремова Н. Н. Промежуточная валентность иттербия в плёнках $YbSb_2$ // ФТТ. — 1988. — Т. 30, № 4. — С. 1171–1173.

2. Jabua Z. U., Gigineishvili A. V. Influence of Samarium ion valence on The Optical Properties of Samarium Diantimonide Thin Films // 25th Rare Earth Research Conference. Tuscaloosa, Alabama. — USA, 2008. — 167 p.
3. Jabua Z. U., Tabatadze I. G., Gigineishvili A. V. — 2011. — Vol. 47, No. 3. — P. 218–222.
4. Trapaidze I., Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili A., Iluridze G., Minashvili T., Davitadze K. The absorption spectra of $PrSb_2$ thin films of golden colour // 76 Annual Conference of The DPG (Deutschen Physikalischen Gesellschaft) and DPG-fruhjahrstagung 2012 (Spring Meeting) of the Condensed Matter Section (SKM). — Berlin, 2012. — 224 p.
5. Jabua Z. U., Kupreishvili I. L., Gigineishvili A. V. Optical properties of $PrSb_2$ thin films of dark blue colouring // Phys. Syrf. Engeen. — 2013. — Vol. 11, No. 1. — P. 22–25.
6. Eatough N. L., Hall Y. T. High pressure synthesis of rare earth diantimonides // Inorg. Chem. — 1969. — Vol. 8. — P. 1439–1445.
7. Travaglini G., Wachter P. Low-energy electronic structure of intermediate-valence «golden» SmS // Phys. Rev. — 1984. — Vol. 30, No. 10. — P. 5877–5881.
8. Фарберович О. В. Зонная структура и фазовый переход полупроводник-металл в соединении SmS // ФТТ. — 1979. — Т. 21. — С. 3434–3439.

LITERATURA

1. Glurdzhidze L. N., Dadiani T. O., Plavinskij T. L., Gigineishvili A. V., Sanadze V. V., Finkel'shtejn L. D., Efremova N. N. Promezhutochnaya valentnost' itterbiya v plekakh $YbSb_2$ //FTT. — 1988. — Vol. 30, No. 4. — P. 1171–1173.
2. Jabua Z. U., Gigineishvili A. V. Influence of Samarium ion valence on The Optical Properties of Samarium Diantimonide Thin Films // 25th Rare Earth Research Conference. Tuscaloosa, Alabama. — USA, 2008. — 167 p.
3. Jabua Z. U., Tabatadze I. G., Gigineishvili A. V. — 2011. — Vol. 47, No. 3. — P. 218–222.
4. Trapaidze I., Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili A., Iluridze G., Minashvili T., Davitadze K.

- The absorption spectra of PrSb_2 thin films of golden colour // 76 Annual Conference of The DPG (Deutschen Physikalischen Gesellschaft) and DPG-fruhjahrstagung 2012 (Spring Meeting) of the Condensed Matter Section (SKM). — Berlin, 2012. — 224 p.
5. Jabua Z. U., Kupreishvili I. L., Giginishvili A. V. Optical properties of PrSb_2 thin films of dark blue colouring // Phys. Syrf. Engen. — 2013. — Vol. 11, No. 1. — P. 22–25.
 6. Eatough N. L., Hall Y. T. High pressure synthesis of rare earth diantimonides // Inorg. Chem. — 1969. — Vol. 8. — P. 1439–1445.
 7. Travaglini G., Wachter P. Low-energy electronic structure of intermediate-valence «golden» SmS // Phys. Rev. — 1984. — Vol. 30, No. 10. — P. 5877–5881.
 8. Farberovich O. V. Zonnaya struktura i fazovyy perehod poluprovodnik-metall v soedinenii SmS // FTT. — 1979. — Vol. 21. — P. 3434–3439.

УДК 621.793.3:620.17:620.178.169

ПРИМЕНЕНИЕ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОДУКТА «БАРХОС» В CVD-МЕТОДЕ ПОЛУЧЕНИЯ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

С. А. Крохмаль, Т. Н. Зуева, А. А. Суцая

*Институт физики твердого тела, материалов и технологий ННЦ «ХФТИ»,
Украина*

Поступила в редакцию 15.03.2016

Проведен анализ последних публикаций по методам CVD и структурных особенностей покрытий, получаемых этими методами. Исследованы структуры и размеры структурных компонентов карбидохромовых покрытий, полученных в диапазоне температур 400–550 °С из ХОЖ «Бархос», а также состав поверхностного слоя таких покрытий.

Ключевые слова: слоистость карбидохромового покрытия, жидкофазная инъекция прекурсора, поперечный излом, размеры структурных элементов, элементный и фазовый состав поверхностного слоя.

ЗАСТОСУВАННЯ ТЕХНІЧНОГО ПРОДУКТУ «БАРХОС» В CVD-МЕТОДІ ОДЕРЖАННЯ КАРБИДОХРОМОВИХ ПОКРИТТІВ

С. О. Крохмаль, Т. М. Зуєва, А. А. Суца

Проведено аналіз останніх публікацій по методах CVD і структурних особливостей покриттів, одержуваних цими методами. Досліджено структури та розміри структурних компонентів карбидохромових покриттів, отриманих у діапазоні температур 400–550 °С із ХОР «Бархос», а також склад поверхневого шару таких покриттів.

Ключові слова: шаруватість карбидохромового покриття, рідкофазна інжекція прекурсору, поперечний злам, розміри структурних елементів, елементний й фазовий склад поверхневого шару.

APPLICATION OF TECHNICAL PRODUCT «BARHOS» IN THE CVD-METHOD OBTAINING OF CHROMIUM CARBIDE COATINGS

S. A. Krokhmal', T. N. Zueva, A. A. Sushchaya

The analysis of the recent literature on CVD methods and structural features of the coatings obtained by these methods was carried out. The structures and sizes of structural components of chromium carbide coatings obtained in the temperature range from 400–550 °C HOZh «Barkhos» as well as the composition of the surface coating layer was investigated.

Keywords: lamination of the coating chromium carbide, liquid-phase precursor injection, transverse fracture, the size of the structural elements, elemental and phase composition of the surface layer.

ВВЕДЕНИЕ

Основными методами получения покрытий в настоящее время являются магнетронное распыление, ионно-плазменный метод, а также электрохимическое осаждение покрытий. При использовании этих методов можно эффективно управлять фазовым и элементным составом покрытий в процессе их роста. Использование указанных методик наиболее эффективно при получении защитных покрытий на плоских изделиях и телах вращения. Однако при получении равнотолщинных покрытий на поверхностях сложного профиля возникают сложности технологического характера.

Покрытия на изделиях сложной формы можно получать при химическом осаждении

из газовой фазы, что обусловлено высокой степенью хаотизации конденсируемых частиц. Также этот метод эффективен для нанесения покрытий на внутренние полости и, в частности, на внутренние поверхности труб. В литературе встречаются также данные об использовании CVD-методов для получения защитных покрытий для получения покрытий на изделия сложной геометрии. Специфика данных методов состоит в том, что при всей относительной простоте процесса и применяемого оборудования необходимо обеспечить равномерный нагрев покрываемой поверхности и доставку к ней достаточного количества прекурсора. Скорости осаждения покрытия, реализуемые способами CVD,

определяются количеством прекурсора и могут достигать 1 мм/час, обеспечивая при этом высокую коррозионную и эрозионную стойкость.

Используя CVD-методы можно получать наномодифицированные материалы, обеспечивающие высокие эксплуатационные характеристики обработанных поверхностей.

Современные технологии, основанные на использовании CVD-методов, позволяют в широких пределах варьировать размеры структурных элементов (зерен, фаз, слоев и т. д.). Как показал анализ, при переходе к микро- и наноструктурам может быть выделено как минимум два критических размера при достижении которых происходит существенное изменение механизма упрочнения ($d_{\text{крит1}} = 1$ мкм; $d_{\text{крит2}} = 30$ нм [1]). Для покрытий и тонких слоев такое увеличение уровня прочности может быть относительно легко достижимо (в отличие от объемных материалов) и полезно для повышения надежности и эксплуатационных свойств узлов оборудования.

Получение наноструктур CVD методами может быть обеспечено при использовании в качестве прекурсоров металлоорганических соединений.

Осаждаемые покрытия обладают высокими эксплуатационными свойствами. Так, использование аморфных хромкарбидных и хром-карбо-нитридных покрытий, полученных химическим осаждением из газовой фазы смеси бис-бензолхрома и NH_3 (или N_2H_4), позволяет увеличить стойкость к различным видам износа.

Для оптимизации процесса получения таких покрытий были проведены работы [2, 3] по выбору прекурсоров, обеспечивающих получение покрытий требуемого состава, по термодинамическим расчетам для выбора прекурсоров, по оптимизации условий осаждения и механизмов реакции, а также по управлению содержанием углерода в хромовых покрытиях.

Дальнейшее улучшение эксплуатационных характеристик хромкарбидных и хром-карбо-нитридных покрытий достигается применением слоистых материалов. Использование впрыска переменной газовой смеси аргона и метана для получения многослойных

покрытий типа Cr/CrC с толщинами слоев от 20 до 300 нм [4, 5] и суммарной толщиной 1,5 мкм показало, что такие слоистые металл-керамические покрытия на основе хрома со слоями нанометрового размера по своим механическим и трибологическим свойствам заметно превосходят покрытия, состоящие из индивидуальных компонентов этих слоев.

Для получения слоистых покрытий заданного профиля и периодичности слоев с использованием в качестве прекурсора хромоорганической жидкости (ХОЖ) «Бархос», представляющего собой смесь гомологов бис-ареновых соединений хрома, авторами [6] использовалось периодическое импульсное изменение давление газа-разбавителя в зоне осаждения.

В работе [7] описана новая технология прямого впрыска (инъекции) жидкого прекурсора (DLI-direct liquid injection) в реакционный объем для CVD процессов. Эта технология реализуется при давлении вплоть до атмосферного и является перспективной для промышленного применения и требует высокого расхода прекурсора. DLI-CVD-технологии легко поддаются термодинамическим расчетам, т. е. оценке влияния основных параметров роста, таких как температура, общее давление и исходный фазовый состав газа на состав осажденных фаз. На основании результатов этих расчетов, покрытия из карбидов и нитридов хрома и металлического хрома были успешно осаждены методом DLI-CVD при атмосферном давлении, как в виде отдельных фаз, так и наноструктурированных многослойных твердых покрытий [7]. В качестве реагента применяли бис-бензол хрома, к использованию которого авторы вернулись после более чем пятнадцатилетнего перерыва в работах с этим прекурсором.

Для повышения эффективности промышленного применения получаемых методом DLI-CVD покрытий проводились работы [8, 9], посвященные разработке и оптимизации механизмов подачи реагента и конструкционной оснастки. С этой целью предложен вариант впрыска (инъекции) жидкого прекурсора путем создания пульсации давления с помощью ультразвукового распылительного сопла [9]. Отличительной особенностью

этого способа является отказ от использования газа-носителя. Мгновенное испарение распыленных капелек приводит к резкому импульсу давления в реакторе. Быстрое расширение паров прекурсора в реакционной камере способствует их «хорошему перемешиванию» в реакторных условиях, что позволяет получать достаточно однородные по толщине покрытия на изделиях сложной формы. Применение такого способа доставки реагента позволило получать слоистые карбидохромовые покрытия со скоростью роста 15 мкм/мин [10].

Приведенные результаты свидетельствуют об активизации исследований по развитию CVD процессов и актуальности данного направления исследований. Экономическая эффективность процесса зависит также от стоимости прекурсоров, которые применяют для получения покрытий. Особое внимание привлекает процесс с использованием технического продукта ХОЖ «Бархос», стоимость которого более чем в 10 раз ниже стоимости очищенного бис-бензолхрома, применяемых в традиционных технологиях.

Задачей настоящей работы являлись исследования возможностей получения, структуры и свойств карбидохромовых покрытий из технического продукта ХОЖ «Бархос».

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Эксперименты по осаждению карбидохромовых покрытий из ХОЖ «Бархос» (ТУ-1149-78) проводили на лабораторной экспериментальной установке, конструкция которой позволяла осуществлять осаждение покрытий с достаточно высокими скоростями осаждения и обеспечивала максимальную эффективность использования прекурсора и высокие скорости осаждения покрытия. Доставку реагента максимально близко к зоне осаждения осуществляли в жидком виде с учетом его физических свойств.

Для этого внутри кварцевой вакуумной камеры был установлена отдельная индукционно прогреваемая камера осаждения меньшего объема, на стенках которой размещались покрываемые образцы. Подачу реагента проводили в жидкой фазе вплоть до камеры осаждения по каналу, который входил внутрь камеры и прогревался до

температуры, необходимой для испарения жидкого реагента, и через распределительные сопла поступал на покрываемые образцы. Нагрев сопла происходил как за счет теплового излучения со стенок реакционного объема, так и за счет индукционных токов. Перегреву канала препятствовал отбор тепла на нагрев и испарение реагента. Это позволяло избежать непроизводительного расхода реагента и зарастания отверстий распределительного сопла. Объем реакционной камеры составлял 0,1 л, а реактора — 2 л. При этом площадь внутренней поверхности составляла 125 см², а отношение S/V — 1,25, где S — площадь реакционной зоны (зоны осаждения), а V — ее объем.

Регулировку скорости отвода продуктов распада из зоны осаждения проводили изменением площади отверстий в торцевых крышках реакционного объема. Высокую скорость отвода продуктов распада достигали за счет соотношения объемов реакционного объема (зоны) и реакционной камеры. Изменение соотношения S/V осуществляли снижением сечения реакционного объема при постоянной его высоте путем его замены. Температуру подложки контролировали по показаниям измерительной аппаратуры высокочастотного генератора ВЧИ4-10У4, предварительно определив зависимость температуры реакционного объема от мощности, подводимой от генератора. Оценку давления внутри камеры осаждения производили по измеренному давлению на выходе реакционной камеры и соотношения объемов данной камеры и камеры осаждения.

Скорость подачи реагента в ходе экспериментов изменяли от 1,5 до 9 г/час. Достигнутые скорости осаждения покрытия при этом составляли 0,1–12 мкм/мин. Температуру поверхности осаждения в ходе процесса осаждения поддерживали в диапазоне от 400 до 530 °С.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В результате экспериментов были получены хромкарбидные покрытия на подложках из различных материалов. Металлографические исследования характерных структур

покрытий, полученных в ходе экспериментов, показаны на рис. 1.

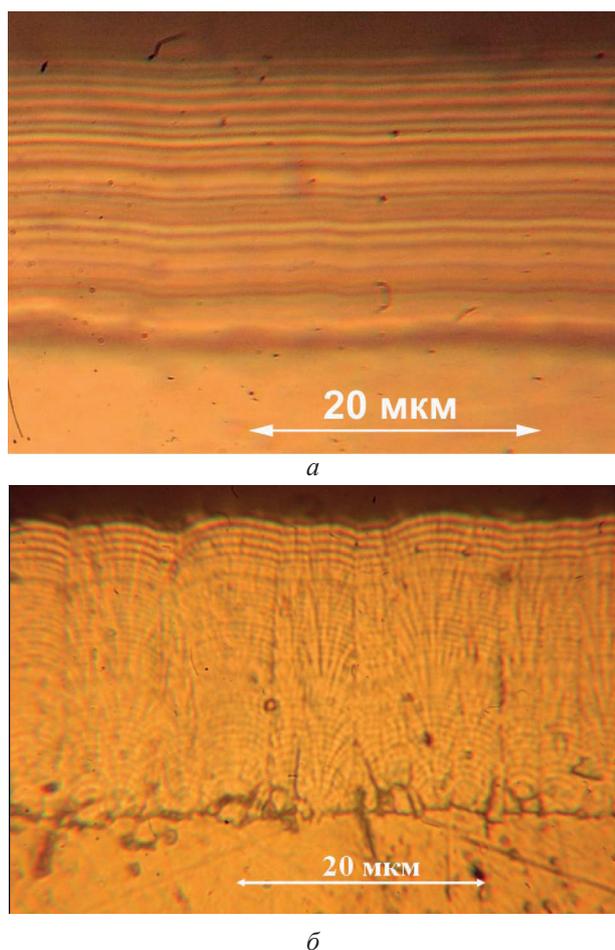


Рис. 1. Характерные структуры карбидохромовых покрытий: *а* — слоистая, *б* — слоисто-столбчатая

Структуру покрытий выявляли на поперечных металлографических шлифах с использованием травления реактивом Мураками. Одной из причин возникновения слоистости в покрытиях являются сильные колебания, как давления в реакционном объеме, так и температуры покрываемой поверхности в процессе осаждения покрытия [6, 10].

Толщина слоев в покрытии изменялась от 0,08 мкм до 1–2 мкм. Визуально слои отличались по цвету — «темные» и «светлые», при этом толщина «темных» слоев была заметно меньше. Исследования авторов [11] работы показали, что слои отличаются не только содержанием углеродсодержащих примесей, но и различной дисперсностью покрытий. Такие покрытия, полученные в диапазоне температур 400–500 °С, содержат кристаллиты двух рангов — 10 и 80 нм.

Структурные особенности полученных покрытий исследовали на свежих изломах покрытия с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7001F фирмы JEOL.

Была определена температурная граница образования слоистых покрытий, получаемых методами MOCVD с использованием в качестве реагента технического продукта ХОЖ «Бархос».

На рис. 2 представлены фотографии сколов покрытия при разном увеличении, полученных в диапазоне температур 380–400 °С на медной подложке. Как видно, образования слоистой структуры на изломе при увеличении 10,000 не наблюдается. Фотографии сколов покрытия в двух перпендикулярных плоскостях, представленные на рис. 3, демонстрируют различную морфологию поверхности излома. Причиной различия

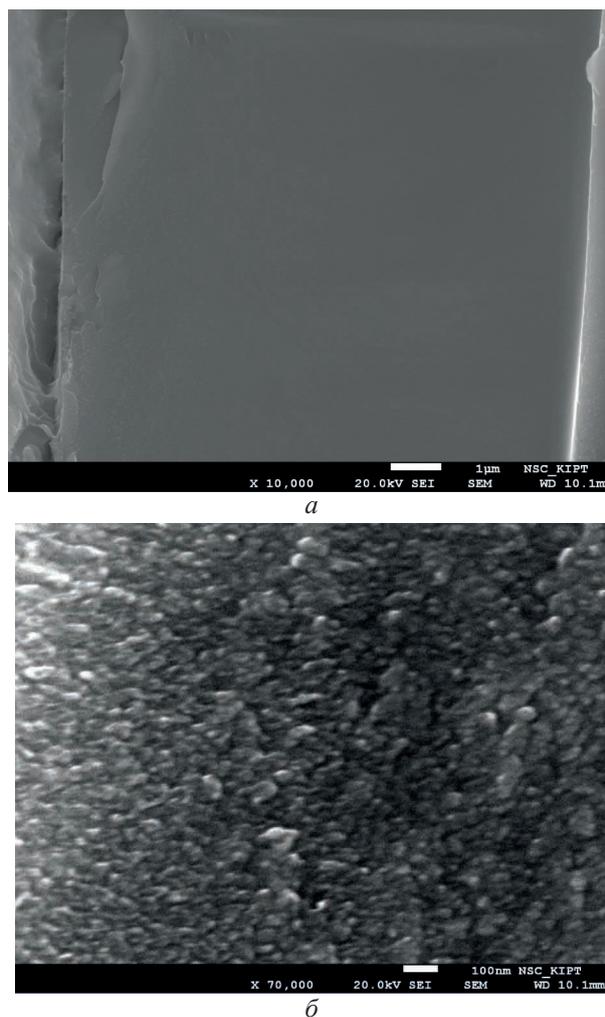


Рис. 2. Сколы пиролитического карбидохромового покрытия толщиной 10 мкм *а* — $\times 10000$; *б* — $\times 70000$

может являться либо анизотропия свойств материала, либо различия в направлениях воздействия приложенных сил, вызвавших разрушение покрытия. Размеры структурных элементов покрытия свидетельствуют об аморфности покрытия. А поскольку аморфные покрытия не имеют анизотропии свойств, то, скорее всего, различие в морфологии поверхности излома обусловлено различием в направления приложения сил, вызвавших излом покрытия.

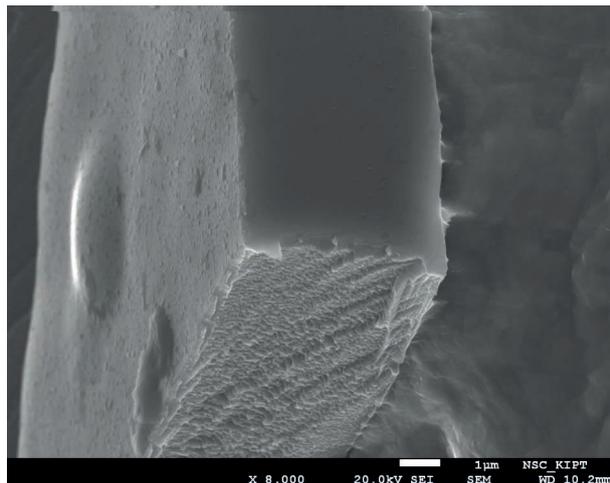


Рис. 3. Два вида поверхности излома одного и того же покрытия пиролитического хрома, полученного при $T_{oc} = 380\text{--}400\text{ }^{\circ}\text{C}$ на медной подложке

Небольшое увеличение температуры осаждения до $400\text{--}430\text{ }^{\circ}\text{C}$ при таких же условиях осаждения приводит к появлению слоев внутри покрытия рис. 4.

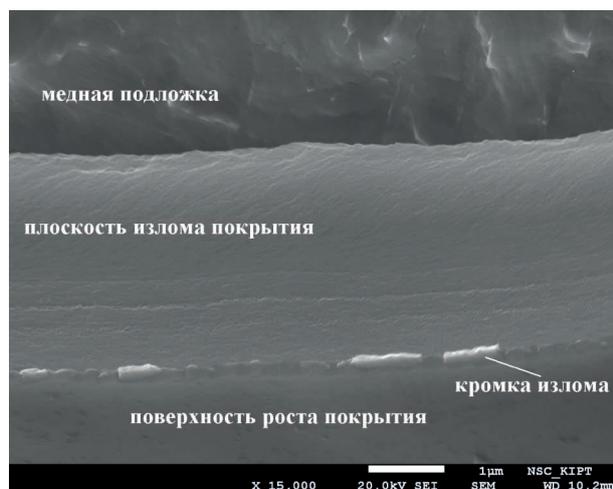


Рис. 4. Появление слоев в покрытии пиролитического хрома, полученного при $T_{oc} = 400\text{--}430\text{ }^{\circ}\text{C}$ на медной подложке

При температуре осаждения покрытия $500\text{ }^{\circ}\text{C}$ на рис. 5 видно появление слоистой структуры покрытия.

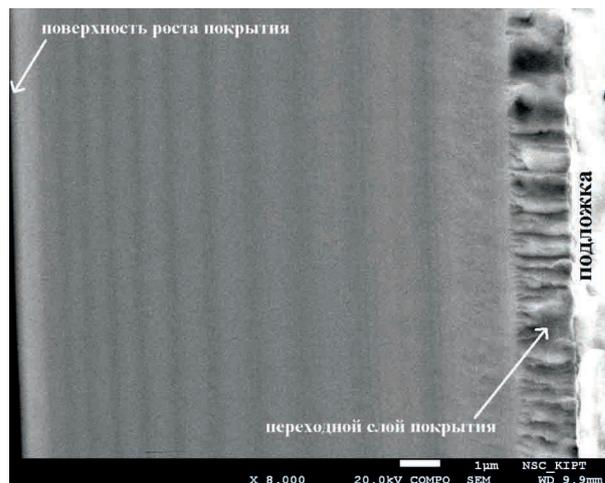


Рис. 5. Слоистое покрытие пиролитического хрома, полученного при $T_{oc} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ на медной подложке; средняя скорость осаждения $4,5\text{--}6\text{ мкм/мин}$; отношение $S/V = 6\text{ см}^{-1}$

Средняя за время процесса скорость осаждения составляла $4,5\text{--}6\text{ мкм/мин}$. Образование переходного слоя со столбчатой структурой небольшой толщины ($\approx 1\text{ мкм}$) на начальной стадии осаждения характерно при осаждении таких покрытий [12].

Далее, со скачком давления в зоне осаждения, обусловленного появлением большого количества продуктов распада, происходит рост покрытия, имеющего слоистую структуру. Резкое возрастание давления в зоне реакции в сочетании с ограниченностью скорости откачки обуславливает образование слоев. Давление продуктов распада может превышать давление исходного реагента в $10^2\text{--}10^3$ раз, а скорость роста покрытия может достигать значения на уровне 40 мкм/мин [13]. Как видно из рис. 5, толщина слоев покрытия по мере его роста снижается примерно в три раза. Толщина светлых слоев снижается приблизительно с $1,2\text{ мкм}$ до $0,4\text{ мкм}$, темных — с $0,6\text{ мкм}$ до $0,2\text{ мкм}$. Отсутствие четкой границы между слоями не позволяет точно определять размеры слоев и их периодичность. Этот фактор, с нашей точки зрения, может положительно сказываться на прочности связи между слоями покрытия. При более внимательном рассмотрении видно, что темные слои могут «расщепляться» на более тонкие подслои рис. 5.

Снижение толщины всех слоев по мере удаления от подложки связано с порционным характером подачи реагента и плавным снижением скорости его подачи в течение процесса при расходе порции, которая обусловлена как конструкционной особенностью распределительного сопла, так и способом подачи прекурсора. Таким образом, осуществляя более тонкую регулировку скорости подачи реагента в зону осаждения, можно регулировать толщины получаемых слоев покрытия. Решение этой задачи требует изменение конструкции дозирующего устройства действующей лабораторной установки, которое позволит снизить дискретность подачи прекурсора.

Снимок поверхности скола покрытия для случая, когда реакционная камера являлась одновременно и реакционным объемом, приведен на рис. 6.

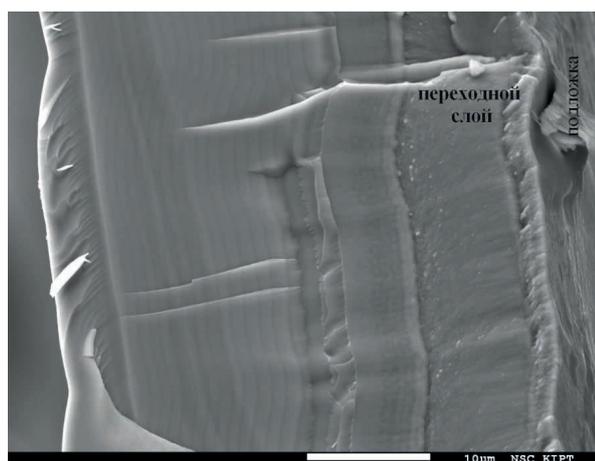


Рис. 6. Слоистое покрытие пирохромического хрома, полученного при $T_{oc} = 500$ °С на алюминиевой подложке; средняя скорость осаждения 1–1,2 мкм/мин; отношение $S/V = 0,065$ см⁻¹

Осаждение покрытия в этом эксперименте вели сначала при скорости подачи реагента 9 г/час, а потом со скоростью 3 г/час. Сравнительно высокая скорость подачи реагента на первом этапе осаждения покрытия не могла обеспечить заметных импульсов (перепадов) давления в зоне осаждения для образования слоистой структуры покрытия. Фиксированная скорость откачки из реакционной камеры, обусловленная параметрами откачной системы экспериментальной установки, а также избыток паров реагента в объеме нивелировали перепады как парциального

давления реагента, так и общего давления в камере. Кроме того, такой режим приводит к непроизводительному расходу прекурсора. В результате, особенно на начальной стадии, покрытия имели столбчатую и слоистостолбчатую структуру. Элементы слоистости в структуре покрытия стали проявляться по мере снижения температуры подложки, обусловленной сильной эндотермичностью процесса осаждения. После снижения скорости подачи реагента до 3 г/час на втором этапе осаждения, при неизменной скорости откачки из системы и мощности нагрева покрываемой поверхности, перепады давления, обусловленные автоколебательным характером процесса осаждения [14], возросли, так как система откачки из зоны реакции смогла обеспечить необходимую скорость отвода продуктов распада, а соответственно и перепад давления над поверхностью роста покрытия. Толщина «светлых» слоев покрытия при этом составила 0,3–0,6 мкм, а «темных» — 0,08–0,15 мкм.

Слои карбидохромового покрытия отличаются по своему размеру, составу, структуре и фазовому составу. Известно [11], что покрытия, получаемые в проточном реакторе из ХОЖ «Бархос» в диапазоне температур 400–500 °С содержат карбид хрома Cr_7C_3 , находящийся в ультрадисперсном (нанокристаллическом) состоянии. Также в состав получаемых покрытий входят рентгеноаморфный кристаллический хром, как свободный, так и связанный углерод [12, 15]. Кроме того, в составе покрытия были обнаружены водород, кислород и азот. Так, поверхностный слой покрытия содержит 2–3 % (ат.) азота и ≈ 1 % (ат.) водорода.

Образование слоев покрытия происходит при переходном режиме ведения процесса осаждения на границе между кинетической и диффузионной областью протекания процесса. Переходная область протекания процесса представляет особый интерес с точки зрения свойств получаемых горизонтально-слоистых покрытий. Диаграмма вероятностных режимов формирования структур и фазового состава в зависимости от параметров процесса осаждения, получаемых

пиrolитических карбидохромовых покрытий приведена в работе авторов [16]. В структуре горизонтально-слоистых покрытий наблюдаются как однородные слои аморфной фазы, так и слои кристаллической хром-карбидной смеси. Осаждение покрытий происходит попеременно по механизму, характерному для кинетической области, и по механизму диффузионной области. Автоколебания параметров осаждения (температуры, концентраций, давления), обусловленные эндотермическим эффектом термического распада МОС, а также конечной скоростью отвода продуктов распада из реакционной зоны, приводит к периодическому изменению режима осаждения покрытий (от кинетического к диффузионному) и тем самым получению слоев покрытия с существенно различающимися фазовым составом и структурой. Общий вид излома такого покрытия показан на рис. 7.

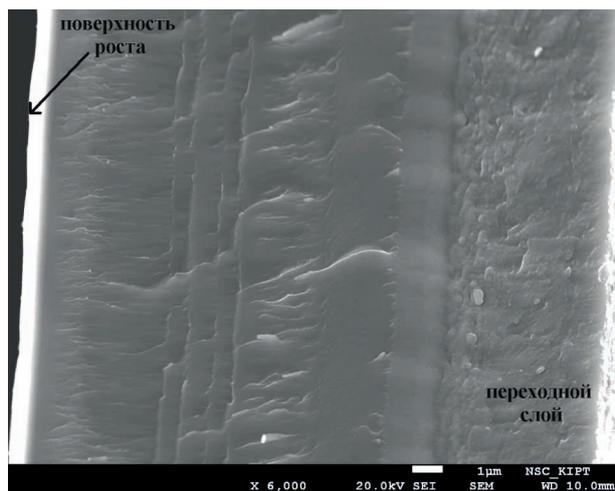


Рис. 7. Общий вид поверхности излома слоисто-столбчатого пиrolитического карбидохромового покрытия на графите, 500 °С, толщина покрытия 18 мкм, средняя скорость осаждения 0,9 мкм/мин; отношение $S/V = 0,08 \text{ см}^{-1}$

Толщина переходного слоя от подложки несколько увеличена — 5–5,5 мкм, что является следствием примененной схемы процесса осаждения. Далее следуют слои покрытия толщиной от 0,7 до 4 мкм.

Снимок этой же поверхности излома покрытия при большом увеличении, выполненный с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7001F, представлен на рис. 8. Как видно из рисунка, размеры структурных элементов покрытия со

слоисто-столбчатой структурой изменяются в пределах от 10 до 25 нм.

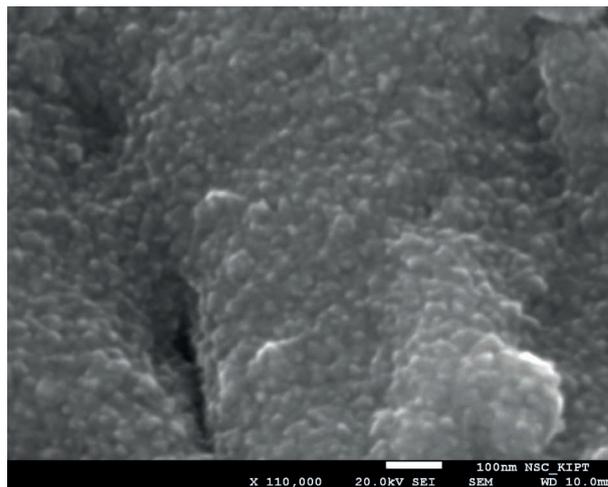


Рис. 8. Поверхность скола слоисто-столбчатого пиrolитического карбидохромового покрытия толщиной 18 мкм, полученного при температуре осаждения 500 °С, отношение $S/V = 0,08 \text{ см}^{-1}$, средняя скорость осаждения — 0,9 мкм/мин, $\times 110,000$

Снимок участка поверхности излома покрытия со слоистой структурой при большом увеличении, общий вид которого приведен на рис. 6, показан на рис. 9.

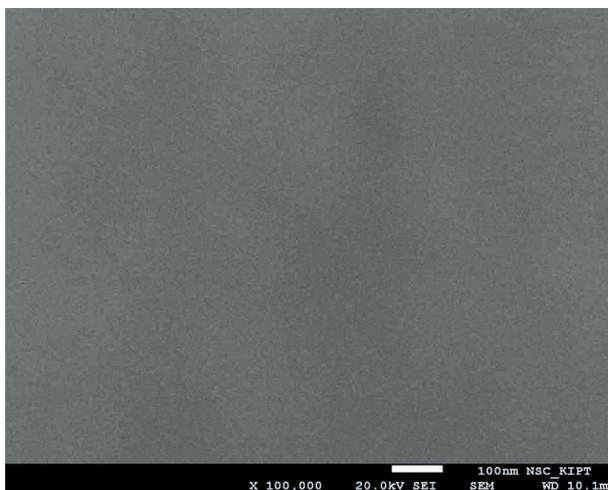


Рис. 9. Фрагмент поверхности излома слоистого участка карбидохромового покрытия, полученного на алюминиевой подложке, ширина участка 1,2 мкм; увеличение 100,000

Толщина светлых слоев такого карбидохромового покрытия 200–300 нм, темных — 80–120 нм. Структурные элементы этого покрытия имеют размеры порядка 2–4 нм.

Таким образом, видно, что покрытия с горизонтально-слоистой структурой формируются из более мелких структурных элементов.

Возможности применения метода МОСVD для получения карбидохромовых покрытий на поверхности сложного профиля с высокими скоростями роста рассмотрены в работе [17].

В опубликованной работе авторов, занимающихся проблемами осаждения покрытий из бис-ареновых соединений [9], рассмотрены возможности масштабирования результатов исследований в промышленных процессах для коммерциализации CVD методов.

Для более детальных исследований состава и структуры получаемых карбидохромовых покрытий был использован метод РФЭС в сочетании с послойным стравливанием материала покрытия с помощью ионов аргона. Исследования покрытия методами РФЭС показали, что в состав приповерхностного слоя карбидохромового покрытия помимо хрома и его карбидов входят углерод, кислород, азот и водород. Появление кислорода и азота в покрытии обусловлено наличием остаточной атмосферы в объеме реактора. Кроме того, дополнительное появление оксидов хрома в приповерхностном слое покрытия возможно во время вскрытия установки после процесса осаждения покрытия, когда образцы еще имеют температуру, близкую к температуре осаждения и достаточную для образования оксидов. Источником углерода и водорода в слоях покрытия являются осколки ареновых соединений, образующиеся при термораспаде прекурсора, которые замуровываются в покрытие в процессе его роста. Предварительные исследования элементного состава покрытия показали, что приповерхностный слой покрытия обогащен оксидами хрома, количество которых превышает содержание металлического хрома. Это является следствием попадания атмосферного кислорода на горячую подложку.

Это подтверждается тем, что при повышенном содержании карбида хрома в покрытии соответственно снижается соответственно (рис. 10) суммарное содержание оксидов от CrO до CrO₃, поскольку кислород взаимодействует только с металлическим хромом.

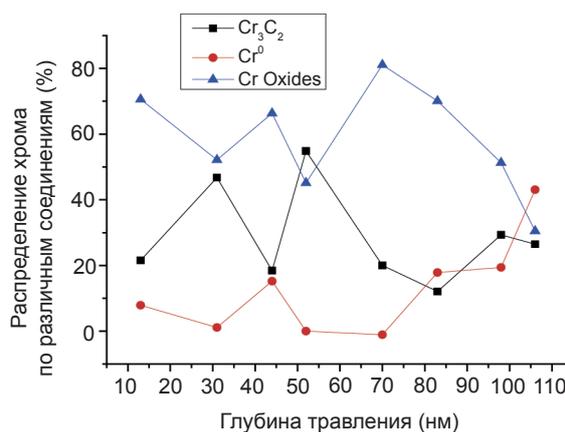


Рис. 10. Профили распределения хрома и его соединений в приповерхностном слое покрытия

Массовое содержание хрома в покрытии составляет 60–75% (масс.), а углерода 10–25% (масс.), как это показано на рис. 11.

Содержание большого количества кислорода на такой глубине может свидетельствовать о том, что процесс осаждения на еще горячей подложке мог продолжаться после напуска атмосферы в камеру в присутствии паров прекурсора.

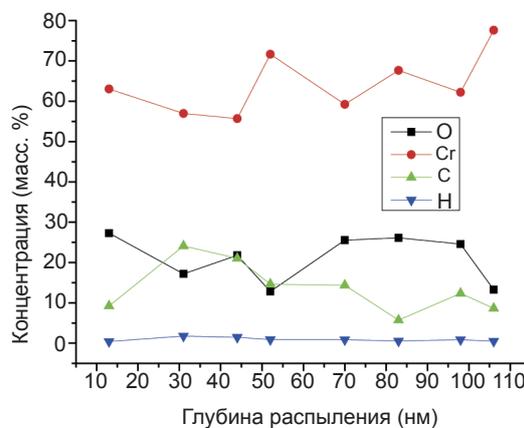


Рис. 11. Профили распределения основных элементов в приповерхностном слое покрытия

Соотношение содержания углерода и водорода в приповерхностном слое покрытия, приведенное на рис. 12, может говорить о присутствии бензольных колец и свободного углерода.

Возрастание содержания кислорода на глубине 100 нм, скорее всего, говорит о том, что в процессе осаждения при атмосферном давлении на поверхностиросло более 100 нм покрытия.

Очевидно, что дальнейшие исследования покрытия позволят более точно

определить периодичность слоев покрытия и их элементный и фазовый состав.

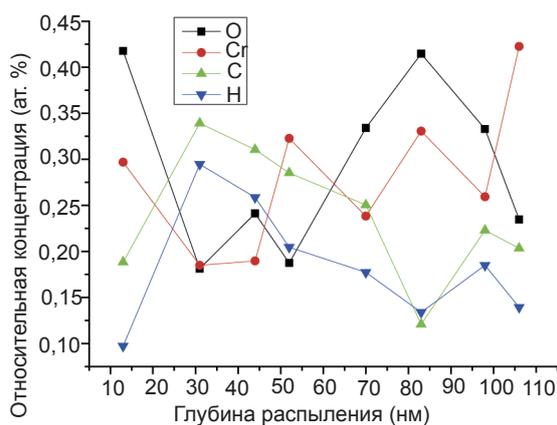


Рис. 12. Профили распределения основных элементов в приповерхностном слое покрытия

Проведенные ранее исследования коррозионной [18] и кавитационной [19, 20] стойкости таких карбидохромовых покрытий свидетельствуют о том, что именно структурные особенности покрытий являются причиной их повышенной стойкости к износу.

ВЫВОДЫ

1. Метод MOCVD позволяет получать слоистые карбидохромовые покрытия с толщиной слоев от 0,08 до 4 мкм из ХОЖ «Бархос», который выпускается промышленным способом.
2. Размеры структурных элементов полученных карбидохромовых покрытий лежали в диапазоне от 2 до 40 нм.
3. Размеры слоев покрытия и его структурных элементов определяются как параметрами проведения процесса осаждения (температурой, давлением, скоростью отвода продуктов распада из зоны осаждения и концентрацией прекурсора), так и геометрией реакционной зоны.

ЛИТЕРАТУРА

1. Материалы 51-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности» // Украина. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2011. — 430 с.
2. Schuster F. and Maury F. Characterization of chromium nitride and carbonitride coatings deposited at low temperature by organometallic chemical vapour deposition // Surface and

Coatings Technology. — 1991. — Vol. 46. — P. 275–288.

3. Maury F., Gueroudji L., Vahlas C. Selection of metalorganic precursors for MOCVD of metallurgical coatings: application to Cr-based coatings // Surface and Coatings Technology. — 1996. — Vol. 86–87. — P. 316–324.
4. Romero J., Lousa A., Martinez E., Esteve J. Nanometric chromium/chromium carbide multilayers for tribological applications // Surface and Coatings Technology. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 392–397.
5. Gomez M. A., Romero J., Lousa A., Esteve J. Tribological performance of chromium carbide multilayers deposited by r. f. magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — P. 1819–1824.
6. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Горовой А. П. и др. Исследование физико-механических свойств пиролитических хромовых покрытий / Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов // Тез. докл. 5-го Всесоюз. совещ. Горький. — М.: Наука, 1987. — С. 68–71.
7. Douard A., Bernard C., Maury F. Thermodynamic simulation of atmospheric DLI-CVD processes for the growth of chromium-based hard coatings using bis(benzene) chromium as molecular source // Surface & Coatings Technology. — 2008. — Vol. 203. — P. 516–520.
8. Maury F., Douard A., Delclos S., Samelor D., Tendero C. Multilayer chromium based coatings grown by atmospheric pressure direct liquid injection CVD // Surface & Coatings Technology. — 2009. — Vol. 204. — P. 983–987.
9. Darryl Lee, Susan Krumdieck, Sam Davies Talwar Scale-up design for industrial development of a PP-MOCVD coating system // Surface and Coatings Technology. — 2013. — Vol. 230. — P. 39–45.
10. Крохмаль С. А., Зуева Т. Н. Получение пиролитических покрытий из карбида хрома на внутренних поверхностях протяженных каналов // Вістник Національного технічного університету «ХПІ». Збірник наукових праць. Тематичний випуск «Хімія, хімічна технологія та екологія». — Харків: НТУ «ХПІ». — 2008. — № 41. — С. 29–38.
11. Щуров А. Ф., Коткис А. М., Домрачев Г. А.

- и др. Структура покрытий, получаемых термическим разложением хромоорганических соединений // ДАН СССР. — 1986. — Т. 291, № 1. — С. 129–132.
12. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Горовой В. А. Получение защитных покрытий пиролизом металлоорганических соединений хрома // Металловедение и термическая обработка металлов. — 1985. — № 8. — С. 30–35.
 13. Осаждение пленок и покрытий разложением металлоорганических соединений Грибов Б. Г., Домрачев Г. А., Жук Б. В. и др. — М.: Наука, 1981. — 322 с.
 14. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Горовой А. П. и др. Парофазная технология получения защитных покрытий термораспадом металлоорганических соединений хрома // Техника, экономика, информация: Сборник сер. технология. — 1986. — Вып. 1. — С. 3–12.
 15. Maury F., Oquab D., Manse J. C., Morancho R., Nowak J. F., Gauthier J. P. Structural characterization of chromium carbide coatings deposited at low temperature by low pressure chemical vapour decomposition using dicumene chromium // Surface and Coatings Technology. — 1990. — Vol. 41, Issue 1. — P. 51–61.
 16. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Горовой А. П., Иванов Л. Л. «Упрочнение режущего инструмента пиролитическими хромовыми покрытиями» — В сб. «Техника, экономика, информация» сер. Технология. — 1988. — Вып. 4. — С. 34–41.
 17. Крохмаль С. А., Зуева Т. Н. «Влияние структурных особенностей пиролитических карбидохромовых покрытий на их свойства» // 8 Міжнародну конференцію «Матеріали і покриття в екстремальних умовах: дослідження, застосування, екологічно чисті технології виробництва і утилізації виробів». — Санаторій «Понізовка» АРК, Україна, 2014.
 18. Крохмаль С. А., Зуева Т. Н. «Структура і механічні властивості багаторішніх карбидохромових покриттів, отриманих методом MOCVD» // Тез. докл. на 55 Міжнародну конференцію «Актуальні проблеми надійності». — Харків, Україна, 2014. — 102 с.
 19. Крохмаль С. А., Коваленко В. И., Зуева Т. Н. «Увеличение стойкости сложнопрофильных деталей узлов запорной арматуры используемой в оборудовании АЭС и ТЭС» — Ресурс-2012 // Международная научно-техническая конференция «Конструкционная прочность материалов и ресурс оборудования АЭС». — Киев, 2012.

LITERATURA

1. Materialy 51-j Mezhdunarodnoj konferencii «Aktual'nye problemy prochnosti» // Ukraina. — Har'kov: NNC HFTI, 2011. — 430 p.
2. Schuster F. and Maury F. Characterization of chromium nitride and carbonitride coatings deposited at low temperature by organometallic chemical vapour deposition // Surface and Coatings Technology. — 1991. — Vol. 46. — P. 275–288.
3. Maury F., Gueroudji L., Vahlas C. Selection of metalorganic precursors for MOCVD of metallurgical coatings: application to Cr-based coatings // Surface and Coatings Technology. — 1996. — Vol. 86–87. — P. 316–324.
4. Romero J., Lousa A., Martinez E., Esteve J. Nanometric chromium/chromium carbide multilayers for tribological applications // Surface and Coatings Technology. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 392–397.
5. Gomez M. A., Romero J., Lousa A., Esteve J. Tribological performance of chromium carbide multilayers deposited by r. f. magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — P. 1819–1824.
6. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Gorovoj A. P. i dr. Issledovanie fiziko-mehaničeskikh svojtstv pirolitičeskikh hromovyh pokrytij / Primenenie metalloorganičeskikh soedinenij dlya polucheniya neorganičeskikh pokrytij i materialov // Tez. dokl. 5-go Vsesoyuz. sovesch. Gor'kij. — M.: Nauka, 1987. — P. 68–71.
7. Douard A., Bernard C., Maury F. Thermodynamic simulation of atmospheric DLI-CVD processes for the growth of chromium-based hard coatings using bis(benzene)chromium as molecular source // Surface & Coatings Technology. — 2008. — Vol. 203. — P. 516–520.
8. Maury F., Douard A., Delclos S., Samelor D., Tendero C. Multilayer chromium based coatings grown by atmospheric pressure direct liquid injection CVD // Surface & Coatings Technology. — 2009. — Vol. 204. — P. 983–987.

9. Darryl Lee, Susan Krumdieck, Sam Davies Talwar Scale-up design for industrial development of a PP-MOCVD coating system // *Surface and Coatings Technology*. — 2013. — Vol. 230. — P. 39–45.
10. Krohmal' S. A., Zueva T. N. Poluchenie piroliticheskikh pokrytij iz karbida hroma na vnutrennih poverhnostyah protyazhennykh kanalov // *Vistnik Nacional'nogo tehničnogo universitetu «HPI»*. Zbirnik naukovih prac'. Tematicnij vipusk «Himiya, himichna tehnologiya ta ekologiya». — Harkiv: NTU «HPI». — 2008. — No. 41. — P. 29–38.
11. Schurov A. F., Kotkis A. M., Domracheev G. A. i dr. Struktura pokrytij, poluchaemyh termicheskim razlozheniem hromoorganicheskikh soedinenij // *DAN SSSR*. — 1986. — Vol. 291, No. 1. — P. 129–132.
12. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Gorovoj V. A. Poluchenie zaschitnykh pokrytij pirolizom metalloorganicheskikh soedinenij hroma // *Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov*. — 1985. — No. 8. — P. 30–35.
13. Osazhdenie plenok i pokrytij razlozheniem metalloorganicheskikh soedinenij Gribov B. G., Domracheev G. A., Zhuk B. V. i dr. — M.: Nauka, 1981. — 322 p.
14. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Gorovoj A. P. i dr. Parofaznaya tehnologiya polucheniya zaschitnykh pokrytij termoraspadom metalloorganicheskikh soedinenij hroma // *Tehnika, ekonomika, informaciya: Sbornik. ser. tehnologiya*. — 1986. — Vyp. 1. — P. 3–12.
15. Maury F., Oquab D., Manse J. C., Morancho R., Nowak J. F., Gauthier J. P. Structural characterization of chromium carbide coatings deposited at low temperature by low pressure chemical vapour decomposition using dicumene chromium // *Surface and Coatings Technology*. — 1990. — Vol. 41, Issue 1. — P. 51–61.
16. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Gorovoj A. P., Ivanov L. L. «Uprochnenie rezhuscего instrumenta piroliticheskimi hromovymi pokrytijami» — V sb. «Tehnika, ekonomika, informaciya» ser. Tehnologiya. — 1988. — Byp. 4. — P. 34–41.
17. Krohmal' S. A., Zueva T. N. «Vliyanie strukturnykh osobennostej piroliticheskikh karbidohromovykh pokrytij na ih svojstva» // 8 Mizhnarodnu konferenciyu «Materialy i pokrytiya v ekstremal'nykh usloviyah: issledovaniya, primenenie, ekologicheski chistye tehnologii proizvodstva i utilizacii izdelij». — Sanatorij «Ponizovka» ARK, Ukraïna, 2014.
18. Krohmal' S. A., Zueva T. N. «Struktura i mehanicheskie svojstva mnogoslujnykh karbidohromovykh pokrytij poluchaemyh metodom MOCVD» // Tez. dokl. na 55 Mizhnarodnu konferenciyu «Aktual'nye problemy prochnosti». — Harkiv, Ukraïna, 2014. — 102 p.
19. Krohmal' S. A., Kovalenko V. I., Zueva T. N. «Uvelichenie stojkosti slozhnopofil'nykh detalej uzlov zapornoj armatury ispol'zuemoj v oborudovanii AES i TES» — Resurs-2012 // Mezhdunarodnaya nauchno-tehnicheskaya konferenciya «Konstrukcionnaya prochnost' materialov i resurs oborudovaniya AES». — Kiev, 2012.

ЕЛЕКТРИЧНІ ТА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ СТРУКТУР НА ОСНОВІ ПОРУВАТОГО КРЕМНІЮ І ОКСИДУ ЦИНКУ

І. Б. Оленич

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
Львів, Україна*

Надійшла до редакції 17.03.2016

Методом електрохімічного осадження вирощено масиви наноструктур оксиду цинку на поверхні поруватого кремнію. Виявлено вплив температури електроліту на морфологію вирощених шарів ZnO. У роботі вивчено вольт-амперні характеристики отриманих гібридних структур, часові і спектральні залежності їх фотовідгуку в широкому діапазоні електромагнітного випромінювання. Результати досліджень проаналізовано в рамках якісної моделі, за якою різні значення ширини забороненої зони наноструктур оксиду цинку, поруватого кремнію і кремнієвої підкладки забезпечують ефективне поглинання ультрафіолетового, видимого та інфрачервоного випромінювання. Отримані результати розширюють перспективу застосування структур на основі поруватого кремнію і ZnO у фотоелектроніці.

Ключові слова: поруватий кремній, оксид цинку, фотовідклик, спектральна характеристика.

ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ И ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ И ОКСИДА ЦИНКА

И. Б. Оленич

Методом электрохимического осаждения выращены массивы наноструктур оксида цинка на поверхности пористого кремния. Выявлено влияние температуры электролита на морфологию выращенных слоев ZnO. В работе изучены вольт-амперные характеристики полученных гибридных структур, временные и спектральные зависимости их фототовета в широком диапазоне электромагнитного излучения. Результаты исследований проанализированы в рамках качественной модели, согласно с которой разные значения ширины запрещенной зоны наноструктур оксида цинка, пористого кремния и кремниевой подложки обеспечивают эффективное поглощение ультрафиолетового, видимого и инфракрасного излучения. Полученные результаты расширяют перспективу применения структур на основе пористого кремния и ZnO в фотоэлектронике.

Ключевые слова: пористый кремний, оксид цинка, фототответ, спектральная характеристика.

ELECTRICAL AND PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF HYBRID STRUCTURES BASED ON POROUS SILICON AND ZINC OXIDE

I. B. Olenych

Zinc oxide nanostructured arrays were grown on porous silicon surface by electrochemical deposition method. The influence of temperature on the morphology of the grown ZnO layers is confirmed. Voltage-current curves of obtained hybrid structures are investigated. Time and spectral dependencies of the photoresponse of these structures are studied for a wide range of electromagnetic radiation. The results are interpreted in the frame of the qualitative model, which suggests that different band gap value for zinc oxide, porous silicon and silicon substrate ensure efficient UV, visible and IR absorption. Obtained data widen the perspective of using porous silicon based structures and ZnO in photoelectronics.

Keywords: porous silicon, zinc oxide, photoresponse, spectral characteristics.

ВСТУП

Розвиток електроніки сьогодні тісно пов'язаний з функціональними напівпровідниковими наноматеріалами. Значний інтерес викликає вивчення кремнієвих нанокристалів з квантовими властивостями, оскільки цей матеріал складає основу сучасної електроніки. Доступним способом отримання кремнієвих наноструктур є технологія формування поруватого кремнію (ПК): електрохімічне витравлювання в монокристалі дрібних порожнин, у результаті чого товщина стінок між порами може мати розміри декількох нанометрів [1, 2]. ПК має низку корисних властивостей. Інтенсивна видима фотолюмінесценція ПК, значна площа поглинаючої поверхні, збільшена внаслідок квантового обмеження ширина забороненої зони кремнієвих нанокристалів розширюють перспективу використання ПК в оптоелектроніці та фотоніці [3–6]. Крім того, можна додатково керувати функціональними властивостями ПК шляхом модифікації його поверхні [7, 8].

Завдяки розгалуженій системі пор ПК є ідеальною основою для осадження та інфільтрації наночастинок різної природи, зокрема і оксиду цинку (ZnO) — прямозонного матеріалу з шириною забороненої зони 3,37 eV [9, 10]. Для використання в оптоелектронних системах важливими є синьо-зелена фотолюмінесценція і прозорість наноструктурованих шарів ZnO у видимому діапазоні, ефективно фотоелектричне перетворення в ультрафіолетовій (УФ) області, його антивідбивні властивості та сумісність з традиційними електродними матеріалами [10–13]. Модифікація поверхні ПК наноструктурами ZnO може призвести до відмінності властивостей гібридного нанокompatиту ZnO-ПК від тих, які характерні окремим його компонентам: підсилюючи їх, або формуючи нові. Зокрема, наносистеми ZnO-ПК є перспективними для створення джерел випромінювання білого світла, фотоприймачів та інших електронних пристроїв [14–16].

Традиційно для отримання наноструктур ZnO використовують хімічне осадження з газової фази [17], термічне випаровування [18], магнетронне розпилення [19], імпульсне лазерне осадження [20], гідротермальний та золь-гель методи [15, 16, 21], електрохімічне

осадження [11, 13]. Використовуючи особливості кристалічної структури, можна ефективно керувати морфологією наноструктур ZnO в процесі їх отримання [21]. Крім того, використання поруватого шару як підкладки для осадження зменшує механічні напруження, які зумовлені невідповідністю параметрів кристалічної ґратки і коефіцієнта теплового розширення кремнію та оксиду цинку, що дає змогу вирішувати структурно якісні кристалічні масиви ZnO [22].

Тому мета роботи полягала у створенні гібридних структур ZnO-ПК-Si методом електроосадження на поверхню поруватого шару наноструктурованих масивів оксиду цинку. Особлива увага була зосереджена на вивченні електричних та фотоелектричних властивостей отриманих наносистем на основі ПК і ZnO.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Для експериментальних досліджень були використані зразки ПК, виготовлені методом електрохімічного травлення на підкладках монокристалічного кремнію товщиною 400 мкм, кристалографічної орієнтації (100) *n*- і *p*-типів провідності з питомим опором 4,5 та 1 Ом·см, відповідно. Як електроліт використовувався водноетанольний розчин фтористоводневої кислоти у співвідношенні $C_2H_5OH:HF:H_2O = 1:1:1$. Для одержання однорідного поруватого шару на тильну поверхню кремнієвої підкладки попередньо було нанесено термовакуумним методом і відпалено упродовж 20 хв при температурі 450 °С металічну Au або Al плівку товщиною 0,5 мкм, яка також слугувала контактом для подальших вимірювань. Густина анодного струму була постійною в часі і становила 30–40 мА/см², а тривалість процесу анодування 5–10 хв. Для забезпечення наявності в приповерхневому шарі *n*-Si носіїв заряду позитивного знаку, необхідних для перебігу анодних реакцій і формування ПК [2], робоча поверхня пластини опромінювалась вольфрамовою лампою потужністю 500 Вт упродовж всього процесу електрохімічного травлення. За таких умов анодування на кремнієвих підкладках були одержані шари ПК товщиною 12–20 мкм для різних зразків.

Масиви оксиду цинку на поверхні ПК були отримані методом електрохімічного осадження, який добре себе зарекомендував при вирощуванні наноструктур ZnO на кремнії та інших електропровідних підкладках [11, 13]. Для процесу осадження була використана двохелектродна електрохімічна комірка з водним розчином $0,05 \text{ M Zn(NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ та $0,1 \text{ M NaNO}_3$. Осадження ZnO проводилось при потенціалі $-1,4 \text{ В}$, прикладеному до кремнієвої підкладки з поруватим шаром, яка слугувала робочим електродом. Допоміжним електродом була платинова сітка. Тривалість вирощування наноструктур ZnO становила 10–20 хв. Електроліт в процесі осадження підігрівався до температури $65\text{--}80 \text{ }^\circ\text{C}$, оскільки температура є одним з важливих факторів, які визначають морфологію ZnO. У процесі електрохімічного осадження реагенти проникають в пори кремнію і наноструктури оксиду цинку синтезуються безпосередньо на поверхні електрода та всередині пор. Мікροструктура нанокристалічних масивів ZnO на поверхні ПК була досліджена за допомогою скануючого електронного мікроскопу (SEM) Selmі PEMMA-102.

Для експериментальних досліджень на поверхню шару ZnO було нанесено електричний контакт діаметром близько 3 мм за допомогою струмопровідного лаку. Вимірювання вольт-амперних характеристик (ВАХ) проводились згідно з стандартними методиками при проходженні струму через структури в напрямку, перпендикулярному до поверхні. Фотоелектричні явища досліджувались за умов опромінення структур зі сторони шару ZnO випромінюванням світлодіода білого світла FYLP-1W-UWB-A з потужністю 1 Вт, світловим потоком 76 люмен.

Вимірювання спектральних залежностей фотовідклику, а саме відношення фотоструму I до темного струму I_0 при зворотному зміщенні — 3 В, проводились на стандартному оптичному обладнанні з використанням дифракційного монохроматора і лампи розжарення при 2800 К. Спектри фотовідклику нормувались на криву випромінювання чорного тіла з температурою 2800 К (криву Планка) і корегувались з врахуванням спектральної чутливості установки.

Дослідження кінетики фотовідклику структур ZnO-ПК-Si на різних довжинах хвиль проводились за допомогою генератора прямокутних імпульсів Г3-36А, світловипромінюючих діодів FYL-5013UVC ($\lambda = 390 \text{ нм}$), FYL-5013UGC ($\lambda = 570 \text{ нм}$), L-53F3C ($\lambda = 940 \text{ нм}$) і осцилографа Hantek 1008В.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Аналіз поверхні експериментальних структур ZnO-ПК-Si проводився за допомогою скануючого електронного мікроскопу в режимі скануючого електронного мікроскопу, в режимі вторинних електронів і рентгенівського мікроаналізу. На SEM-зображеннях спостерігалось утворення щільних масивів наноструктур ZnO на поверхні ПК (рис. 1).

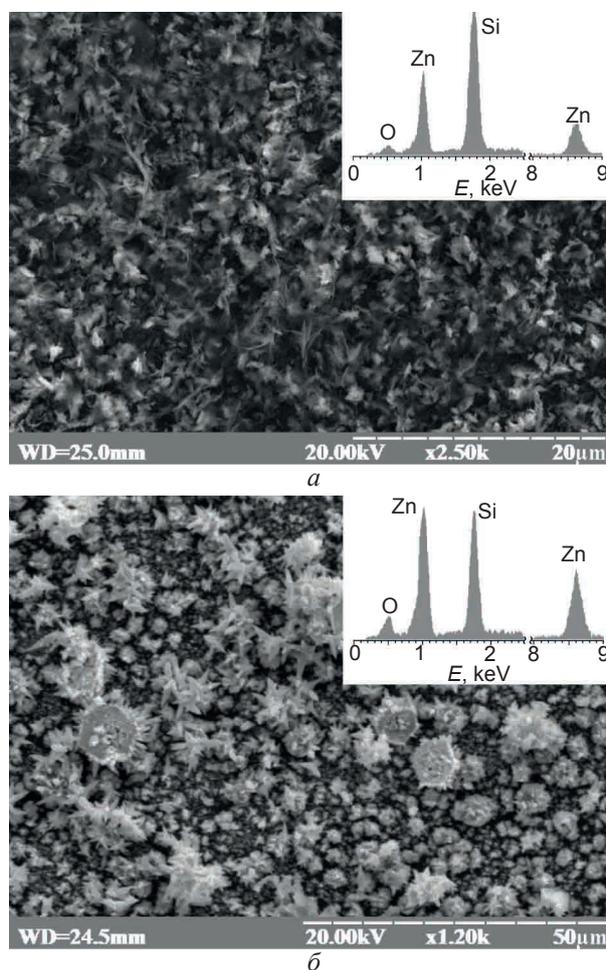


Рис. 1. SEM-зображення масивів ZnO, електроосаджених на поверхню ПК при $\tau = 10 \text{ хв}$, $t = 65 \text{ }^\circ\text{C}$ (а) і $\tau = 20 \text{ хв}$, $t = 80 \text{ }^\circ\text{C}$ (б)

Морфологія шарів ZnO залежала від температури електроліту і тривалості електрохімічного осадження. При температурі $65 \text{ }^\circ\text{C}$ спостерігалось утворення невпорядкованої

мережі нанодотин і нанолістів ZnO (див. рис. 1а). Збільшення температури електроліту до 80°C і тривалості електроосадження зумовлювало формування масивів неорієнтованих наностержнів ZnO, причому дрібніші з них виростили на більших утвореннях гексагональної форми, розмір яких досягав декількох мікрометрів (див. рис. 1б). Широкий спектр морфологічних особливостей структури ZnO зумовлений різними кінетичними параметрами росту різних кристалічних площин [9]. Важливим фактором, який дозволяє ефективно керувати формою і розміром вирощуваних масивів ZnO є температура електроліту, оскільки вона визначає інтенсивність електрохімічних процесів, швидкість дифузії реагентів і швидкість десорбції газоподібних продуктів реакції з поверхні вирощеного ZnO [23]. Товщина шару оксиду цинку збільшувалась із збільшенням часу електроосадження.

Режим рентгеноспектрального мікроаналізу дає змогу визначити фазовий склад композитної структури. Крім піку з енергією 1,7 кеВ, який характерний для кремнію, спостерігались енергетичні піки поблизу 0,5 кеВ, що відповідає атомам кисню, 1,0 кеВ та 8,6 кеВ, які відповідають атомам цинку.

Сендвіч-структури ZnO-ПК-Si, отримані на кремнієвих підкладках як електронного, так і діркового типів провідності, володіли нелінійними ВАХ, яким були властиві більші значення струму у випадку негативного потенціалу на шарі оксиду цинку (рис. 2). Слід зазначити, що коефіцієнт випрямлення був більшим у випадку структури ZnO-ПК-*p*-Si. Нелінійні ВАХ можуть бути зумовлені контактними явищами, електричними бар'єрами в поруватому шарі та на границях ZnO-ПК і ПК-кремнієва підкладка. Враховуючи, що структури з товстими (понад 10 мкм) шарами ПК зазвичай характеризуються варисторними вольт-амперними залежностями [24, 25], можна припустити, що випрямляюча ВАХ зумовлена домінуванням електричного бар'єру на інтерфейсі ZnO-ПК.

Під впливом освітлення поверхні гібридних структур ZnO-ПК-Si випромінюванням світлодіода FYLP-1W-UWB-A з світловим потоком 76 люмен спостерігалось збільшення

струму зворотної вітки ВАХ, що свідчить про фотогенерацію вільних носіїв заряду в експериментальних структурах.

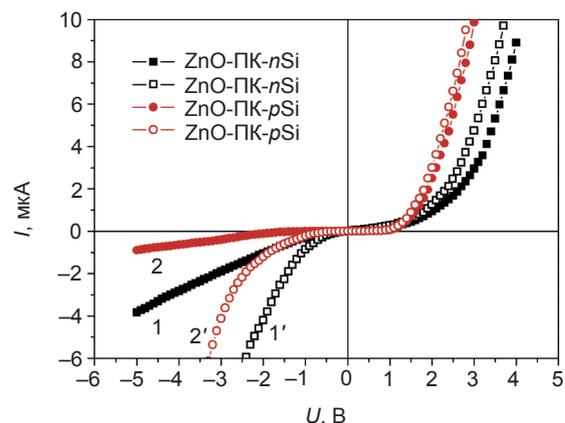


Рис. 2. ВАХ гібридних структур ZnO-ПК-*n*-Si (1,1') і ZnO-ПК-*p*-Si (2,2'): 1, 2 — у темноті; 1', 2' — за умови опромінення світлодіодом FYLP-1W-UWB-A

Для одержання додаткової інформації про фотоелектричні властивості гібридних структур ZnO-ПК-Si були досліджені спектральні залежності фотовідклику в діапазоні 400–1100 нм. Спектри фотовідклику, а саме відношення фотоструму I до темного струму I_0 при зворотному зміщенні -3 В, показані на рис. 3.

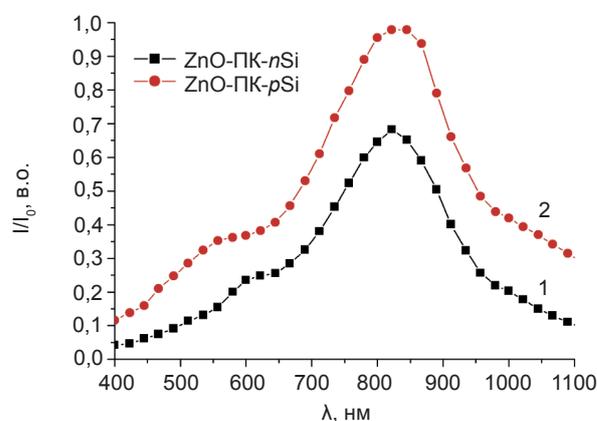


Рис. 3. Спектральні залежності фотовідклику за прикладеної напруги — 3 В гібридних структур ZnO-ПК-*n*-Si (1) і ZnO-ПК-*p*-Si (2)

Спектральні залежності фотовідклику гібридних структур на основі ПК і ZnO характеризувались двома широкими смугами fotocутливості в діапазонах 750–950 нм і 500–650 нм. Смуга з максимумом поблизу 830 нм подібна до спектрів фотовідклику кремнієвого фотодіода і фотодетекторів на основі ПК [7]. Така схожість дозволяє припустити, що чутливість експериментальних

структур до електромагнітного випромінювання у довгохвильовій видимій області та ближньому інфрачервоному (ІЧ) діапазоні пов'язана з поглинанням світла в кремнієвій підкладці та у неквантоворозмірних нанокристаллах ПК. При цьому шар ZnO є достатньо прозорий для довгохвильового випромінювання [16]. Розширення спектрального діапазону fotocутливості гібридних структур ZnO-ПК-Si у короткохвильову область можна пов'язати з поглинанням світла у наноструктурах оксиду цинку і нанокристаллах ПК, електронна структура яких модифікована внаслідок квантового обмеження.

Результати досліджень кінетики фотовідгуку гібридних структур ZnO-ПК-Si показані на рис. 4. Аналіз фотовідгуку на П-подібні світлові імпульси тривалістю 2,5 мс виявив деяку відмінність у генераційно-рекомбінаційних та релаксаційних процесах, які відбуваються в експериментальних структурах під впливом збуджуючого світла з різною довжиною хвилі. Спостерігалися менші часи наростання і загасання фотосигналу (близько 1 мс) у випадку фотогенерації вільних носіїв заряду імпульсами ІЧ випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 940$ нм. Час відклику структур ZnO-ПК-Si на імпульси УФ випромінювання ($\lambda = 390$ нм) і зеленого світла ($\lambda = 570$ нм) становив близько 2–2,5 мс.

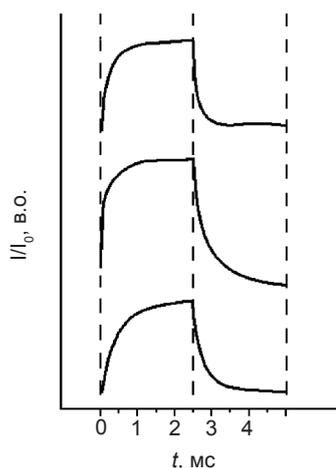


Рис. 4. Кінетика фотовідклику гібридних структур ZnO-ПК-Si на П-подібний імпульс світла з довжиною хвилі $\lambda = 940$ нм (1), $\lambda = 570$ нм (2), $\lambda = 390$ нм (3)

Спостережувана кінетика фотовідклику структури ZnO-ПК-Si на світлові імпульси з різною довжиною хвилі може бути додатковим аргументом на користь того, що різні

шари гібридної структури відповідальні за поглинання світлових квантів різної енергії. Зокрема, масиви ZnO ефективно поглинають УФ випромінювання у спектральному діапазоні 300–400 нм [16].

ВИСНОВКИ

Таким чином у роботі показано, що електрохімічне осадження є ефективним методом контрольованого вирощування масивів наноструктур ZnO на поверхні ПК. Морфологічні особливості таких масивів можна змінювати в широких межах, варіюючи температурні і часові параметри електроосадження. У свою чергу, від морфології шарів оксиду цинку залежать електричні та фотоелектричні властивості гібридних структур ZnO-ПК-Si.

На основі комплексних досліджень ВАХ, спектральних і часових залежностей фотовідгуку вивчено фотоелектричні процеси в структурах на основі ПК і ZnO. Встановлено, що час наростання і загасання фотосигналу експериментальних структур залежить від довжини хвилі світлових імпульсів і складає 1–2,5 мс. Високу fotocутливість гібридних структур ZnO-ПК-Si у широкому спектральному діапазоні — від УФ до ближнього ІЧ випромінювання можна пов'язати з великою площею поглинаючої поверхні та різною шириною забороненої зони нанокристалів ZnO і ПК, що забезпечує ефективне поглинання світлових квантів різної енергії.

ЛІТЕРАТУРА

1. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surface Science Reports*. — 2000. — Vol. 38, No. 1. — P. 1–126.
2. Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 82. — P. 909–965.
3. Föll H., Christophersen M., Carstensen J., Hasse G. Formation and application of porous silicon // *Materials Science and Engineering*. — R: Reports. — 2002. — Vol. 39, No. 4. — P. 93–141.
4. Ünal B., Parbukov A. N., Bayliss S. C. Photovoltaic properties of a novel stain etched porous silicon and its application in photosensitive devices // *Optical Materials*. — 2001. — Vol. 17. — P. 79–82.

5. Венгер Е. Ф., Кириллова С. И., Кизяк И. М., Манойлов Э. Г., Примаченко В. Е. Влияние примеси золота на фотолуминесценцию и фотоэде пористого кремния // ФТП. — 2004. — Т. 38, вып. 1. — С. 117–123.
6. Brodovoi A. V., Brodovoi V. A., Skryshevskiy V. A., Bunchuk S. G., Khnorozok L. M. Photoelectric properties of metal-porous silicon-silicon planar heterostructures // Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics. — 2002. — Vol. 5, No. 4. — P. 395–397.
7. Olenych I. B., Monastyrskii L. S., Aksimentyeva O. I., Sokolovskii B. S. Effect of bromine adsorption on the charge transport in porous silicon — silicon structures // Electronic Materials Letters. — 2013. — Vol. 9, No. 3. — P. 257–260.
8. Оленич І. Б. Електричні і фотоелектричні властивості поруватого кремнію, модифікованого наночастинками кобальту // Журнал нано- та електронної фізики. — 2014. — Т. 6, № 4. — С. 04022-1–04022-4.
9. Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // Journal of Physics: Condensed Matter. — 2004. — Vol. 16, No. 25. — P. 829–858.
10. Heo Y. W., Norton D. P., Tien L. C., Kwon Y., Kang B. S., Ren F., Pearton S. J., LaRoche J. R. ZnO nanowire growth and devices // Materials Science and Engineering. — R: Reports. — 2004. — Vol. 47, No. 1. — P. 1–47.
11. Kapustianyk V., Turko B., Luzinov I., Rudyk V., Tsybul'skiy V., Malynych S., Rudyk Yu., Savchak M. LEDs based on *p*-type ZnO nanowires synthesized by electrochemical deposition method // Physica Status Solidi (C). — 2014. — Vol. 11, No. 9–10. — P. 1501–1504.
12. Kind H., Yan H., Messer B., Law M., Yang P. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches // Advanced Materials. — 2002. — Vol. 14, No. 2. — P. 158–160.
13. Ключко Н. П., Клепикова Е. С., Хрипунов Г. С., Волкова Н. Д., Копач В. Р., Любов В. Н., Кириченко М. В., Копач А. В. Антиотражающие наноструктурированные массивы оксида цинка, изготовленные методом импульсного электроосаждения // ФТП. — 2015. — Т. 49, вып. 2. — С. 219–229.
14. Singh R. G., Singh F., Agarwal V., Mehra R. M. Photoluminescence studies of ZnO / porous silicon nanocomposites // Journal of Physics. — D.: Applied Physics. — 2007. — Vol. 40. — P. 3090–3093.
15. Keramatnejad K., Khorramshahi F., Khataami S., Asl-Soleimani E. Optimizing UV detection properties of *n*-ZnO nanowire / *p*-Si heterojunction photodetectors by using a porous substrate // Optical and Quantum Electronics. — 2015. — Vol. 47. — P. 1739–1749.
16. Martinez L., Ocampo O., Kumar Y., Agarwal V. ZnO-porous silicon nanocomposite for possible memristive device fabrication // Nanoscale Research Letters. — 2014. — Vol. 9. — P. 437-1–437-6.
17. Wu J. J., Liu S. C. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition // Advanced Materials. — 2002. — Vol. 14. — P. 215–218.
18. Srivatsa K. M. K., Chhikara D., Kumar M. S. Synthesis of aligned ZnO nanorod array on silicon and sapphire substrates by thermal evaporation technique // Journal of Materials Science & Technology. — 2011. — Vol. 27, No. 8. — P. 701–706.
19. Sundaram K. B., Khan A. Characterization and optimization of zinc oxide films by r.f. magnetron sputtering // Thin Solid Films. — 1997. — Vol. 295, No. 1. — P. 87–91.
20. Gafiyuchuk V. V., Ostafiyuchuk B. K., Popovych D. I., Popovych I. D., Serednytski A. S. ZnO nanoparticles produced by reactive laser ablation // Applied Surface Science. — 2011. — Vol. 257, No. 20. — P. 8396–8401.
21. Zhu M. W., Huang N., Gong J., Zhang B., Wang Z. J., Sun C., Jiang X. Growth of ZnO nanorod arrays by sol-gel method: transition from two-dimensional film to one-dimensional nanostructure // Applied Physics A. — 2011. — Vol. 103. — P. 159–166.
22. Hsu H. C., Cheng C. S., Chang C. C., Yang S., Chang C. S., Hsieh W. F. Orientation-enhanced growth and optical properties of ZnO nanowires grown on porous silicon substrates // Nanotechnology. — 2005. — Vol. 16, No. 2. — P. 297–301.
23. Ключко Н. П., Мягченко Ю. А., Мельничук Е. Е., Копач В. Р., Клепикова Е. С., Любов В. Н., Хрипунов Г. С., Копач А. В. Перспективы импульсного электроосаждения иерархических наноструктур оксида цинка // ФТП. — 2013. — Т. 47, вып. 8. — С. 1129–1136.

24. Оленич І. Б., Монастирський Л. С., Аксіментьєва О. І., Соколовський Б. С. Вологочутливі структури на основі поруватого кремнію // УФЖ. — 2011. — Т. 56, № 11. — С. 1199–1203.
25. Vakulenko O. V., Kondratenko S. V., Shutov B. M. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. — 1999. — Vol. 2, No. 2. — P. 88–89.
9. Wang Z. L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 2004. — Vol. 16, No. 25. — P. 829–858.
10. Heo Y. W., Norton D. P., Tien L. C., Kwon Y., Kang B. S., Ren F., Pearton S. J., LaRoche J. R. ZnO nanowire growth and devices // *Materials Science and Engineering*. — R: Reports. — 2004. — Vol. 47, No. 1. — P. 1–47.

LITERATURA

1. Bisi O., Ossicini S., Pavesi L. Porous silicon: a quantum sponge structure for silicon based optoelectronics // *Surface Science Reports*. — 2000. — Vol. 38, No. 1. — P. 1–126.
2. Cullis A. G., Canham L. T., Calcott P. D. J. The structural and luminescence properties of porous silicon // *Journal of Applied Physics*. — 1997. — Vol. 82. — P. 909–965.
3. Föll H., Christophersen M., Carstensen J., Hasse G. Formation and application of porous silicon // *Materials Science and Engineering*. — R: Reports. — 2002. — Vol. 39, No. 4. — P. 93–141.
4. Ünal B., Parbukov A. N., Bayliss S. C. Photovoltaic properties of a novel stain etched porous silicon and its application in photosensitive devices // *Optical Materials*. — 2001. — Vol. 17. — P. 79–82.
5. Venger E. F., Kirillova S. I., Kizyak I. M., Manojlov E. G., Primachenko V. E. Vliyanie primesi zolota na fotolyuminescenciyu i fotoeds poristogo kremniya // *FTP*. — 2004. — Vol. 38, vyp. 1. — P. 117–123.
6. Brodovoi A. V., Brodovoi V. A., Skryshevskiy V. A., Bunchuk S. G., Khnorozok L. M. Photoelectric properties of metal-porous silicon-silicon planar heterostructures // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics and Optoelectronics*. — 2002. — Vol. 5, No. 4. — P. 395–397.
7. Olenych I. B., Monastyrskii L. S., Aksimentyeva O. I., Sokolovskii B. S. Effect of bromine adsorption on the charge transport in porous silicon — silicon structures // *Electronic Materials Letters*. — 2013. — Vol. 9, No. 3. — P. 257–260.
8. Olenich I. B. Elektrichni i fotoelektrichni vlastivosti poruvatogo kremniyu, modifikovanogo nanochastinkami kobal'tu // *Zhurnal nano- ta elektronnoi fiziki*. — 2014. — Vol. 6, No. 4. — P. 04022-1-04022-4.
9. Kapustianyk V., Turko B., Luzinov I., Rudyk V., Tsybul'skiy V., Malynych S., Rudyk Yu., Savchak M. LEDs based on *p*-type ZnO nanowires synthesized by electrochemical deposition method // *Physica Status Solidi (C)*. — 2014. — Vol. 11, No. 9–10. — P. 1501–1504.
10. Kind H., Yan H., Messer B., Law M., Yang P. Nanowire ultraviolet photodetectors and optical switches // *Advanced Materials*. — 2002. — Vol. 14, No. 2. — P. 158–160.
11. Klochko N. P., Klepikova E. S., Hripunov G. S., Volkova N. D., Kopach V. R., Lyubov V. N., Kirichenko M. V., Kopach A. V. Antiotrazhayuschie nanostrukturirovannyye massivny oksida cinka, izgotovlennyye metodom impul'snogo elektroosazhdeniya // *FTP*. — 2015. — Vol. 49, vyp. 2. — P. 219–229.
12. Singh R. G., Singh F., Agarwal V., Mehra R. M. Photoluminescence studies of ZnO / porous silicon nanocomposites // *Journal of Physics*. — D.: Applied Physics. — 2007. — Vol. 40. — P. 3090–3093.
13. Keramatnejad K., Khorramshahi F., Khataami S., Asl-Soleimani E. Optimizing UV detection properties of *n*-ZnO nanowire / *p*-Si heterojunction photodetectors by using a porous substrate // *Optical and Quantum Electronics*. — 2015. — Vol. 47. — P. 1739–1749.
14. Martinez L., Ocampo O., Kumar Y., Agarwal V. ZnO-porous silicon nanocomposite for possible memristive device fabrication // *Nanoscale Research Letters*. — 2014. — Vol. 9. — P. 437-1–437-6.
15. Wu J. J., Liu S. C. Low-temperature growth of well-aligned ZnO nanorods by chemical vapor deposition // *Advanced Materials*. — 2002. — Vol. 14. — P. 215–218.
16. Srivatsa K. M. K., Chhikara D., Kumar M. S. Synthesis of aligned ZnO nanorod array on

- silicon and sapphire substrates by thermal evaporation technique // *Journal of Materials Science & Technology*. — 2011. — Vol. 27, No. 8. — P. 701–706.
19. Sundaram K. B., Khan A. Characterization and optimization of zinc oxide films by r. f. magnetron sputtering // *Thin Solid Films*. — 1997. — Vol. 295, No. 1. — P. 87–91.
 20. Gafiychuk V. V., Ostafiychuk B. K., Popovych D. I., Popovych I. D., Serednytski A. S. ZnO nanoparticles produced by reactive laser ablation // *Applied Surface Science*. — 2011. — Vol. 257, No. 20. — P. 8396–8401.
 21. Zhu M. W., Huang N., Gong J., Zhang B., Wang Z. J., Sun C., Jiang X. Growth of ZnO nanorod arrays by sol-gel method: transition from two-dimensional film to one-dimensional nanostructure // *Applied Physics A*. — 2011. — Vol. 103. — P. 159–166.
 22. Hsu H. C., Cheng C. S., Chang C. C., Yang S., Chang C. S., Hsieh W. F. Orientation-enhanced growth and optical properties of ZnO nanowires grown on porous silicon substrates // *Nanotechnology*. — 2005. — Vol. 16, No. 2. — P. 297–301.
 23. Klochko N. P., Myagchenko Yu. A., Mel'nichuk E. E., Kopach V. R., Klepikova E. S., Lyubov V. N., Hripunov G. S., Kopach A. V. Perspektivy impul'snogo elektroosazhdeniya ierarhicheskikh nanostruktur oksida cinka // *FTP*. — 2013. — Vol. 47, vyp. 8. — P. 1129–1136.
 24. Olenich I. B., Monastirs'kij L. S., Aksiiment'eva O. I., Sokolovs'kij B. S. Vologochutlivi strukturi na osnovi poruvatogo kremniyu // *UFZh*. — 2011. — Vol. 56, No. 11. — P. 1199–1203.
 25. Vakulenko O. V., Kondratenko S. V., Shu-tov B. M. // *Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics*. — 1999. — Vol. 2, No. 2. — P. 88–89.

**СТРУКТУРА И СВОЙСТВА
МНОГОСЛОЙНЫХ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ,
ПОЛУЧАЕМЫХ МЕТОДОМ МОСVD
ИЗ ТЕХНИЧЕСКОГО ПРОДУКТА ХОЖ «БАРХОС»**

С. А. Крохмаль, Т. Н. Зуева, А. А. Сушчая

*Институт физики твердого тела, материалов и технологий ННЦ «ХФТИ»,
г. Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 28.03.2016

Исследованы физико-химические свойства и структурные особенности карбидохромовых покрытий, получаемых из технического продукта ХОЖ «Бархос» в диапазоне температур 400–550 °С для разных схем осаждения методами МОСVD. Показано, что износостойкость покрытия, его стойкость к пластической деформации и электрохимическому растворению значительно превосходят стойкость рассмотренных конструкционных материалов.

Ключевые слова: МОСVD, карбидохромовые покрытия, структура покрытия, наноиндентирование, механические и электрохимические свойства, кавитационный износ, излом покрытия, размеры структурных элементов.

**СТРУКТУРА Й ВЛАСТИВОСТІ
БАГАТОШАРОВИХ КАРБІДОХРОМОВИХ ПОКРИТТІВ
ОДЕРЖУВАНИХ МЕТОДОМ МОСVD
З ТЕХНІЧНОГО ПРОДУКТУ ХОР «БАРХОС»**

С. О. Крохмаль, Т. М. Зуєва, А. А. Суца

Досліджено фізико-хімічні властивості й структурні особливості карбидохромових покриттів, одержуваних з технічного продукту ХОР «Бархос» у діапазоні температур 400–550 °С для різних схем осадження методами МОСVD. Показано, що зносостійкість покриття, його стійкість до пластичної деформації електрохімічному розчиненню значно перевершують стійкість розглянутих конструкційних матеріалів.

Ключові слова: МОСVD, карбидохромові покриття, структура покриття, наноіндентування, механічні й електрохімічні властивості, кавітаційне зношування, злам покриття, розміри структурних елементів.

**STRUCTURE AND PROPERTIES
OF MULTILAYER CHROMIUM CARBIDE COATINGS
DEPOSITED BY MOCVD METHOD
FROM TECHNICAL PRODUCT HOZH «BARKHOS»**

S. A. Krokhmal', T. N. Zueva, A. A. Sushchaya

The physicochemical properties and structural features of chromium carbide coatings derived from technical product HOZh «Barkhos» in 400–550 °C temperature range for different schemes MOCVD deposition. It is shown that the durability of the coating and its resistance to plastic deformation and electrochemical dissolution is significantly superior durability of considered structural materials.

Keywords: MOCVD, chromium carbide coatings, structure, nanoindentation, mechanical and electrochemical properties, cavitation wear, fracture coatings, dimensions of the structural elements.

Процессы химического осаждения из газовой фазы (CVD) отличаются наибольшим рассеянием частиц осаждаемого материала, поэтому этот метод целесообразно применять для получения равнотолщинных покрытий

на изделиях сложной формы. Метод особенно эффективен для нанесения покрытий на внутренние полости, в частности, на внутренние поверхности труб. Использование в качестве прекурсоров металлоорганических

соединений для химического осаждения из газовой фазы (МОСVD) позволяет снизить температуры получения карбидов тугоплавких металлов, обладающих высокой износостойкостью и коррозионной стойкостью. К достоинствам CVD методов осаждения следует также отнести высокую плотность покрытий, способность диффундировать в поры и трещины, огибать углы благодаря высокой подвижности паров, высокую адгезию и скорость осаждения, а также гибкость технологии, позволяющей в широком диапазоне менять скорость осаждения и управлять структурой и составом покрытий.

Защитные покрытия, получаемые при использовании в качестве прекурсора бисареновых соединений хрома, обладают высокой стойкостью в условиях воздействия факторов, вызывающих интенсивный коррозионный и эрозийный износ изделий [1–3]. Однако широкое применение таких технологий ограничивается высокой стоимостью индивидуальных бисареновых соединений. В связи с этим представляет интерес исследование возможности получения покрытий с использованием более дешевого технического продукта ХОЖ «Бархос», выпускаемого промышленным способом. Особый интерес представляет тот факт, что получаемые при этом карбидохромовые покрытия имеют слоистую структуру [4, 5]. Такие слоистые металл-керамические покрытия на основе хрома типа Cr/CrC по своим механическим и трибологическим свойствам заметно превосходят однокомпонентные покрытия, получаемые из отдельных компонентов этих слоев. Причиной аномально высокой стойкости таких покрытий могут являться как особенности их структуры, так и размеры структурных элементов покрытия.

Целью настоящей работы является изучение свойств покрытий, получаемых методами МОСVD из технического продукта ХОЖ «Бархос» в различных экспериментальных условиях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения экспериментов по осаждению карбидохромовых покрытий с использованием проточного реактора было рассмотрено два варианта схемы

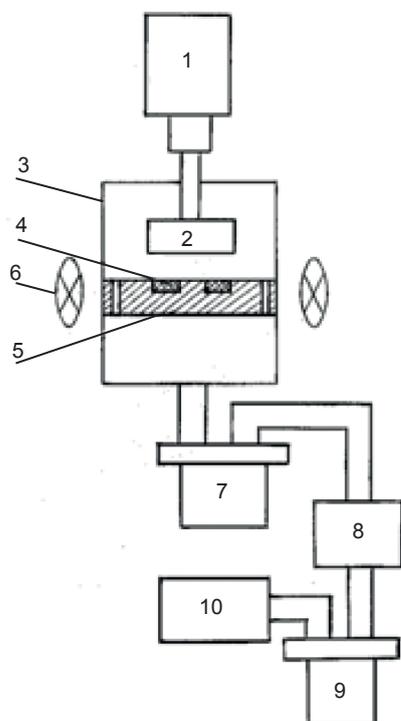
процесса — с кварцевой реакционной камерой (РК) и стальной. Объемы обеих РК были идентичны.

Для процессов с кварцевой камерой (схема 1) внутри реакционной камеры с кварцевой боковой стенкой помещали дистанционно изолированный от ее стенок стальной реакционный объем, прогреваемый ВЧ индукционным нагревом (генератор ВЧИ4–10 У4). Ввод прекурсора в реакционный объем производили с помощью распределительного сопла непосредственно на поверхность покрываемых образцов, закрепленных на внутренних стенках этого реакционного объема. Объем кварцевого реактора составлял 2 л (2000 см^3), а встроенного стального реакционного объема — 0,1 л (100 см^3). Площадь внутренней поверхности стального реакционного объема составляла 125 см^2 , а отношение S/V — 1,25, где S — площадь внутренней поверхности стального реакционного объема (зоны осаждения), а V — его внутренний объем.

Регулировку скорости отвода продуктов распада из зоны осаждения проводили изменением площади отверстий в торцевых крышках реакционного объема. Увеличение скорости отвода продуктов распада из зоны осаждения достигали за счет соотношения объемов кварцевого реакционного объема и стальной реакционной камеры. Изменение соотношения S/V стальной реакционной камеры осуществляли снижением ее сечения при постоянной ее высоте путем ее замены. Скорость подачи реагента в ходе экспериментов изменяли от 4,1 до 6,8 г/час. Достигнутые скорости осаждения покрытия при этом составляли 0,5–3,5 мкм/мин. Температуру поверхности осаждения в ходе процесса осаждения поддерживали в диапазоне от 400 до 550 °С. Контроль температуры осуществляли по параметрам ВЧ-генератора и предварительно полученным градуировочным кривым нагрева реакционного объема. Откачку установки осуществляли форвакуумным насосом АВЗ-20. Предварительное разрежение в объеме перед осаждением составляло 5–8 Па.

При осаждении покрытий по другой схеме (схема 2) использовали стенку реакционной

камеры из нержавеющей стали 08X18H10T. В зоне нагрева помещали медный подложкодержатель, обеспечивая его хороший тепловой контакт с нагреваемой стенкой металлического корпуса реактора. При такой схеме процесса существовала возможность измерения температуры подложкодержателя в процессе осаждения покрытия с помощью термопары. Принципиальная схема установки приведена на рис. 1. Соотношение площади покрываемой поверхности (S) к реакционному объему (V) — S/V может существенно влиять на кинетику процесса осаждения, а также структуру и состав получаемого покрытия [6, 7]. Для двух описанных схем это отношение заметно отличалось и составляло 1,9 и 0,2, соответственно. Средние скорости подачи реагента при этом были



1. контейнер подачи с дозатором;
2. испаритель;
3. металлический корпус реактора;
4. образцы;
5. медный подложкодержатель;
6. индуктор ВЧ генератора
7. контейнер для улавливания реагента
8. азотная ловушка;
9. контейнер для сбора продуктов распада;
10. форвакуумный насос

Рис. 1. Схема 2 установки для осаждения карбидохромовых покрытий методом МОСVD из ХОЖ «Бархос» с металлическим корпусом реактора

практически одинаковы (4,7–6,8 и 4,1–6,6 г/час, соответственно). Конструктивная особенность первой схемы позволяла в течение одной-двух минут после окончания процесса осаждения извлечь образцы из реакционной зоны, в то время как для второй схемы образцы можно было извлечь только по истечении 1,5–2 часов, при этом температура массивного подложкодержателя оставалась достаточно высокой до одного часа. В работе проводили сравнительный анализ влияния конструктивных особенностей двух экспериментальных установок на свойства и структуру получаемых покрытий. При этом исследовали влияние материала подложки на физико-механические свойства покрытий, а также их электрохимические свойства и кавитационную стойкость. Для исследования механических и эксплуатационных свойств карбидохромовых покрытий в зависимости от температуры осаждения и влияния материала подложки на эти свойства подачу реагента производили в узком диапазоне скоростей (4,1–6,8 г/час), чтобы этот параметр процесса не оказывал заметного влияния на свойства получаемых покрытий.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Осаждение карбидохромовых покрытий из газовой фазы ХОЖ «Бархос» проводили как на подложки из различных материалов (Al, Cu, Ni, Zr, Mo, монокристаллический Si, сталь ХВГ, сталь 45, стекло) при одинаковых условиях осаждения, так и на подложки из стали при разных температурах процесса. При осаждении на подложки из стали использовали два варианта схемы осаждения описанных выше.

В результате экспериментов были получены хромкарбидные покрытия с толщиной покрытия от 10 до 70 мкм. Толщина покрытия зависела от времени процесса осаждения, скорости подачи прекурсора и температуры подложки.

Скорость роста покрытия в исследованном диапазоне температур достигала 3,5 мкм/мин и определялась фактически скоростью подвода прекурсора к поверхности осаждения и скоростью отвода продуктов распада из зоны реакции, как это видно из табл. 1.

Структуру карбидохромового покрытия выявляли химическим травлением с помощью

| № образца | $T_{oc}, ^\circ C$ | $V_{хож.}, г/час$ | $V_{oc.} мкм/мин$ | $t_{oc.} мин.$ |
|-----------|--------------------|-------------------|-------------------|----------------|
| 458 | 500–530 | 4,7–5,2 | 1,0–1,4 | 22–23 |
| 459 | 550 | 4,7 | 0,6–1,1 | 22 |
| 460 | 500 | 6,8 | 2,5–3,5 | 20 |

реактива Мураками. Полученные в ходе серии экспериментов покрытия имели горизонтально-слоистую структуру (рис. 2–4).

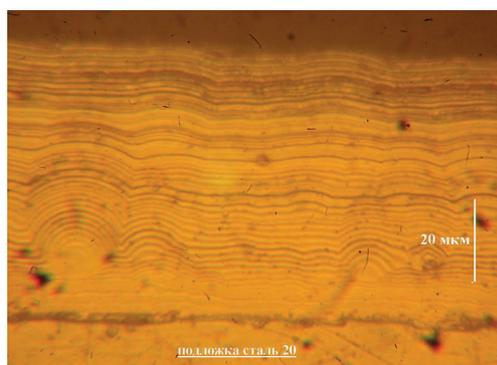


Рис. 2. Структура покрытия, полученная в кварцевом реакторе при $T_{oc} = 500 ^\circ C$ (обр. № 460) и встроенном реакторе $\varnothing 30$ мм

Характер слоистости покрытия зависел от флуктуаций скорости подачи прекурсора. При осаждении покрытия прекурсор подавали как порционно, так и непрерывно, при этом средняя скорость подачи прекурсора за время осаждения была практически одинаковой.

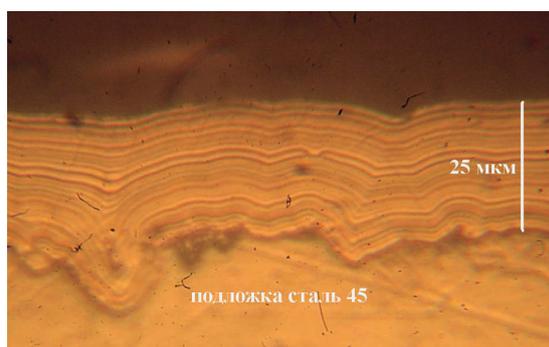


Рис. 3. Структура покрытия, полученная в стальном реакторе $T_{oc} = 490–500 ^\circ C$ (обр. № 426) и встроенном реакторе $\varnothing 60$ мм

Были проведены исследования механических и эксплуатационных свойств карбидохромовых покрытий осажденных на подложки из различных материалов.

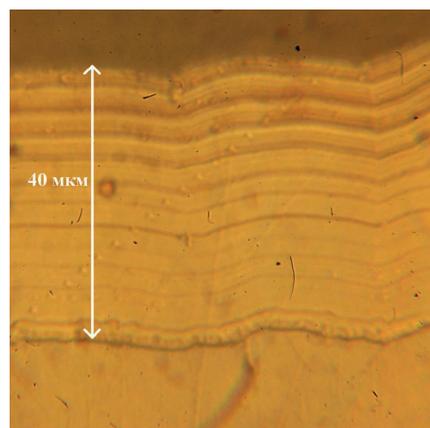


Рис. 4. Структура покрытия, полученная в кварцевом реакторе $T_{oc} = 500 ^\circ C$ (обр. № 481) и встроенном реакторе $S 45$ мм

Гистограммы сравнения твердости, модуля Юнга, относительной износостойкости и стойкости к пластической деформации, полученные по данным индентирования наноиндентором G-200 показаны на рис. 5. Покрытия для исследований наносили на материалы, широко применяемые в промышленности. Следует отметить, что при осаждении карбидохромового покрытия на подложки из Mo, Si монокристаллического и стекла наблюдалось самопроизвольное отслоение покрытия от подложки при толщинах порядка 3–5 мкм с образованием изогнутых чешуек различного размера. Для поликристаллического молибдена ($\alpha = 4,8 \cdot 10^{-6}$ м/град) длина отслоившихся чешуек достигала 10–15 мм, для стекла и монокристаллического кремния ($\alpha = 6 \cdot 10^{-7}$ м/град) после электрохимической полировки — 1–3 мм. Это происходило, по-видимому, из-за различных коэффициентов термического расширения материала подложки и покрытия, а также из-за наличия в таких покрытиях высоких сжимающих напряжений [8].

Особый интерес сейчас представляет совместимость карбидохромового покрытия и подложек из циркония. Карбидохромовые покрытия, получаемые осаждением из газовой фазы ХОЖ «Бархос» на подложках из циркония, показали хорошую совместимость. Испытания методом индентирования в границу раздела «покрытие–подложка» пирамидки Виккерса при нагрузках 0,5 Н и 1,0 Н свидетельствуют о высокой адгезии покрытия и циркония. Коэффициенты линейного термического расширения

покрытия и циркония равны $(6-6,6) \cdot 10^{-6}$ и $(5,9-6,9) \cdot 10^{-6}$, соответственно.

Фотография дорожек индентирования поперечного шлифа покрытия и подложки показана на рис. 6.



Рис. 5. Гистограммы механических свойств карбидохромовых покрытий и материалов подложек



Рис. 6. Схема индентирования поперечного шлифа с покрытием. Расстояние между уколами индентора — 3 мкм

Как видно из рис. 6, слоистую структуру покрытия можно наблюдать без использования травителей. Это свидетельствует о периодическом существенном изменении механических свойств покрытия по его толщине, которое может быть следствием изменения как элементного, так и фазового состава покрытия.

Проведенные исследования электрохимических свойств материала карбидохромовых покрытий сопоставляли с данными по цирконию [9] — материалу, широко применяемому в атомной промышленности. На рис. 7 показаны сравнительные электрохимические

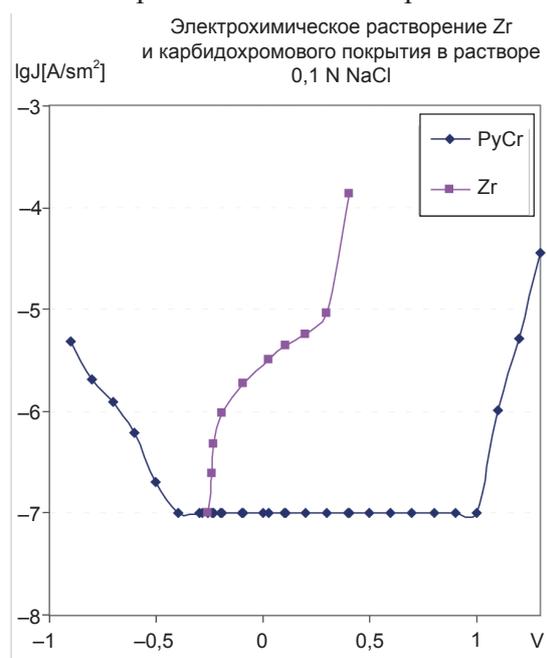


Рис. 7. Сравнительные электрохимические характеристики карбидохромового покрытия и Zr

характеристики карбидохромового покрытия и Zr. Как видно из графиков, растворение материала покрытия в рассмотренном диапазоне потенциалов заметно ниже, чем у металлического циркония.

Нехарактерный ход кривой тока для покрытия обусловлен предельным значением тока, который можно измерить с помощью используемого потенциостата ПИ-50-1. Следовательно, можно предполагать, что реально коррозионные токи для потенциалов от «-0,5 В» до «+1 В» имеют еще меньшее значение, чем показано на рисунке.

Кавитационные испытания износостойкости карбидохромовых покрытий и сплава ZrNb(2,5 %) проводили на установке МВС-1, разработанной в НИЦ ХФТИ, при одинаковых параметрах испытаний. Контроль износа осуществляли гравиметрически с точностью до 0,015 мг. Данные испытаний сплава ZrNb(2,5 %) опубликованы в работе [10]. Результаты сравнительных кавитационных испытаний приведены на рис. 8.

Кавитационная стойкость двух отличных по структуре материалов пиролитического карбидохромового покрытия (на графике обозначенные, как «PyCr 1» и «PyCr 2») превышает стойкость сплава ZrNb(2,5 %) более чем в 2 и 4 раза, соответственно. Это вполне соответствует данным по оценке относительной износостойкости карбидохромового покрытия и металлического Zr, приведенные на гистограмме рис. 5. Металлографические исследования, проведенные нами ранее, свидетельствуют о высокой адгезионной прочности этих покрытий к подложкам из Zr.

Для карбидохромовых покрытий, осаждаемых на стальные подложки, проводили исследования влияния температурного

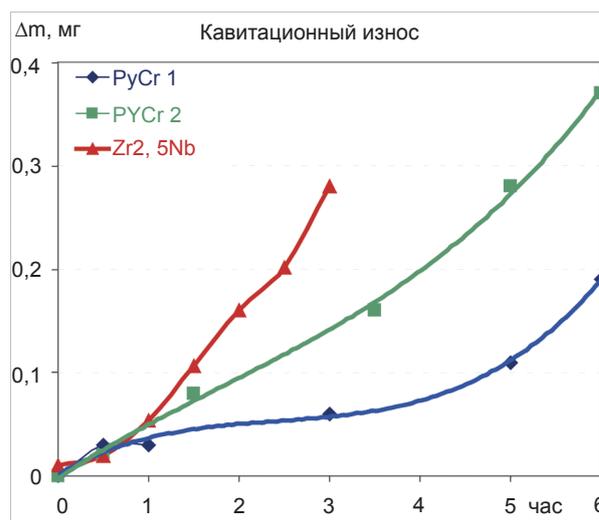


Рис. 8. Сравнительные характеристики кавитационных испытаний карбидохромового покрытия и сплава ZrNb(2,5 %)

режима и технологической схемы осаждения (схема 1 и схема 2) на их структуру, механические и эксплуатационные свойства.

Параметры процесса осаждения приведены в таблицах 2 и 3. Для индентирования изготавливали поперечные шлифы покрытия с образцом. Для этого разрезали образец на две части и из одной изготавливали шлиф, а другую часть образца использовали для исследований на излом.

Исследования изломов карбидохромовых покрытий проводили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7001.

Соотношение поверхности осаждения к объему зоны осаждения — S/V оказывает заметное влияние на процесс осаждения покрытия и, особенно, на его эффективность.

Регулирование сечения отверстий для откачки из объема реакционной зоны и изменение скорости подачи прекурсора в зону осаждения дает возможность

Таблица 2

Осаждение по схеме 1

| № обр. | T_{oc} , °C | $V_{хож.}$, г/час | $V_{oc.}$, МКМ/МИН | t , МИН. | h , МКМ | S/V | $H_{cp.}$ | $E_{cp.}$ | (H/E) ср. | (H^3/E^2) ср. |
|--------|---------------|--------------------|---------------------|------------|-----------|-------|-----------|-----------|-------------|-----------------|
| 458 | 500–530 | 4,7–5,2 | 1,0–1,4 | 22–23 | 20–30 | 1,87 | 21,3 | 309 | 0,069 | 0,102 |
| 459 | 550 | 4,7 | 0,6–1,1 | 22 | 12–24 | 1,87 | 20,7 | 308 | 0,066 | 0,916 |
| 460 | 500 | 6,8 | 2,5–3,5 | 20 | 50–70 | 1,87 | 16,5 | 274 | 0,06 | 0,06 |

Осаждение по схеме 2

| № обр. | $T_{ос.}, ^\circ\text{C}$ | $V_{хож.}$ г/час | $V_{ос.}$ мкм/мин | t , мин. | h , мкм | S/V | $H_{ср}$ | $E_{ср}$ | $(H/E)_{ср}$ | $(H^3/E^2)_{ср}$ |
|--------|---------------------------|---------------------|----------------------|---------------|--------------|----------|----------|----------|--------------|------------------|
| 425 | 510–530 | 5,3 | 1,0–1,5 | 15 | 16–22 | 0,18–0,2 | 18 | 239 | 0,075 | 0,105 |
| 426 | 490–500 | 6,3 | 1,0–2,0 | 25 | 50 | 0,18–0,2 | 19,1 | 272 | 0,070 | 0,088 |
| 484 | 470–480 | 4,3 | 0,7–1,1 | 22 | 24 | 0,18–0,2 | 16,8 | 275,4 | 0,061 | 0,064 |
| 427 | 430–400 | 5,1 | 0,8–1,3 | 38 | 25–50 | 0,18–0,2 | 16,3 | 200 | 0,082 | 0,109 |
| 428 | 445–465 | 6,6 | 0,7 | 25 | 16–18 | 0,18–0,2 | 19 | 287 | 0,067 | 0,086 |
| 429 | 495–465 | 4,1 | 0,5–1,0 | 12 | 12 | 0,18–0,2 | 19,3 | 297 | 0,065 | 0,0824 |

управления скоростью роста покрытия, толщинами получаемых слоев и размерами их структурных элементов.

Гистограммы, удобные для сравнительного анализа механических и эксплуатационных свойств покрытий, представлены на рис. 9 и 10. Разброс данных измерений твердости и модуля Юнга обусловлен слоистой структурой карбидохромового покрытия. Слева в каждой тройке столбиков приведено значение максимального, а справа — минимального значения величины по толщине покрытия.

Величины относительной износостойкости и стойкости к пластической деформации материалов оценивали по значениям данных измерений твердости и модуля Юнга.

Как видно из рис. 9, при температуре осаждения в районе 500 °С твердость и модуль Юнга покрытия имеют минимальные значения 16,5 ГПа и 274 ГПа, соответственно. При увеличении температуры осаждения с 500 до 530 °С (неизотермический режим) твердость и модуль Юнга покрытия возрастает до 21,3 ГПа и 309 ГПа. При температуре процесса 550 °С эти величины начинают снижаться до 20,7 ГПа и 308 ГПа, соответственно. Следует отметить, что при еще большем росте температуры осаждения происходит изменение структуры осадка. Исчезает слоистость и начинается рост дендритов.

Эксплуатационные характеристики получаемых покрытий, а именно: износостойкость и стойкость к пластической

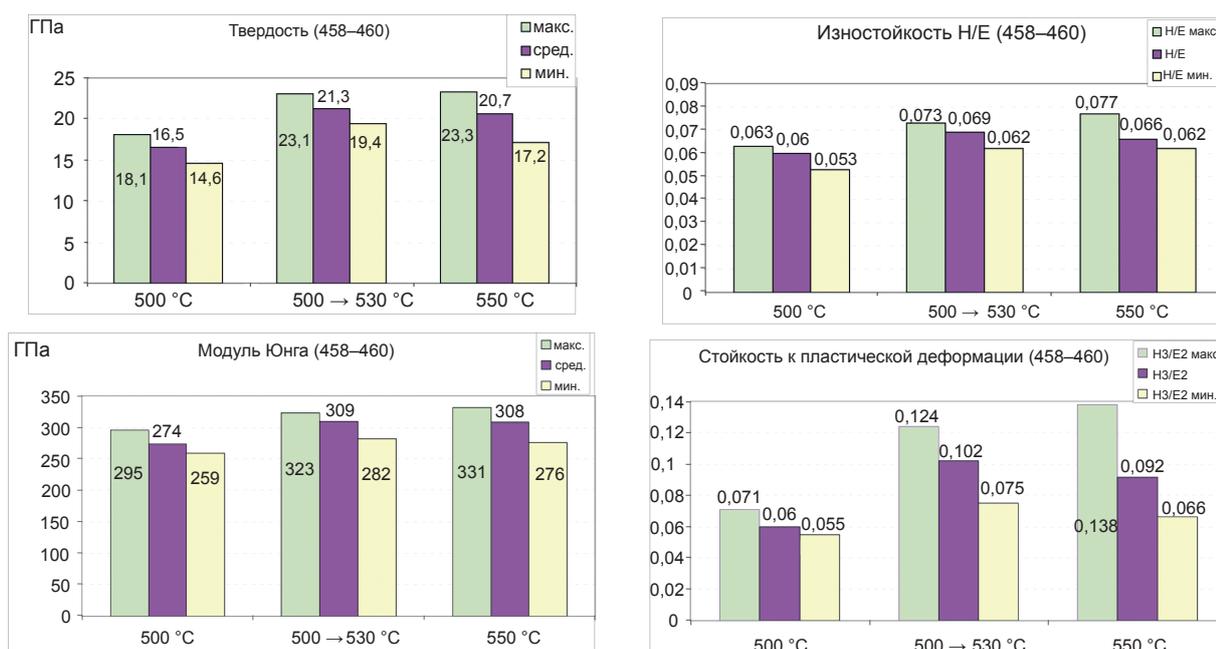


Рис. 9. Гистограммы механических и эксплуатационных свойств карбидохромовых покрытий, полученные внутри кварцевого реактора

деформации оказались наилучшими для осаждения в диапазоне температур $500 \rightarrow 530 \text{ }^\circ\text{C}$ (неизотермический режим с повышением температуры).

Данные по механическим свойствам карбидохромовых покрытий, осаждаемых в диапазоне температур от 400 до $530 \text{ }^\circ\text{C}$ по схеме 2 (рис. 1), приведены на рис. 10. Из гистограмм видно, что наивысшей твердостью и модулем Юнга обладают покрытия, полученные в режиме осаждения $495 \rightarrow 465 \text{ }^\circ\text{C}$ — $19,3 \text{ ГПа}$ и 297 ГПа , соответственно. Самую низкую твердость и модуль Юнга имеют покрытия, полученные в режиме осаждения $430 \rightarrow 400 \text{ }^\circ\text{C}$ — $16,3 \text{ ГПа}$ и 200 ГПа , соответственно. При оценке эксплуатационных свойств этих покрытий оказалось, что наилучшим сопротивлением к износу и стойкостью к пластической деформации обладают покрытия, полученные в режиме осаждения $430 \rightarrow 400 \text{ }^\circ\text{C}$. Это связано с тем, что модуль Юнга E этих покрытий ниже более чем на 30% , в то время как твердость H ниже всего на 15% , чем у покрытий, полученных в диапазоне температур $495 \rightarrow 465 \text{ }^\circ\text{C}$. С физической точки зрения это приводит к тому, что покрытие при трении упруго деформируется и меньше поддается износу при жестком контакте с другой поверхностью трения. Однако при оптимизации режима осаждения, с точки зрения эксплуатационных

свойств, следует учитывать адгезионную прочность покрытия к подложке. Так известно, что наилучшая адгезия карбидохромового покрытия, получаемого при осаждении из ХОЖ «Бархос» на подложки из стали, достигается при температурах $475\text{--}500 \text{ }^\circ\text{C}$, и заметно снижается при более низких температурах осаждения ($400\text{--}425 \text{ }^\circ\text{C}$) [11].

Исследования изломов покрытия при большом увеличении производили с помощью растрового электронного микроскопа JSM-7001. В качестве образцов использовали ответные части образцов, из которых приготавливали шлифы для исследования профиля нанотвердости получаемых покрытий по толщине. Исследовали покрытия, которые были получены по двум описанным схемам осаждения покрытия. Фотографии изломов покрытия показаны на рис. 11 и 12.

Как показали исследования, характер поверхности излома покрытия зависит не только от структуры материала покрытия, но и от направления приложенных для создания излома сил.

Т. е. в двух взаимно перпендикулярных плоскостях излома одного и того же участка покрытия поверхность излома может иметь различный вид, как это следует из рис. 13.

На границе покрытия с подложкой образуется переходной слой (рис. 14), структура

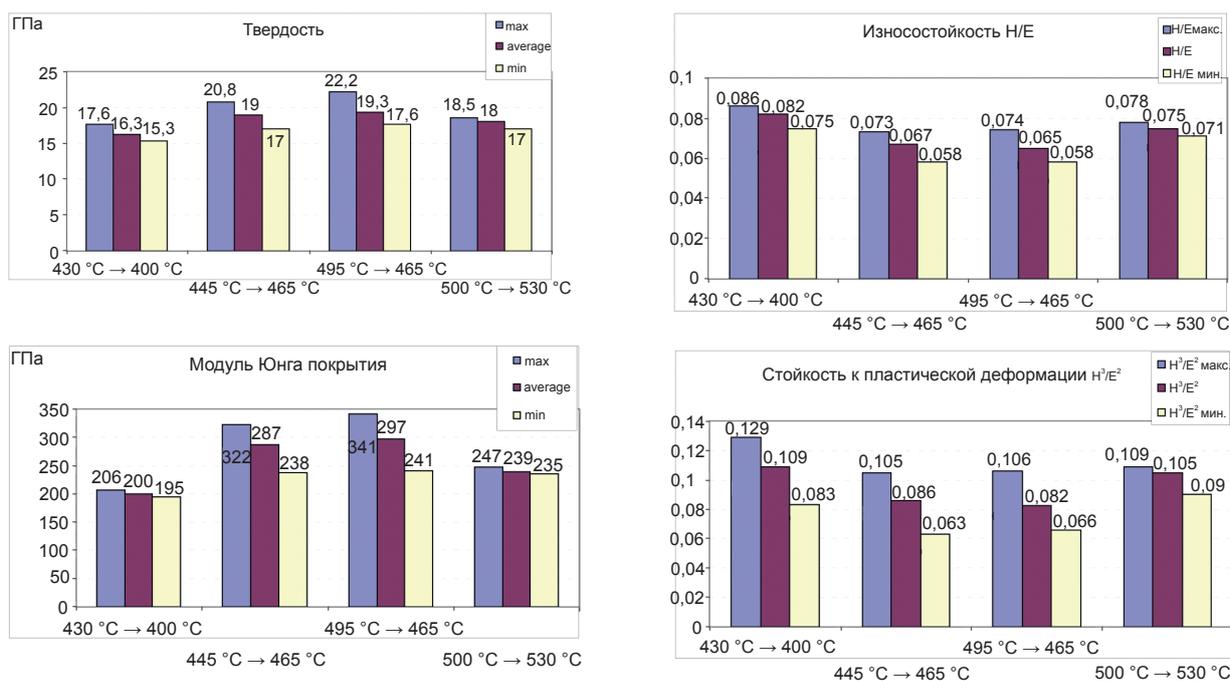
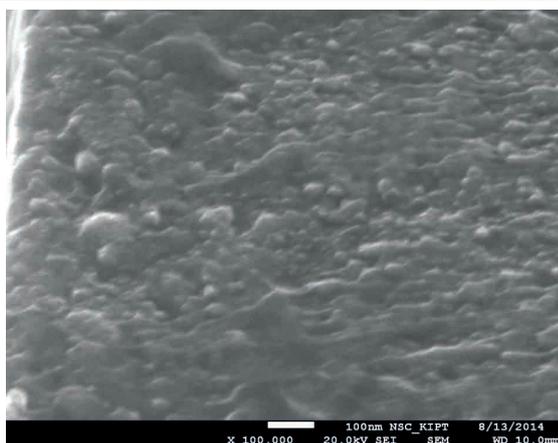
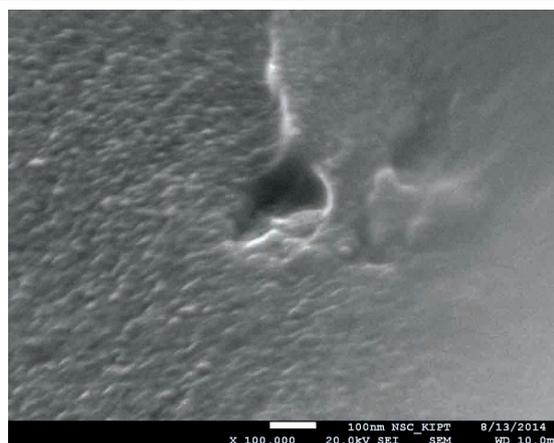


Рис. 10. Гистограммы механических и эксплуатационных свойств карбидохромовых покрытий, полученные внутри стального реактора

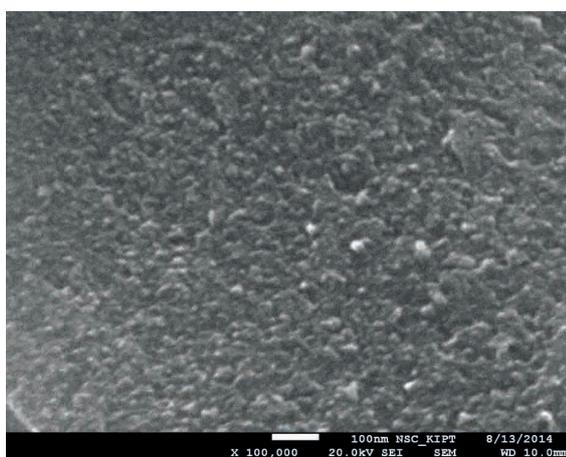


1



2

а — Покрытие, полученное при $T_{oc} = 500\text{ }^{\circ}\text{C}$ (обр. № 460; 1 — верх Пк; 2 — у подложки)



б

Покрытие, полученное при $T_{oc} = 500\text{--}530\text{ }^{\circ}\text{C}$
(обр. № 458)



в

Покрытие, полученное при $T_{oc} = 550\text{ }^{\circ}\text{C}$
(обр. № 459)

Рис. 11. Фотографии изломов карбидохромового покрытия, полученного по схеме 1. JSM-7001, при увеличении 100,000

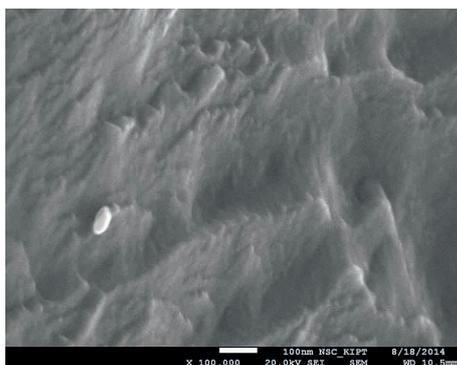
которого отличается от структуры основной части покрытия. Это связано как с составом газовой фазы над поверхностью роста, так и установлением температурного режима подложки на начальной стадии процесса осаждения, обусловленного сильной эндотермичностью пиролиза ХОЖ «Бархос». Толщина такого слоя могла достигать 3–4 мкм.

Для осаждения по схеме 1 характерен более рельефный вид излома (рис. 11 и рис. 12). На изломах этих покрытий более четко видны структурные элементы покрытия. Температура осаждения и свойства покрытий по двум схемам осаждения приведены в таблицах 4 и 5, соответственно. Поскольку покрытия, полученные в процессе осаждения имеют горизонтально-слоистую структуру, малый

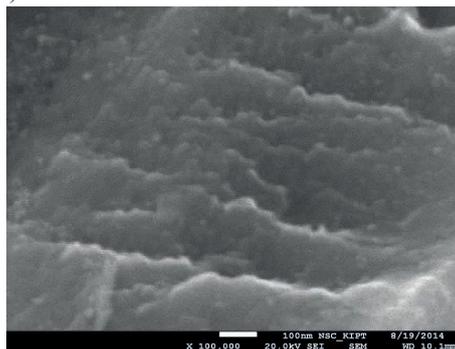
разброс между максимальным и минимальным значением твердости может свидетельствовать о малой толщине слоев покрытия.

Как видно из рис. 14, при плоскости излома нормальной к поверхности роста покрытия, слоистость покрытия не видна, но при изменении угла до $\approx 45^{\circ}$ отчетливо видны слои и подслои такого покрытия. Исследования излома при большем увеличении показали, что размеры слоев лежат в диапазоне от 140 до 170 нм, а подслоев — на уровне 20–40 нм. Фрагмент ступеней излома покрытия при большем увеличении показан на рис. 15.

Конечной целью данных исследований является получение карбидохромовых покрытий (материала) с наилучшими эксплуатационными (защитными)



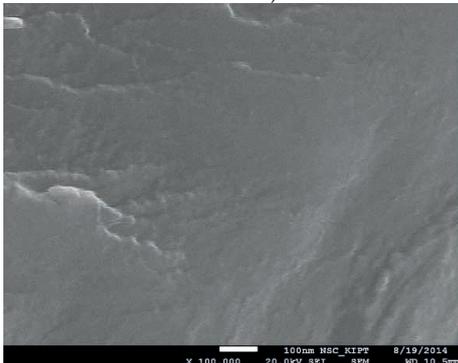
Покрывтие, полученное при $T_{oc.} = 430-400^{\circ}C$ (обр. № 427; схема 2)



Покрывтие, полученное при $T_{oc.} = 445-465^{\circ}C$ (обр. № 428; схема 2)



Покрывтие, полученное при $T_{oc.} = 495-465^{\circ}C$ (обр. № 429; схема 2)



Покрывтие, полученное при $T_{oc.} = 500-530^{\circ}C$ (обр. № 425; схема 2)

Рис. 12. Фотографии изломов карбидохромового покрытия, полученного по схеме 2. JSM-7001 при увеличении 100,000

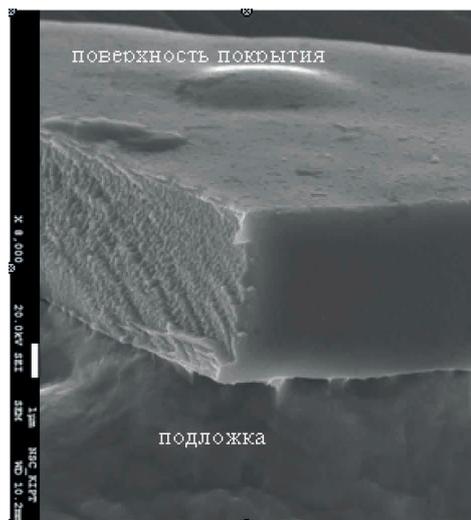


Рис. 13. Вид излома перпендикулярно поверхности роста карбидохромового покрытия

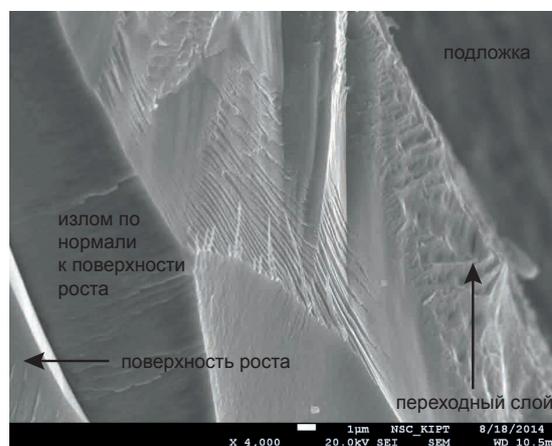


Рис. 14. Вид излома карбидохромового покрытия под разными углами к поверхности роста.

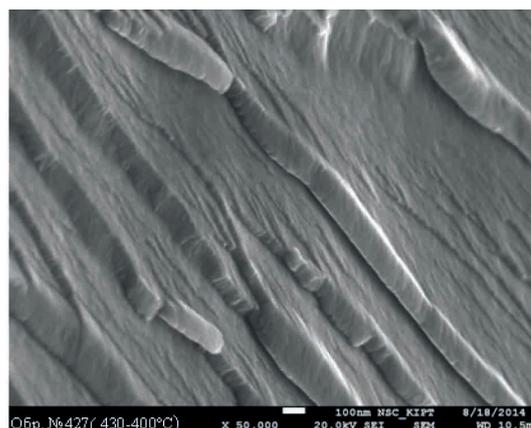


Рис. 15. Увеличенный фрагмент излома карбидохромового покрытия со ступенями излома

свойствами, в частности износостойкостью, стойкостью к пластической деформации и высокой коррозионной стойкостью к воздействию различных агрессивных сред.

Наивысшей относительной износостойкостью согласно данных проведенных

Таблица 4

Исследование структурных элементов покрытий, полученных по схеме 1

| № обр. | $T_{oc}, ^\circ C$ | $L_{cp},$ нм | L (мин.–макс.), нм | Тверд., ГПа | Модуль Юнга, ГПа | Толщ. покр., мкм | Прим. |
|--------|--------------------|-----------------|----------------------------|------------------|---------------------|------------------------|-----------------------|
| 460–1 | 500 | 40 | 31–48 | 16,5 (14,6–18,1) | 274 (259–295) | 20 | у поверх. роста |
| 460–2 | 500 | 38 | 30–45 | 16,5 (14,6–18,1) | 274 (259–295) | 20 | у подложки |
| 458 | 500–530 | 30 | 20–40 | 21,3 (19,4–23,1) | 309 (282–323) | 25 | середина слоя |
| 459 | 550 | 27 | 20–30 | 20,7 (17,2–23,3) | 308 (276–331) | 16 | середина слоя |

Таблица 5

Исследование структурных элементов покрытий, полученных по схеме 2

| № обр. | $T_{oc}, ^\circ C$ | $L_{cp},$ нм | L (мин.–макс.), нм | Твердость, ГПа | Модуль Юнга, ГПа | Толщ. покр., мкм | Прим. |
|--------|--------------------|-----------------|----------------------------|-------------------|---------------------|------------------------|------------------|
| 427 | 430–400 | 44 | 34–59 | 16,3(15,3–17,6) | 200 (195–206) | 25–50 | середина слоя |
| 428 | 445–465 | 43 | 39–53 | 19 (17–20,8) | 287 (238–322) | 16–18 | середина слоя |
| 429 | 495–465 | 38 | 28–56 | 19,3 (17,6–22,2) | 297 (241–341) | 12 | середина слоя |
| 425 | 510–530 | 40 | 34–45 | 18 (17–18,5) | 239 (235–245) | 16–22 | середина слоя |

L_{cp} , нм — средний размер структурных элементов покрытия; L (мин.–макс.), нм — минимальный и максимальный размеры структурных элементов; Твердость, ГПа — среднее значение (минимум–максимум)

исследований (рис. 9 и рис. 10) обладают покрытия, полученные в неизотермическом режиме при снижении температуры с 430 до 400 °С (на графиках обозначены 430 → 400 °С) и при увеличении температуры осаждения с 500 → 530 °С по схеме 2, а также — при 500 → 530 и 550 °С по схеме 1. Данные приведены в порядке убывания относительной величины износостойкости покрытия.

Как известно, увеличения износостойкости материала можно достичь повышая его твердость, либо за счет снижения модуля Юнга этого материала. Данные экспериментов свидетельствуют о том, что причиной увеличения износостойкости образцов, полученных при температуре осаждения 430 → 400 °С, является

именно значительное снижение модуля Юнга таких покрытий. Такое снижение модуля Юнга, по нашему мнению, могло произойти за счет ослабления внутренних сжимающих напряжений в покрытии, связанного со снижением температуры осаждения, а также с особенностями схемы 2. При ее реализации по техническим причинам, подложка с осажденным на нее покрытием достаточно длительное время находилась при температурах, близких к температурам осаждения.

Относительная износостойкость покрытий, полученных при других температурных режимах осаждения, несколько ниже, чем у наиболее стойких (указанных выше), однако значительно превосходит износостойкость исходных материалов (рис. 5).

Результаты оценки относительной стойкости к пластической деформации покрытий в зависимости от температурного режима осаждения полностью совпадают с ранжированием по износостойкости покрытий для различных температурных режимов осаждения.

ВЫВОДЫ

1. Карбидохромовые покрытия, получаемые методами МОСVD, по своим механическим и эксплуатационным свойствам существенно превосходят материалы подложек.
2. Кавитационная стойкость к износу карбидохромовых покрытий в 2–5 раз выше, чем у широко используемого в атомной промышленности сплава Zr₂5Nb и зависит от режима осаждения покрытия.
3. Стойкость к электрохимическому растворению карбидохромового покрытия заметно выше стойкости циркония.
4. Карбидохромовые покрытия, получаемые методами МОСVD, могут быть использованы для защиты от коррозионного и эрозионного износа циркония и сплава Zr₂5Nb.
5. Карбидохромовые покрытия, осаждаемые методом МОСVD на подложках из более пластичных материалов, демонстрируют более высокую износостойкость, чем на более жестких подложках.
6. Снижение соотношения S/V для реакционной зоны повышает эффективность процесса осаждения покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. V Всесоюз. совещ. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов // Тез. докл. — М.: Наука, 1987. — 272 с.
2. IV Всесоюзное совещание Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов // Тез. Докл. — М. — 1983. — 216 с.
3. Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Отв. редактор акад. Г. А. Разуваев. — М.: Наука, 1986. — 256 с.
4. Romero J., Lousa A., Martinez E., Esteve J. Nanometric chromium/chromium carbide multilayers for tribological applications // Surface and Coatings Technology. — 2003. — Vol. 163–164. — С. 392–397.
5. Gomez M. A., Romero J., Lousa A., Esteve J. Tribological performance of chromium / chromium carbide multilayers deposited by r. f. magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — С. 1819–1824.
6. Александров Ю. А., Дягилева Л. М., Цыганова Е. И. Термическое разложение этилзамещенных бисареновых соединений // ЖОХ. — 1977. — Т. 47, вып. 7. — С. 1554–1557.
7. Дягилева Л. М., Пудеев Л. М. Кинетика термического распада бисареновых соединений хрома и ванадия // ЖПХ. — 1975. — № 6. — С. 1367–1369.
8. Лахтин Ю. М., Коган Я. Д., Горовой А. П. и др. Адгезионная прочность и остаточные напряжения пиролитических хромовых покрытий на конструкционных сталях // IV Всесоюзное совещание Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Тез. Докл. — М. — 1983. — С. 151–152.
9. Ажажа Р. В., Ковтун К. В., Данько С. В. и др. Влияние холодной пластической деформации на коррозионную стойкость сплавов циркония с оловом и алюминием // Вопросы атомной науки и техники. — 2009. — № 2. — С. 108–113.
10. Коваленко В. И., Маринин В. Г. Прочность поверхностных слоев циркониевых сплавов и вакуумно-дуговых покрытий при микроударном воздействии // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17) — 2008. — № 1. — С. 77–80.
11. Ладо Л. Н., Гусев В. А., Крашенинников В. Н., Костенков В. А. Исследование некоторых механических свойств пиролитических карбидохромовых покрытий // IV Всесоюзное совещание Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов / Тез. докл. — М. — 1983 — С. 147–148.

LITERATURA

1. V Vsesoyuz. sovesch. Primenenie metalloorganicheskikh soedinenij dlya polucheniya neorganicheskikh pokrytij i materialov // Tez. dokl. — M.: Nauka, 1987. — 272 p.
2. IV Vsesoyuznoe soveschanie Primenenie metalloorganicheskikh soedinenij dlya polucheniya neorganicheskikh pokrytij i materialov // Tez. Dokl. — M. — 1983. — 216 p.
3. Primenenie metalloorganicheskikh soedinenij dlya polucheniya neorganicheskikh pokrytij i materialov / Otv. redaktor akad. G. A. Razuvaev. — M.: Nauka, 1986. — 256 p.
4. Romero J., Lousa A., Martinez E., Esteve J. Nanometric chromium / chromium carbide multilayers for tribological applications // Surface and Coatings Technology. — 2003. — Vol. 163–164. — P. 392–397.
5. Gomez M. A., Romero J., Lousa A., Esteve J. Tribological performance of chromium / chromium carbide multilayers deposited by r. f. magnetron sputtering // Surface & Coatings Technology. — 2005. — Vol. 200. — P. 1819–1824.
6. Aleksandrov Yu. A., Dyagileva L. M., Cyganova E. I. Termicheskoe razlozhenie etilzameschennykh bisarenovykh soedinenij // ZhOH. — 1977. — Vol. 47, vyp. 7. — P. 1554–1557.
7. Dyagileva L. M., Pudeev L. M. Kinetika termicheskogo raspada bisarenovykh soedinenij hroma i vanadiya // ZhPH. — 1975. — № 6. — P. 1367–1369.
8. Lahtin Yu. M., Kogan Ya. D., Gorovoj A. P. i dr. Adgezionnaya prochnost' i ostatochnye napryazheniya piroliticheskikh hromovykh pokrytij na konstrukcionnykh stalyah // IV Vsesoyuznoe soveschanie Primenenie metalloorganicheskikh soedinenij dlya polucheniya neorganicheskikh pokrytij i materialov / Tez. Dokl. — M. — 1983. — P. 151–152.
9. Azhazha R. V., Kovtun K. V., Dan'ko S. V. i dr. // Vliyanie holodnoj plasticheskoy deformacii na korroziionnuyu stojkost' splavov cirkoniya s olovom i alyuminiem // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. — 2009. — No. 2. — P. 108–113.
10. Kovalenko V. I., Marinin V. G. Prochnost' poverhnostnykh sloev cirkonievyykh splavov i vakuumno-dugovykh pokrytij pri mikroudarnom vozdejstvii // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki (17) — 2008. — No. 1. — P. 77–80.
11. Lado L. N., Gusev V. A., Krashennnikov V. N., Kostenkov V. A. Issledovanie nekotorykh mehanicheskikh svojstv piroliticheskikh karbidohromovykh pokrytij // IV Vsesoyuznoe soveschanie Primenenie metalloorganicheskikh soedinenij dlya polucheniya neorganicheskikh pokrytij i materialov / Tez. dokl. — M. — 1983 — P. 147–148.

SUPERHYDROPHOBIC/SUPERHYDROPHILIC SWITCHING ON THE SURFACE OF ZnO MICROSTRUCTURES CAUSED BY UV IRRADIATION AND ARGON ION ETCHING PROCESS

V. B. Kapustianyk^{1,2}, B. I. Turko², Y. V. Rudyk¹, R. Y. Serkiz², U. R. Mostovyi¹

¹*Chair of Solid State Physics, Ivan Franko National University,
Lviv, Ukraine,*

²*Scientific-Technical and Educational Center of Low Temperature Studies,
Lviv, Ukraine*

Received 18.03.2016

ZnO microstructures of different morphology were investigated using the water contact angle (WCA) analysis. The as-grown ZnO microstructures were found to exhibit pure hydrophobic behavior, which is enhanced with the increase of their surface area. The most hydrophobic structures (WCA = 157°) were found to be the complex microoctapods, containing both the macro- and nanoscale features.

Keywords: zinc oxide, nanostructures, hydrophobicity.

СУПЕРГИДРОФОБНОЕ/СУПЕРГИДРОФИЛЬНОЕ ПЕРЕКЛЮЧЕНИЯ НА ПОВЕРХНОСТИ МИКРОСТРУКТУР ZnO, ВЫЗВАННОЕ УЛЬТРАФИОЛЕТОВЫМ ОБЛУЧЕНИЕМ И ТРАВЛЕНИЕМ ИОНАМИ АРГОНА

В. Б. Капустяник, Б. И. Турко, Ю. В. Рудык, Р. Я. Серкиз, У. Р. Мостовой

Микроструктуры ZnO различной морфологии были исследованы с помощью анализа угла контакта воды (УКВ). Было установлено, что выращенные непосредственно перед измерением микроструктуры ZnO проявляют гидрофобные свойства, которые усиливаются с увеличением площади их поверхности. Наилучшими гидрофобными свойствами (УКВ = 157°) владели микрооктаподы с микро- и наноразмерными составляющими структуры.

Ключевые слова: оксид цинка, наноструктуры, гидрофобность.

СУПЕРГИДРОФОБНЕ/СУПЕРГИДРОФИЛЬНЕ ПЕРЕМИКАННЯ НА ПОВЕРХНІ МІКРОСТРУКТУР ZnO, ВИКЛИКАНЕ УЛЬТРАФІОЛЕТОВИМ ОПРОМІНЕННЯМ І ТРАВЛЕННЯМ ІОНАМИ АРГОНУ

В. Б. Капустяник, Б. І. Турко, Ю. В. Рудик, Р. Я. Серкіз, У. Р. Мостовий

Мікроструктури ZnO різної морфології були досліджені за допомогою аналізу кута контакту води (ККВ). Було встановлено, що вирощені безпосередньо перед вимірюванням мікроструктури ZnO проявляють гідрофобні властивості, які посилюються зі збільшенням площі їхньої поверхні. Найкращими гідрофобними властивостями (ККВ = 157°) володіли мікрооктаподи з мікро- і нанорозмірними складовими структурами.

Ключові слова: оксид цинку, наноструктури, гідрофобність.

INTRODUCTION

The superhydrophobic materials cause significant interest among scientists in recent years because of their significant potential for application use. They can be used in the manufacturing of the devices and things with self-cleaning properties (solar panels, textiles, building materials, such as glass, tile, etc.), coatings with a low friction (such as vehicles), anti-corrosion anti-icing and anti-sticking coatings, lab-on-chip devices, drug delivery etc. [1–5]. The superhydrophobic

surfaces are inherent for the materials with the low surface free energy values, including ZnO micro- and nanostructures [3, 6, 7].

It is known, that the effect of switching from the hydrophobic to the hydrophilic surface condition of the material may be achieved via optical, magnetic, mechanical, chemical, thermal or electrical activations [2, 7]. There are a large number of publications, which describes a reversible light-controlled hydrophobic/hydrophilic transition for zinc oxide films, micro- and

nanostructures [1, 3, 7–13]. Other methods of obtaining of the switching effect, in particular ion etching, have been paid much less attention [14–17].

This paper presents the wettability properties of ZnO microstructures with a different surface morphology treated with UV illumination and argon ion bombardment for various periods of time.

EXPERIMENTAL

The granular-like ZnO microstructures (Fig. 1) were grown on the *n*-type silicon (100) substrate by thermal evaporation of the metallic zinc powder (99.99 % purity) at the temperature 700 °C [18, 19]. This temperature was maintained for 1 h. Afterwards the oven was shut off and cooled spontaneously to room temperature. This yielded an uniformly deposited, white layer of zinc oxide on the substrates.

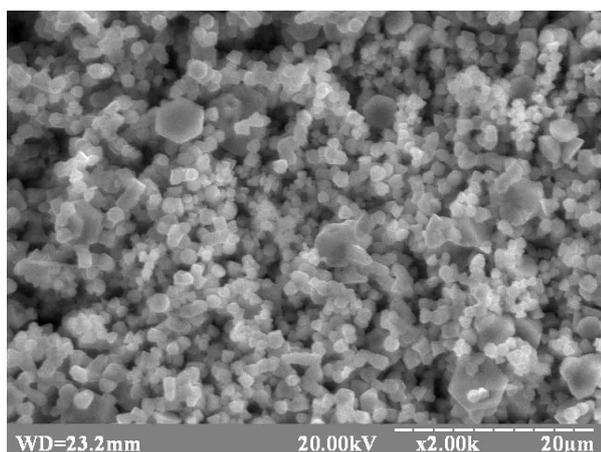


Fig. 1. SEM images of granular-like ZnO microstructures

ZnO microneedles (Fig. 2) and microoctapods (Fig. 3) were grown on the *n*-type silicon (100) substrates by the method of gas-transport reactions [11]. The mixture of the powdered high purity zinc oxide and graphite in the proportion of 1:2 was taken as an initial material for vaporization. This material and silicon substrates were placed into a quartz tube. The mixture of the powders was placed in a sealed end of the tube whereas the substrates - near the open end. The quartz tube was placed into a horizontal oven. The powder mixture was heated to the temperature of about 1050°C and the substrates were located into the zones with the temperatures of 850–900 °C (for the microrods) and 950–1000 °C (for the microoctapods). These temperature distributions

were maintained for 4 h. Afterwards the oven was shut off and cooled spontaneously to room temperature.

The morphology of the samples was examined using REMMA-102-02 Scanning Electron Microscope-Analyzer (JCS SELMI, Ukraine).

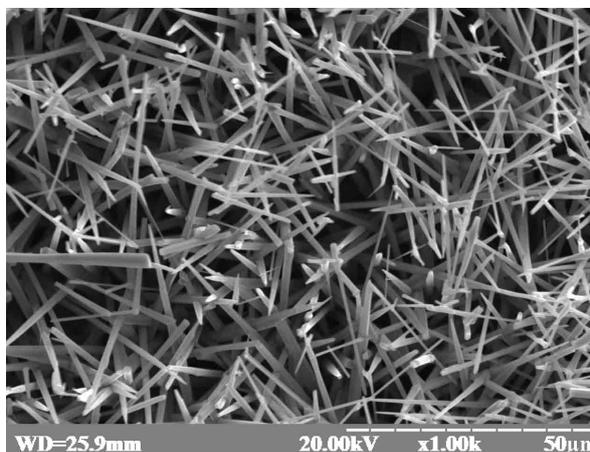


Fig. 2. SEM images of ZnO microneedles

A surface wettability of the ZnO experimental samples was evaluated by the water contact angle measurements performed by a sessile drop method. A 1 μ L de-ionized water droplet was gently positioned on a surface of the samples using a variable volume single channel pipette (Thermo Fisher Scientific, Waltham, Massachusetts, USA). A CCD camera-lens optical system (3.0 mPix, Ningbo Shengheng Optics & Electronics Co, LTD, Zhejiang, China) was used to capture the digital images of a droplet profile from a location parallel to a substrate. The images of the drops were analyzed with the TSview Version 6.2.4.5 software (Tucsen Imaging Technology Co., Ltd.,

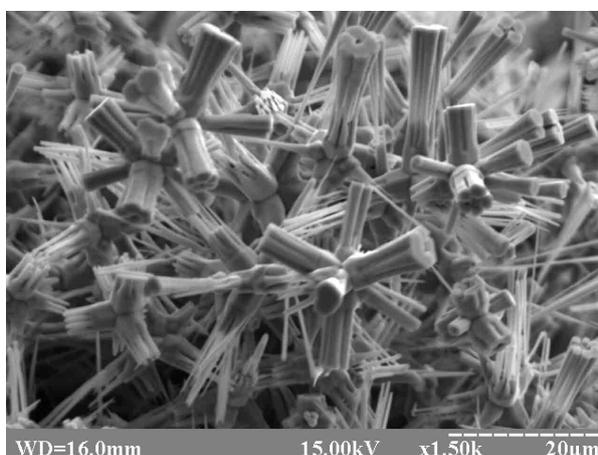


Fig. 3. SEM images of ZnO microoctapods

Fuzhou, China) to compute the contact angles. A mean value was calculated from at least five individual measurements.

The direct current (DC) ion etching of the sample surfaces was performed using a standard special equipment, which is a part of the vacuum universal station VUP-5M (SELM, Sumy, Ukraine). The etching was performed under the argon (the working gas) pressure of 0.1 Pa. The energy of argon ions was approximately equal 1keV.

UV light irradiation was realized in air ambient via exposure of the samples at certain time intervals by a low-pressure mercury lamp «DeLux» of 30 W power with a maxima at the wavelength $\lambda = 253.7$ nm (Shenzhen EUdelux Industrial Co. Ltd., Xixiang, China). The reverse transition from the hydrophilic to the hydrophobic state was performed via the storage in the dark conditions at room temperature over 24 hours.

RESULTS AND DISCUSSION

Figure 1 shows a SEM-image of the granular-like ZnO microstructures. The granules were found to possess the size of 1.5–2 μm . The morphology of ZnO microneedles and microoctapods are shown in Fig. 2 and Fig. 3, respectively. ZnO microneedles with a chaotic orientation were found to possess a length of 50 μm and diameter of about 4 μm near the base. The microoctapods possess the size in the range of 15 to 40 μm . The ZnO microoctapods consist of the eight arms branching from a single center, and the angles between the arms are the same. Each arm consists of a few hexagonal rods with a diameter of 0.5 to 3 μm and a length of 5 to 20 μm .

As it was expected, the as-grown structures represent a superhydrophobic surface: all the samples demonstrated the superhydrophobic behavior with a contact angle ranging from 154° to 157° . As it was predicted in [21, 22], due to the combination of the micro- and nanoscale structural parameters, the sample with ZnO microoctapods manifest the best superhydrophobic properties.

In order to change the wettability character of ZnO, the two methods were used. In the first case the experimental samples were irradiated by the ultraviolet light. The irradiation time was varied from 2.5 to 70 minutes. After a certain time of

UV irradiation the wetting transition from the superhydrophobic to the superhydrophilic state occurs for all the samples (Fig. 4).

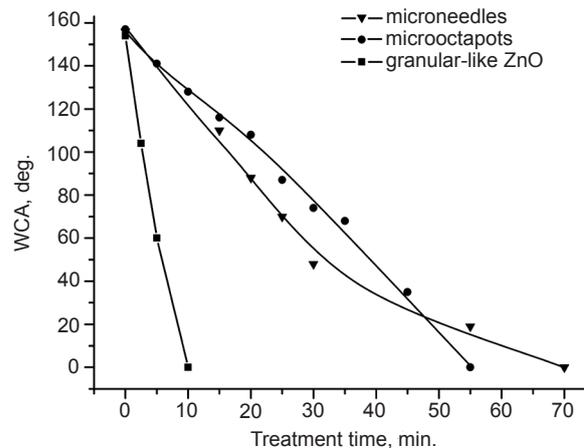
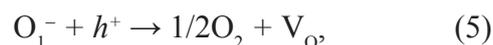
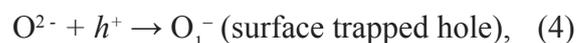
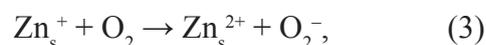


Fig. 4. Change of the water contact angle with time upon UV irradiation for ZnO of diverse morphology

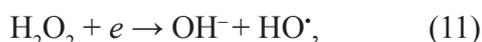
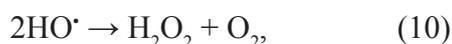
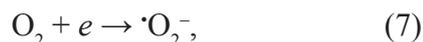
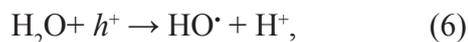
According to [3, 7, 9] the change of the wettability under irradiation with UV light with the photon energy, not lower than the band gap of ZnO can be described by the following expressions:



where h^+ , e , and V_O represent a hole, an electron, and the oxygen vacancy.

According to [3, 7, 9] the water molecules may be dissociatively adsorbed at the V_O site. These defect sites are kinetically more favorable for the hydroxyl group (OH^-) adsorption than oxygen adsorption, and hence promote an increased water adsorption at the UV light irradiated areas. However, the adsorption of OH^- on the defect sites is followed by distortion of the electronic structure of the surface and makes its state energetically unfavorable. Therefore, after termination of the UV illumination the surface tries to recover to its original hydrophobic state by replacing of the adsorbed OH^- with the atmospheric oxygen. During this process, OH^- and atmospheric oxygen tend to be dissociatively adsorbed on the defect sites [9].

At the same time, it would be convenient to consider the photocatalytic properties of zinc oxide [23–25]. Since ZnO microstructures are exposed to air, their surface adsorbs water from the environment. Therefore, when a ZnO surface is irradiated with UV light, an electron-hole pair is generated in the valence and conduction bands of ZnO, which could react with absorbed H_2O and O_2 molecules on the ZnO surface [24–27]:



where HO^\bullet — is the hydroxyl radicals, $\cdot\text{O}_2^-$ — the superoxide anions.

Under such circumstances due to the ultraviolet illumination the number of the hydroxyl groups on a ZnO surface will increase. Such an increase was observed using X-ray photoelectron spectroscopy [28]. The hydroxyl groups are adsorbed on the zinc ions and become the centers for further water adsorption [29].

In the second case the ion etching of ZnO samples' surface was used in order to change their wettability. Fig. 5 shows the measured water contact angle as a function of the time of the argon ion bombardment of ZnO microstructures.

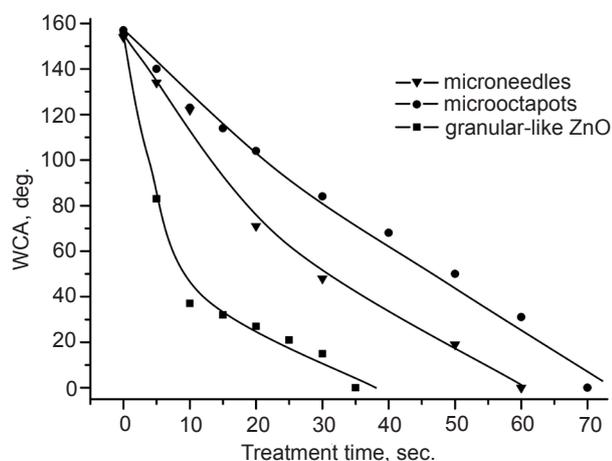


Fig. 5. Change of the water contact angle with time upon low energy argon ion bombardment for ZnO of diverse morphology

During the bombardment of the microstructures by the low energy Ar^+ ions in a vacuum there occurs a cleaning of a surface from contaminants and a sputtering of ZnO due to the destruction of the chemical bonds between zinc and oxygen in the crystal lattice. The atomic mass of argon (39.948 u) is larger than the atomic mass of oxygen (15.999 u) and smaller than the atomic mass of zinc (65.409 u). Therefore, the momentum transfer from an argon atom to an oxygen atom is much larger than that from an argon atom to a zinc atom. Therefore, the oxygen atoms are removed more easily. The number of oxygen vacancies on the ZnO surface will increase as a result of ion bombardment [30–33]. Since water vapor is always present even at high level of vacuum, the hydroxyl groups are immediately adsorbed on these surface defects introduced by Ar ion bombardment [34, 35].

Reducing of the WCA is slower in the case of UV irradiation than under the plasma treatment, probably due to differences in the energy level delivered during treatment and the subsequent surface alteration. The differences between the three samples in times of transition from the superhydrophobic to the superhydrophilic state (fig. 4, fig. 5) would be associated with different surface area of ZnO structures (roughness or surface-to-volume ratio).

CONCLUSION

The effect of a surface morphology on the argon ion bombardment or UV light-controlled wettability of ZnO microstructures was investigated. The samples with a larger surface roughness and surface-to-volume ratio were found to possess a considerably higher water contact angle and a time of transition from the superhydrophobic to the superhydrophilic state. The highest degree of hydrophobicity is exhibited by the complex ZnO structures, containing both micro- and nanoscaled surface features.

The obtained results would be useful for designing of the surfaces with a controlled wettability.

REFERENCES

1. Frysali M. A., Papoutsakis L., Kenanakis G., Anastasiadis S. H., Functional Surfaces with Photocatalytic Behavior and Reversible Wettability: ZnO Coating on Silicon Spikes // *J. Phys. Chem. C.* — 2015. — Vol. 119. —

- P. 25401–25407.
2. Verplanck N., Coffinier Y., Thomy V., Boukherroub R., Wettability Switching Techniques on Superhydrophobic Surfaces // *Nanoscale Res. Lett.* — 2007. — Vol. 2. — P. 577–596.
 3. Barshilia H. C., Sai Tej K. R., Devi L. M., Rajam K. S., Nanometric multiscale rough Zn–ZnO superhydrophobic thin films: Self-diffusion of zinc and effect of UV irradiation // *J. Appl. Phys.* — 2010. — Vol. 108. — P. 074315.
 4. Tarwal N. L., Khot V. M., Harale N. S., Pawar S. A., Pawar S. B., Patil V. B., Patil P. S., Spray deposited superhydrophobic ZnO coatings via seed assisted growth // *Surface & Coatings Technology.* — 2011. — Vol. 206. — P. 1336–1341.
 5. Hu H., Ji H. -F., Sun Y., The effect of oxygen vacancies on water wettability of a ZnO surface // *Phys. Chem. Chem. Phys.* — 2013. — Vol. 15. — P. 16557–16565.
 6. Gurav A. B., Lathe S. S., Vhatkar R. S., Lee J. G., Kim D. Y., Park J. J., Yoon S. S., Superhydrophobic surface decorated with vertical ZnO nanorods modified by stearic acid // *Ceramics International.* — 2014. — Vol. 40 — P. 7151–7160.
 7. Khranovskyy V., Ekblad T., Yakimova R., Hultman L., Surface morphology effects on the light-controlled wettability of ZnO nanostructures // *Applied Surface Science.* — 2012. — Vol. 20. — P. 8146–8152.
 8. Yao L., Zheng M., Li C., Ma L., Shen W., Facile synthesis of superhydrophobic surface of ZnO nanoflakes: chemical coating and UV-induced wettability conversion // *Nanoscale Research Letters.* — 2012. — Vol. 7. — P. 216–224.
 9. Bhavsar K., Ross D., Prabhu R., Pollard P., LED-controlled tuning of ZnO nanowires' wettability for biosensing applications // *Nano Reviews.* — 2015. — Vol. 6. — P. 26711–26717.
 10. Chi P. W., Su C. W., Jhuo B. H., Wei D. H., Photoirradiation Caused Controllable Wettability Switching of Sputtered Highly Aligned c-Axis-Oriented Zinc Oxide Columnar Films // *International Journal of Photoenergy.* — 2014. — Vol. 2014. — P. 765209–765219.
 11. Kenanakisa G., Vernardou D., Katsarakis N., Light-induced self-cleaning properties of ZnO nanowires grown at low temperatures // *Applied Catalysis A: General.* — 2012. — Vol. 411. — P. 7–14.
 12. Feng X., Feng L., Jin M., Zhai J., Jiang L., Zhu D., Reversible Super-hydrophobicity to Superhydrophilicity Transition of Aligned ZnO Nanorod Films // *J. Am. Chem. Soc.* — 2004. — Vol. 126. — P. 62–63.
 13. Myint M. T. Z., Kumar N. S., Hornyaka G. L., Dutta J., Hydrophobic/hydrophilic switching on zinc oxide micro-textured surface // *Applied Surface Science.* — 2013. — Vol. 264. — P. 344–348.
 14. Subedi D. P., Madhup D. K., Sharma A., Joshi U. M., Huczko A., Study of the wettability of ZnO nanofilms // *International Nano Letters.* — 2012. — Vol. 2. — P. 1–5.
 15. Meng X. Q., Zhao D. X., Zhang J. Y., Shen D. Z., Lu Y. M., Dong L., Xiao Z. Y., Liu Y. C., Fan X. W., Wettability conversion on ZnO nanowire arrays surface modified by oxygen plasma treatment and annealing // *Chemical Physics Letters.* — 2005. — Vol. 413. — P. 450–453.
 16. Sliz R., Suzuki Y., Nathan A., Myllyla R., Jabbour G., Organic solvent wetting properties of UV and plasma treated ZnO nanorods-printed electronics approach // *Proc. of SPIE.* — 2012. — Vol. 6. — P. 8471–8477.
 17. Li J., Wan H., Liu X., Yinping Ye, Zhou H., Chen J., Facile fabrication of superhydrophobic ZnO nanoparticle surfaces with erasable and rewritable wettability // *Applied Surface Science.* — 2012. — Vol. 258. — P. 8585–8589.
 18. Fan H. J., Scholz R., Kolb F. M., Zacharias M., Gosele U., Growth mechanism and characterization of zinc oxide microcages, *Solid State Communications.* — 2004. — Vol. 130. — P. 517–521.
 19. Lu H., Liao L., Li J., Wang D., High Surface-to-Volume Ratio ZnO Microberets: Low Temperature Synthesis, Characterization, and Photoluminescence // *J. Phys. Chem. B.* — 2006. — Vol. 110. — P. 23211–23214.
 20. Panasiuk M. R., Turko B. I., Kapustianyk V. B., Stanko O. P., Mandryka A. V., Serkiz R. Y., Dubov Y. H., Photo- and thermostimulated luminescence of ZnO nanowires // *J. Appl. Spectrosc.* — 2013. — Vol. 80. — P. 240–243.
 21. Zhang J., Huang W, Han T., Wettability of Zinc Oxide Surfaces with Controllable Structures // *Langmuir.* — 2006. — Vol. 22. — P. 2946–2950.

22. Latthe S. S., Terashima C., Nakata K., Fujishima A., Superhydrophobic Surfaces Developed by Mimicking Hierarchical Surface Morphology of Lotus Leaf // *Molecules*. — 2014. — Vol. 19. — P. 4256–4283.
23. Kołodziejczak-Radzimska A., Jesionowski T., Zinc Oxide -From Synthesis to Application: A Review, *Materials*. — 2014. — Vol. 7. — P. 2833–2881.
24. Dodd A. C., McKinley A. J., Saunders M., Tsuzuki T., Effect of particle size on the photocatalytic activity of nanoparticulate zinc oxide // *Journal of Nanoparticle Research*. — 2006. — Vol. 8. — P. 43–51.
25. Sirelkhatim A., Mahmud S., Seeni A., Kasus N. H. M., Ann L. C., Bakhori S. K. M., Hasan H., Mohamad D., Review on Zinc Oxide Nanoparticles: Antibacterial Activity and Toxicity Mechanism // *Nano-Micro Lett.* — 2015. — Vol. 7, No. 3. — P. 219–242.
26. Soboleva N. M., Nosovich A. A., Goncharuk V. V., The Heterogenic Photocatalysis in Water Treatment Processes // *J. Water Chem. Tech.* — 2007. — Vol. 29, No. 2. — P. 72–89.
27. Baruah S., Pal S. K., Dutta J., Nanostructured Zinc Oxide for Water Treatment // *Nanoscience & Nanotechnology-Asia*. — 2012. — Vol. 2, No. 2. — P. 90–102.
28. Zhu X., Zhang Z., Men X., Yang J., Xu X., Fabrication of an intelligent superhydrophobic surface based on ZnO nanorod arrays with switchable adhesion property // *Applied Surface Science*. — 2010. — Vol. 256. — P. 7619–7622.
29. Farahani H., Wagiran R., Hamidon M. N., Humidity Sensors Principle, Mechanism, and Fabrication Technologies: A Comprehensive Review // *Sensors*. — 2014. — Vol. 14. — P. 7881–7939.
30. Lee J.-M., Kim K. -K., Park S. -J., Choi W. -K., Low-resistance and nonalloyed ohmic contacts to plasma treated ZnO // *Appl. Phys. Lett.* — 2001. — Vol. 78, No. 24. — P. 3842–3844.
31. Sulyok A., Menyhard M., Malherbe J. B., Stability of ZnO{0001} against low energy ion bombardment // *Surface Science*. — 2007. — Vol. 601. — P. 1857–1861.
32. Ra H. W., Choi K. S., Ok C. W., Jo S. Y., Bai K. H., Im Y. H., Ion bombardment effects on ZnO nanowires during plasma treatment // *Appl. Phys.* — 2008. — Vol. 93. — P.033112.
33. Park J. S., Jeong J. K., Mo Y. G., Kim H. D., Kim S. I., Improvements in the device characteristics of amorphous indium gallium zinc oxide thin-film transistors by Ar plasma treatment // *Appl. Phys. Lett.* — 2007. — Vol. 90. — P. 262106.
34. Sun R., Nakajima A., Fujishima A., Watanabe T., Hashimoto K., Photoinduced Surface Wettability Conversion of ZnO and TiO₂ Thin Films // *J. Phys. Chem.* — 2001. — Vol. 105. — P. 1984–1990.
35. Yamada T., Kuroda Y., Fukuoka A., Ichikawa M., Tanaka K., Reactivity of Surface Hydroxyl Groups with Metal Complex Compounds // *Journal of Electron Spectroscopy and Related Phenomena*. — 1990. — Vol. 54–55. — P. 845–854.

УДК 621.785.5 + 621.793

СВОЙСТВА ДВУХСЛОЙНЫХ ИЗНОСОСТОЙКИХ ПОКРЫТИЙ «ТЕРМОДИФУЗИОННЫЙ СЛОЙ — TiAlN» НА СТАЛЯХ

В. М. Константинов, А. В. Ковальчук, В. Г. Дашкевич

*Белорусский национальный технический университет,
Республика Беларусь, г. Минск*

Поступила в редакцию 08.04.2016

Получены двухслойные покрытия типа «термодиффузионный слой — PVD покрытие TiAlN», представляющие собой структуру упрочненной в результате азотирования, карбонитрации или борирования стальной подложки и высокотвердого покрытия TiAlN, полученного путем контролируемого магнетронного нанесения. Исследованы дюрометрические и трибологические свойства полученных двухслойных покрытий, оценен вклад покрытий TiAlN в интегральную микротвердость поверхности на различных подложках.

Ключевые слова: двухслойные покрытия, износостойкие покрытия, метод магнетронного распыления, термодиффузионный слой, трибология.

ВЛАСТИВОСТІ ДВОШАРОВИХ ЗНОСОСТІЙКИХ ПОКРИТТІВ «ТЕРМОДИФУЗІЙНИЙ ШАР — TiAlN» НА СТАЛЯХ

В. М. Константинов, О. В. Ковальчук, В. Г. Дашкевич

Отримано двошарові покриття типу «термодифузійний шар — PVD покриття TiAlN», що є структурою, зміцненою в результаті азотування, карбонітрації або борування сталеві підкладки та надтвердого покриття TiAlN, отриманого шляхом контрольованого магнетронного нанесення. Досліджені дюрометричні і трибологічні властивості отриманих двошарових покриттів, оцінений внесок покриттів TiAlN в інтегральну микротвердість поверхні на різних підкладках.

Ключові слова: двошарові покриття, зносостійкі покриття, метод магнетронного розпорощення, термодифузійний шар, трибологія.

THE PROPERTIES OF TWO-LAYERED WEAR-RESISTANT COATINGS «THERMODIFFUSION LAYER — TiAlN» ON STEEL SUBSTRATES

V. M. Konstantinov, A. V. Kovalchuk, V. G. Dashkevich

Two-layer coating of the «thermodiffusion layer — PVD coating TiAlN» was obtained. They have the structure hardened as a result of nitriding, carbonitriding or boriding steel substrate and hard coating TiAlN, obtained by controlled magnetron sputtering. Microhardness and tribological properties of the resulting two-layer coatings and the contribution of TiAlN coating in integrated micro-hardness of the surface on different substrates was investigated.

Keywords: two-layer coating, wear-resistant coating, magnetron sputtering method, thermal diffusion layer, tribology.

ВВЕДЕНИЕ

Упрочнение поверхности металлических изделий нанесением высокотвердых PVD/CVD покрытий достигло существенного прогресса. Технологии получения вакуумных покрытий позволяют получать на поверхности изделия очень широкий спектр составов, а толщины покрытий варьируются от десятков нанометров до сотен микрон [1–4]. Развитие упрочняющих наноструктурированных покрытий, получаемых методами парофазного осаждения, дало, помимо простых монофазных и многослойных покрытий, появление

градиентных покрытий и 2D и 3D нанокомпозитов, а традиционные покрытия на основе двухкомпонентных фаз внедрения уступают место новым многокомпонентным системам, включающим такие элементы как Hf, Zr, Be, Ta, Nb и другие [5–10].

Одними из наиболее отработанных и технологичных упрочняющих покрытий являются покрытия на базе системы Ti-N [2, 11]. Для них в широких пределах можно изменять структуру и свойства, так как сам нитрид титана имеет широкую область гомогенности [12]. На базе системы Ti-N создаются высокоэффективные многокомпонентные покрытия, включающие

Si, B, Al, Y, Ni и др. [1, 6, 13]. Использование разработанного еще в начале 90-х годов высокотехнологичного покрытия TiAlN с высоким комплексом физико-механических характеристик не теряет своей актуальности и в настоящее время. Кроме того, совершенствование способов получения покрытий и оптимизация соотношения элементов покрытия и его фазового состава позволили повысить уровень свойств покрытия TiAlN [14]. Так, его микротвердость может достигать 40 ГПа [15, 16] в сочетании с низким коэффициентом трения и высокими адгезионными свойствами [17].

Однако следует отметить, что толщины получаемых вакуумным осаждением покрытий наряду с уровнем их эффективной жесткости на реальных деталях зачастую не в состоянии обеспечить высокую несущую способность покрытий [18–20]. Это связано с тем, что свойства твердых покрытий ограничиваются, в том числе, свойствами материалов, на которые они наносятся [21, 22], так как в процессе изнашивания помимо самого покрытия пластическую деформацию воспринимают и накапливают приповерхностные объемы деталей [10, 23] — материал подложки. Кроме того, подложка участвует в формировании фазового состава переходной зоны [21], картины напряженного состояния поверхности [24] и ее интегральных свойств.

Это подтверждается исследованиями авторов [10, 17, 22, 25], где достоверно установлено, что при недостаточном уровне жесткости металлической подложки для твердых и высокотвердых тонких покрытий может проявляться так называемый эффект снижения несущей способности [3, 10], который заключается в продавливании покрытия при нагрузках, меньших относительно их значений, необходимых для появления остаточной деформации в материале подложки.

На основании этого сформировалась новая концепция повышения свойств PVD/CVD покрытий, заключающаяся в согласовании механических свойств покрытия и подложки и разработке технологий комплексного поверхностного упрочнения или дуплекс-процессов, включающих упрочнение подложки и последующее нанесение PVD/CVD покрытия [10, 25–27].

Одним из наибольших потенциалов для повышения эффективности PVD/CVD покрытий путем модифицирования подложки, на которую они наносятся, обладает химико-термическая обработка (ХТО). Ее преимущество заключается в исследованности и технологической разработанности процессов насыщения очень широким спектром элементов, многообразии получаемых диффузионных слоев, широкой распространенности. В результате ХТО на поверхности формируется когезионно связанный с основным сплавом слой, отличный по химическому составу и свойствам. И после нанесения PVD/CVD покрытия на такую поверхность, по сути, формируется двухслойное покрытие «термодиффузионный слой — PVD/CVD покрытие», которое характеризуется свойствами, отличными от свойств покрытия и подложки в отдельности.

Так, в литературе появились сведения о применении ХТО с последующим нанесением PVD/CVD покрытий. Первыми известными способами такой комплексной обработки стали ионно-плазменное азотирование (ИПА) с последующим нанесением покрытий Ti-N [26–30]. Процессы ИПА и нанесения покрытия могут реализовываться в одном технологическом цикле [27, 29], а насыщение металлической подложки азотом удобно для последующего нанесения покрытий на основе нитридов и формирования границы раздела подложка-покрытие химически более однородной. Авторами [4, 31–33] показано, что микротвердость и износостойкость упрочняемой поверхности в результате такой обработки могут дополнительно повышаться в 1,5–2,0 и до 2,0 раза соответственно.

Результаты исследований авторов [20, 25] показали, что комплексная обработка, включающая предварительную низкотемпературную нитроцементацию стальной подложки в порошковой среде и последующее нанесение покрытий Ti-N, позволяет повысить микротвердость и износостойкость поверхности в 7 и 2,3 раза по сравнению с покрытием TiN на неупрочненной подложке за счет формирования двухслойной системы «нитроцементированный слой — покрытие

Ti-N» с высокими показателями упругости, поглощения энергии деформации и сопротивления пластическому течению.

Таким образом, уровень прочностных свойств подложки или их несоответствие свойствам наносимого покрытия могут являться лимитирующим фактором в вопросах эффективности упрочнения нанесением твердых PVD/CVD покрытий. В этой связи исследования свойств материалов, используемых в качестве подложек, и разработка способов их упрочнения являются не менее важными, чем исследования самих вакуумных покрытий. Перспективной задачей представляется также расширение возможностей известных решений комплексной обработки за счет использования новых составов стальных подложек, способов их термодиффузионного упрочнения, а также апробирования в сочетании с новыми типами, составами и толщинами упрочняющих PVD/CVD покрытий.

В данной работе были получены опытные образцы износостойких двухслойных покрытий типа «термодиффузионный слой — PVD покрытие TiAlN». Они представляли собой структуру модифицированной в результате карбонитрации, ИПА, однофазного и двухфазного борирования в порошковой среде стальной подложки и высокотвердого покрытия TiAlN на поверхности, полученного путем контролируемого магнетронного нанесения. Исследованы дюрометрические и трибологические свойства полученных двухслойных покрытий, оценен вклад покрытий TiAlN в интегральную микротвердость поверхности на различных подложках.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

Карбонитрацию проводили при 550–600 °С, 7 ч в порошковой среде в контейнере, герметизируемом плавким затвором в камерной электропечи. ИПА осуществляли на установке AP 63, производства ФТИ НАН Беларуси. Установленные режимы ионно-плазменного азотирования: длительность — 6 ч; напряжение разряда — 800 В; плотность тока — 21 мА/см²; состав смеси газов — H₂ + N₂; давление смеси — 600 МПа; температура — 520–540 °С;

мощность разряда — до 80 кВт. Для проведения процесса диффузионного борирования использовали оригинальную порошковую смесь с высокой насыщающей способностью «besto-bor» [34]. Насыщение проводили при 950 °С, 1 ч с предварительной изотермической выдержкой 750 °С, 1 ч в контейнерах, герметизируемых плавким затвором. Для проведения процесса использовали шахтную электрическую печь с силитовыми нагревателями. Для снижения коробления использовали скорость нагрева не более 200 °С/ч и скорость охлаждения не более 100 °С/ч. Исходная микроструктура образцов перед карбонитрацией и борированием представляла собой равновесную, полученную полным отжигом. Образцы для ИПА предварительно были подвергнуты закалке и низкому отпуску.

Покрытия TiAlN наносили в НИИ ПФП им. А.Н. Севченко БГУ под руководством зав. лаборатории элионики чл. корр. НАН Беларуси, д. ф. -м. наук, профессора Ф. Ф. Комарова. Для формирования покрытий была использована вакуумная установка магнетронного распыления УРМ 327. В процессе нанесения образцы нагревались до $T = 300$ °С.

Исследования микроструктуры образцов после ХТО проводили на микроскопе Neophot-21, для выявления структуры использовали стандартные металлографические реактивы. Измерение толщины покрытия проводили на сканирующем электронном микроскопе «Mіга» фирмы «Tescan» (Чехия) с микрорентгеноспектральным анализатором «INCA Energy 350» фирмы «Oxford Instruments Analytical» (Великобритания). Погрешность метода составляла 3–5 отн. %.

Измерения микротвердости проводили по методу восстановленного отпечатка на автоматическом твердомере DuraScan 20 (Австрия) в ЦСИМИ ОИМ НАН Беларуси под руководством д. ф. -м. н. В. А. Кукареко. Истинную микротвердость покрытий рассчитывали согласно способу [35] по формуле $H_{\text{ист}} = (H_1)^2/H_2$, где H_1 и H_2 — значения микротвердости, найденные соответственно при нагрузках на индентор 1 Н и 2 Н. Испытания образцов на износостойкость проводили в условиях сухого трения скольжения на машине Шкода-Савина по

схеме «вал – колодка», в качестве контртела использовали диск из сплава ВК6 диаметром 60 мм.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

При оценке поведения двухслойных покрытий «термодиффузионный слой — PVD покрытие» наряду с использованием стальных подложек были использованы подложки из армко-железа, подвергнутые диффузионному насыщению. Это обусловлено необходимостью достоверно оценить влияние термодиффузионного насыщения на свойства основного металла сплава (железо) и четко дифференцировать влияние основного металла, легирующих элементов и насыщающего элемента на структурообразование и свойства диффузионного слоя, а в последствии дать сравнительную оценку эффективности полученных диффузионных слоев (табл. 1) в составе двухслойных покрытий «термодиффузионный слой — PVD покрытие». Для карбонитрации были использованы армко-железо и сталь 12Х18Н10Т, которая позволяет оценить влияние комплексной обработки на защитные свойства двухслойных покрытий,

что показано в работе [36]; для ИПА — стали 38Х2МЮА, Х12М, 95Х18, 12Х18Н10Т, легирующие элементы в которых должны способствовать получению наиболее эффективных нитридных слоев; для борирования — армко-железо и стали У8А и 9ХС, боридные слои на которых несколько отличаются морфологией.

Толщина покрытий TiAlN на всех образцах составила около 1 мкм (рис. 1),

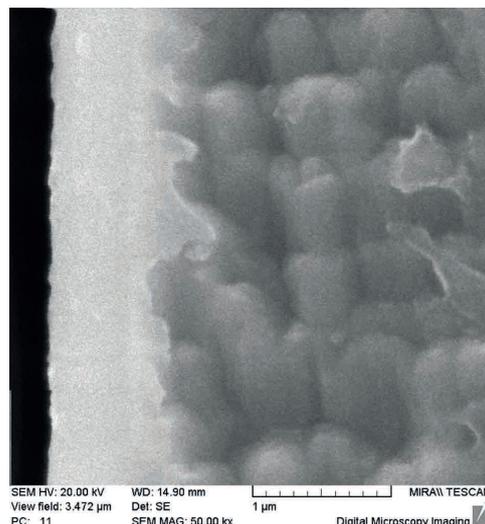


Рис. 1. Микроструктура градиентного покрытия TiAlN

Таблица 1

Результаты предварительного термодиффузионного упрочнения стальных подложек

| Материал | Микротвердость поверхности, МПа при нагрузке 1,96 Н | | Толщина диффузионного слоя, мкм |
|--------------------------------------|---|-----------|---------------------------------|
| | до обработки | после ХТО | |
| Карбонитрация | | | |
| Армко-железо | 1250 | 3520 | 80 |
| Сталь 12Х18Н10Т | 1520 | 4840 | 120 |
| Ионно-плазменное азотирование | | | |
| 38Х2МЮА | 2500 | 8500 | 105 |
| Х12М | 3800 | 12000 | 65 |
| 95Х18 | 3500 | 11000 | 50 |
| Однофазное борирование | | | |
| Армко-железо | 1250 | 10300 | 85 |
| У8А | 1760 | 11200 | 65 |
| 9ХС | 1780 | 10850 | 60 |
| Двухфазное борирование | | | |
| Армко-железо | 1250 | 14480 | 160 |
| У8А | 1760 | 16200 | 120 |
| 9ХС | 1780 | 16950 | 100 |

коэффициент трения — 0,05. Размер кристаллитов покрытий TiAlN, измеренный по результатам просвечивающей электронной микроскопии, составил величину 5–15 нм. Истинная микротвердость покрытий на подложке из армко-железа составила 31–32 ГПа.

Результаты оценки интегральной микротвердости покрытий TiAlN на неупрочненных подложках и двухслойных покрытий «термодиффузионный слой — покрытие TiAlN» при различных нагрузках на индентор (табл. 2) показали, что микротвердость двухслойных покрытий с термодиффузионным слоем существенно

выше, а увеличение микротвердости ее с уменьшением прикладываемой нагрузки больше, чем для покрытий TiAlN на неупрочненных подложках. Это указывает на то, что покрытие TiAlN не продавливается, а с учетом своей толщины привносит значительный вклад в результирующие свойства поверхности. Это подтверждается значениями микротвердости при нагрузках 0,49 Н и 0,98 Н, которые не характерны для использованных материалов подложек и полученных на них слоев в результате ХТО.

Установлено, что износостойкость двухслойных покрытий «термодиффузионный

Таблица 2

Свойства покрытий TiAlN на различных стальных подложках

| № | Материал подложки + вид обработки | Микротвердость (МПа) при нагрузке (Н) | | | Сравнительная износостойкость, отн. ед.* |
|----|---------------------------------------|---------------------------------------|-------|-------|--|
| | | 1,96 | 0,98 | 0,49 | |
| 1 | Армко-железо | 1750 | 1950 | 2110 | 1,0 |
| 2 | Армко-железо + карбонитрация | 3940 | 5240 | 7390 | 2,0 |
| 3 | Армко-железо + однофазное борирование | 12800 | 15300 | 19860 | 2,9 |
| 4 | Армко-железо + двухфазное борирование | 15300 | 18540 | 24335 | 3,3 |
| 5 | 38X2MЮА | 2620 | 2690 | 2810 | 1,3 |
| 6 | 38X2MЮА + ИПА | 8740 | 8900 | 9350 | 2,4 |
| 7 | X12M | 4110 | 4270 | 4400 | 1,4 |
| 8 | X12M + ИПА | 16820 | 17100 | 17680 | 3,0 |
| 9 | 95X18 | 3840 | 4020 | 4190 | 1,4 |
| 10 | 95X18 + ИПА | 16200 | 16660 | 17050 | 2,9 |
| 11 | У8А | 1920 | 2380 | 2710 | 1,4 |
| 12 | У8А + однофазное борирование | 16620 | 19860 | 25750 | 3,7 |
| 13 | У8А + двухфазное борирование | 18900 | 25930 | 34064 | 4,6 |
| 14 | 9ХС | 1920 | 2300 | 2680 | 1,4 |
| 15 | 9ХС + однофазное борирование | 16480 | 22436 | 30750 | 4,1 |
| 16 | 9ХС + двухфазное борирование | 17550 | 25750 | 35397 | 4,8 |
| 17 | 12X18H10T | 1870 | 2120 | 2440 | 1,1 |
| 18 | 12X18H10T + карбонитрация | 5650 | 6460 | 8472 | 2,2 |

слой — покрытие TiAlN» выше, чем покрытий TiAlN на неупрочненных подложках. Так, по сравнению с покрытиями TiAlN на неупрочненных подложках микротвердость и износостойкость двухслойных покрытий, получаемых в результате предварительной карбонитрации и последующего нанесения TiAlN, выше в 3,4–3,5 и 2,0–2,2 раза; предварительного ИПА — 3,3–4,1 и 1,8–2,1 раза; предварительного однофазного борирования — 9,4–11,5 и 2,6–2,9 раза; предварительного двухфазного борирования — 11,5–13,2 и 3,3–3,4 раза соответственно.

Это можно объяснить тем, что предварительное упрочнение в результате карбонитрации, ИПА или борирования увеличивает время до появления остаточной деформации в подложке и снижает градиент жесткости и твердости между подложкой и покрытием. Образующиеся в результате термодиффузионного насыщения остаточные напряжения сжатия в поверхностном слое подложки увеличивают время до появления усталостных трещин. В результате карбонитрации формируются остаточные напряжения сжатия величиной около 400–800 МПа, ИПА — 600–800 МПа, борирования — 800–1000 МПа [37]. В то же время, при наступлении начала последовательного разрушения покрытия более жесткий термодиффузионный слой накапливает меньше остаточной деформации и тормозит развитие очага разрушения, а при полном разрушении покрытия под контртелом работает дольше неупрочненной подложки.

Следует отметить, что на протяжении трибологических испытаний все образцы с покрытиями показывали стабильные результаты, в трех точках измерения получались практически одинаковые дорожки износа. Это говорит о равномерном распределении свойств покрытий по поверхности. Основной причиной появления повреждений на дорожках трения следует считать, главным образом, хрупкое разрушение покрытий из-за их неспособности деформироваться и разрушение вследствие уменьшения толщины покрытия в очаге износа до некоторого критического значения. Вместе с этим разрушение покрытий также

может быть обусловлено развитием трещин в подложке и на границе раздела с подложкой или термодиффузионным слоем и их распространению в результате контактного воздействия.

Таким образом, наиболее эффективным для повышения интегральной микротвердости и износостойкости поверхности с покрытием TiAlN является двухфазное борирование. В то же время однофазное борирование следует считать более эффективным по сравнению с карбонитрацией и ИПА.

Из всех образцов с термодиффузионным слоем, полученным в результате однофазного и двухфазного борирования, наибольшую микротвердость и износостойкость имеют двухслойные покрытия на стали 9ХС. Следует отметить, что при сопоставимой микротвердости подложек из сталей 9ХС и У8А после однофазного борирования, микротвердость двухслойных покрытий «боридный слой — TiAlN» на стали 9ХС при нагрузке на индентор 0,49 Н выше на 1–5 ГПа, что может быть обусловлено различной способностью к упругому восстановлению покрытий TiAlN на боридных слоях с отличающейся морфологией и напряженным состоянием, обусловленными разницей в химическом составе сталей У8А и 9ХС.

Следует отметить, что при разнице в микротвердости между однофазным и двухфазным боридными слоями на армо-железе, сталях У8А и 9ХС, составляющей до 4,2–6,0 ГПа, разница в наблюдаемых значениях микротвердости двухслойных покрытий с TiAlN при нагрузке 1,96 Н составляет не более 1,0–2,5 ГПа. То есть вклад покрытия TiAlN в интегральную микротвердость поверхности на однофазных боридных слоях больше по сравнению с двухфазными. Это можно объяснить большей деформацией разрушения и запасом пластичности однофазных боридных слоев [38, 39], позволяющей им привносить вклад в упругое восстановление покрытия TiAlN при больших нагрузках. Однако при уменьшении нагрузки на индентор разница в значениях микротвердости увеличивается и при нагрузке 0,49 Н может составлять более 8,5 ГПа, что указывает на первоочередную роль жесткости подложки и уменьшения

падения микротвердости на границе раздела подложка-покрытие в повышении несущей способности покрытий. Это подтверждается результатами сравнения вклада покрытия TiAlN в интегральную микротвердость поверхности на упрочненных — в составе двухслойного покрытия «термодиффузионный слой — TiAlN», и неупрочненных подложках (рис. 2). Показано, что в зависимости от типа подложки, покрытия TiAlN дают различный вклад в интегральное значение микротвердости и, таким образом, «добавленная» микротвердость от нанесения покрытий TiAlN на более жестких подложках выше.

в том числе, к непропорциональному повышению интегральной микротвердости поверхности [19] и, достигая определенного уровня свойств подложки, в данном случае термодиффузионного слоя, результирующая микротвердость поверхности с покрытием может сравниться с истинной микротвердостью покрытия и даже превысить ее за счет большего упругого восстановления покрытия [19, 25].

Такие результаты получены для покрытий TiAlN на сталях У8А и 9ХС с двухфазными боридными слоями толщиной соответственно 120 и 100 мкм. Боридные слои имели компактную структуру и традиционное

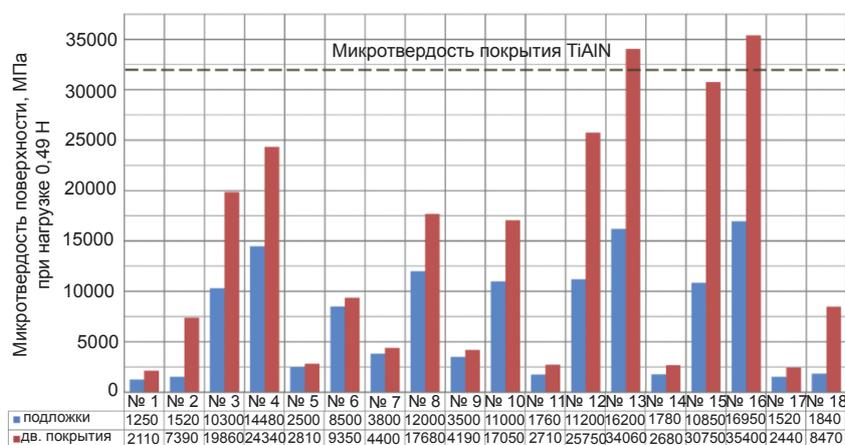


Рис. 2. Интегральная микротвердость поверхности с покрытием TiAlN на различных подложках (номера образцов из табл. 2)

Наибольшая «добавленная» микротвердость от нанесения покрытий TiAlN наблюдается на подложках из сталей У8А и 9ХС с двухфазным боридным слоем. Более высокие значения микротвердости двухслойных покрытий «боридный слой — TiAlN», по-видимому, обусловлены наибольшей микротвердостью боридных слоев в сравнении с азотированным и карбонитрированным. Следовательно, падение микротвердости на границе раздела «покрытие TiAlN — подложка» является наименьшим, а отношение микротвердости покрытия к подложке в такой системе не превышает 2 раз.

Полученные результаты хорошо согласуются с представлениями о вкладе подложки в формирование интегральных (эффективных) свойств поверхности с покрытием [3, 21, 25]. Повышение жесткости подложки может приводить,

игольчатое строение (рис. 3). На поверхности располагался слой высокобористой фазы FeV с микротвердостью 16–17 ГПа и под ним слой низкобористой фазы Fe₂V с микротвердостью 10,5–11,5 ГПа. Объемное соотношение фаз FeV/Fe₂V на обеих сталях составило примерно 50/50.

Получаемые таким образом двухслойные покрытия «термодиффузионный боридный слой — покрытие TiAlN» представляют собой новые микрокомпозиционные материалы, так как состоят из двух разнородных по составу, структуре и свойствам материалов, имеющих границу раздела, термодиффузионный слой и покрытие образуют оригинальную систему со своим объемным сочетанием. Обсуждаемые двухслойные покрытия характеризуются свойствами, не достижимыми в отдельности материалами вакуумного покрытия и термодиффузионно упрочненной стальной подложки.

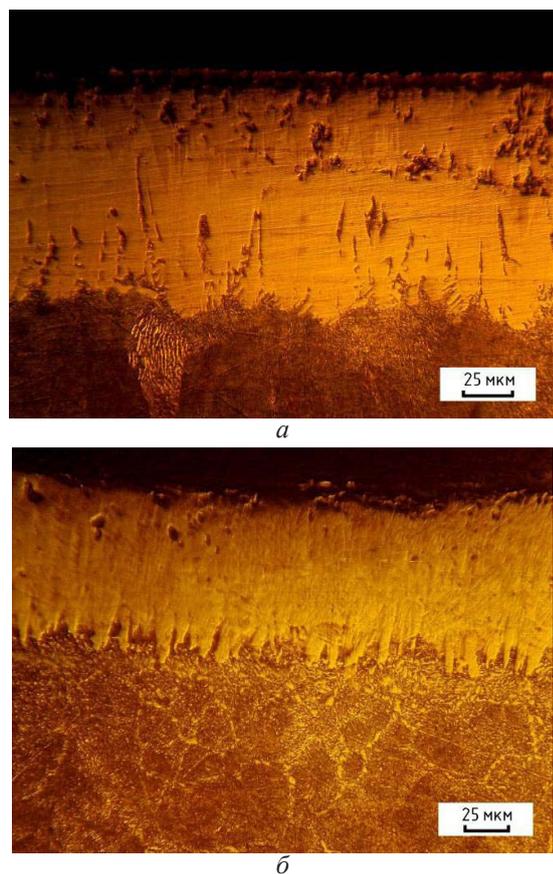


Рис. 3 Микроструктуры термодиффузионных слоев на стали У8А — а и 9ХС — б, полученных в результате двухфазного борирования

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально показано, что предварительное упрочнение подложки из армо-железа и некоторых конструкционных и инструментальных сталей в результате карбонитрации, ионно-плазменного азотирования, однофазного или двухфазного борирования позволяет до 3,3–13,2 раза повысить интегральную микротвердость и до 2,0–3,4 раза износостойкость поверхности с покрытием TiAlN за счет формирования протяженного упрочненного подслоя, который участвует в формировании напряженного состояния систем «покрытие – подложка», снижает градиент твердости материалов и привносит вклад в упругое восстановление покрытия и индентационный отклик поверхности. Установлено, что вклад покрытия TiAlN в интегральную микротвердость поверхности определяется жесткостью подложки и на упрочненных подложках существенно выше. Покрытия TiAlN на подложках с упрочняющим термодиффузионным слоем показывают

большую несущую способность и способны не продавливаться при больших нагрузках. Полученные результаты могут стать основанием для снижения толщины PVD покрытий в аналогичных слоистых системах без потери в свойствах упрочняемой поверхности.

Показано, что двухслойное покрытие «термодиффузионный слой — покрытие TiAlN» может обладать свойствами, недостижимыми материалами подложки и покрытия в отдельности и, по сути, представлять новый микрокомпозиционный материал, так как выполняются все современные условия [2], по которым происходит их определение. Так, установлено, что для покрытий TiAlN на компактных двухфазных боридных слоях на сталях У8А и 9ХС значения интегральной (фактически измеренной) микротвердости поверхности могут достигать 34–35 ГПа.

ЛИТЕРАТУРА

- Eds. A. Gavaleiro, J. T. De Hosson. Nanostructured Coatings — Berlin: Springer-Verlag, 2006. — 648 p.
- Eds. M. G. Hocking, V. Vasantasree, P. Sidky. Metallic and Ceramic Coatings — Harlow: Longman scientific and technical, 1989. — 670 p.
- Воронин Н. А. Актуальные проблемы создания топокомпозитов триботехнического назначения // Механика и машиностроение, 2011. — С. 695–698.
- Берлин Е. В., Коваль Н. Н., Сейдман Л. А. Плазменная химико-термическая обработка поверхности стальных деталей — М.: Техносфера, 2012. — 464 с.
- Komarov F. F., Konstantinov S. V., Pilko V. V. Formation of nanostructured TiAlN, TiCrN, and TiSiN coatings using reactive magnetron sputtering // Journal of Friction and Wear. — 2014. — Vol. 35, No. 3. — P. 215–223.
- Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings // Physics-Uspekhi. — 2009. — No. 52. — P. 29–54.
- Береснев В. М., Погребняк А. Д., Азаренков Н. А., Фареник В. И., Кирик Г. В. Нанокристаллические и нанокompозитные

- покрытия, структура, свойства // Физическая инженерия поверхности. — 2007. — Т. 5, № 1–2. — С. 4–27.
8. Кострицкий А. И., Лебединский О. В. Многокомпонентные вакуумные покрытия. — М.: Машиностроение, 1987. — 208 с.
 9. Методы упрочнения поверхностей деталей машин / Под ред. Г. В. Москвитина — М.: КРАСАНД, 2008. — 400 с.
 10. Воронин Н. А., Семенов А. П. Вакуумные ионно-плазменные технологии упрочнения деталей машин триботехнического назначения / в кн. «Методы и средства упрочнения поверхностей деталей машин» / Под ред. А. П. Гусенкова. — М.: Наука, 1992. — С. 174–402.
 11. Mayrhofer P. H. [et al.]. Microstructural design of hard coatings // *Progress in Materials Science*. — 2006. — Vol. 51, No. 8. — P. 1032–1114.
 12. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Pogrebnyak A. D., Pilko V. V., Kozak C., Opielak M. Formation and characterization of nanostructured composite coatings based on the TiN phase // *Acta Phys. Pol.* — 2014. — Vol. 125. — P. 1292–1295.
 13. Коротаев А. Д., Мошков В. Ю., Овчинников С. В., Пинжин Ю. П., Савостиков В. М., Тюменцев А. Н. Наноструктурные и нанокompозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика. — 2005. — № 8. — С. 103–116.
 14. Лучанинов А. А., Стрельницкий В. Е. Покрытия системы Ti-Al-N, нанесенные PVD методами // Физическая инженерия поверхности. — 2012. — Т. 10, № 1. — С. 4–21.
 15. Погребняк А. Д., Береснев В. М., Соболев О. В., Колесников Д. А., Турбин П. В. Свойства нанокompозитных нитридных покрытий // Физическая инженерия поверхности. — 2011. — Т. 9, № 4. — С. 284–321.
 16. Овчинников Е. В., Чекан Н. М. Многокомпонентные термостойкие плазмохимические покрытия // Прогрессивные технологии и системы машиностроения. — 2014. — № 2(48). — С. 3–9.
 17. Sveen S., Andersson J. M., M'Saoubi R., Olsson M. Scratch adhesion characteristics of PVD TiAlN deposited on high speed steel, cemented carbide and PCBN substrates // *Wear*. — 2013. — Vol. 308. — P. 133–141.
 18. Комаров Ф. Ф., Ковальчук А. В., Константинов С. В., Пилько В. В. Получение и свойства покрытий TiAlN на стали // Ползуновский альманах. — 2014. — № 2. — С. 10–15.
 19. Воронин Н. А. Топокомпозиты — новый класс конструкционных материалов триботехнического назначения. Ч. 1 // Трение и износ. — 1999. — Т. 20, № 3 — С. 533–544.
 20. Комаров Ф. Ф., Ткаченко Г. А., Ковальчук А. В., Константинов С. В. Комплексное поверхностное упрочнение стальных изделий // Литье и металлургия. — 2014. — № 4 (77). — С. 144–150.
 21. Игнатенко П. И., Терпий Д. Н., Кляхина Н. А. О влиянии подложки на формирование состава, структуры и твердости нитридных и боридных пленок, полученных методами ионного осаждения // Журнал технической физики. — 2009. — Т. 79, № 7. — С. 101–107.
 22. Huang X., Etsion I., Shao T. Effects of elastic modulus mismatch between coating and substrate on the friction and wear properties of TiN TiAlN coating systems // *Wear*. — 2015. — Vol. 338–339. — P. 54–61.
 23. Du H., Zhao H., Xiong J., Xian G. Effect of interlayers on the structure and properties of TiAlN based coatings on WC-Co cemented carbide substrate // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* — 2013. — Vol. 37. — P. 60–66.
 24. Ходасевич В. В., Солодухин И. А. Роль предварительного облучения и нагрева подложки в модификации переходного слоя и механических свойств покрытий TiN // Материалы 3-й международной конференции «Взаимодействие излучений с твердым телом». — Минск: БГУ, 1999. — С. 109–111.
 25. Komarov F. F., Konstantinov V. M., Kovalchuk A. V., Konstantinov S. V., Tkachenko H. A. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings // *Wear*. — 2016. — Vol. 352–353. — P. 92–101.
 26. Podgornik B., Vizintin J., Wanstrand O., Larsson M., Hogmark S., Ronkainen H., Holmberg K. Tribological Properties of Plasma Nitrided and Hard Coated AISI 4140 Steel // *Wear*. — 2001. — Vol. 249. — P. 254–259.
 27. Shengli M. The composite of nitrided steel and TiN coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding // *Surface and Coatings Technology*. — 2001. — Vol. 137. —

- P. 116–121.
28. Quesada F., Marico A., Restrepo E. TiAlN coatings deposited by r.f. magnetron sputtering on previously treated ASTM A36 steel // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 201. — P. 2925–2929.
 29. Tong Y., Guo T. W., Wang J., Liang H. F., Qian M. Effects of plasma nitriding and TiN coating duplex treatment on wear resistance of commercially pure titanium // *Advanced Materials Research*. — 2011. — Vol. 217–218. — P. 1050–1055.
 30. Rousseau A. F., Partridge J. G., Mayes E. L. H., Toton J. T., Kracica M., McCulloch D. G., Doyle E. D. Microstructural and tribological characterization of a nitriding / TiAlN PVD coating duplex treatment applied to M2 High Speed Steel tools // *Surface and Coatings Technology*. — 2015. — Vol. 272. — P. 403–408.
 31. Polok M. Comparison of the PVD coatings deposited onto plasma nitrided steel // *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*. — 2010. — Vol. 42. — No. 2. — P. 172–179.
 32. Staia M. H., Perez-Delgado Y., Sanchez C., Castro A., Le Bourhis E., Puchi-Cabrera E. S. Hardness properties and high-temperature wear behavior of nitrided AISI D2 tool steel, prior and after PAPVD coating // *Wear*. — 2009. — Vol. 267. — P. 1452–1461.
 33. Табаков В. П. Формирование износостойких ионно-плазменных покрытий режущего инструмента. — М.: Машиностроение, 2008. — 311 с.
 34. BESTO (Белорусские среды для термодиффузионной обработки) [Electronic resource] — Mode of access: <http://besto.by/vidy-obrabotok/borirovanie>. — Date of access: 15.03.2016.
 35. Чумиков А. Б., Анифьев В. А. Способ измерения микротвердости тонких металлических покрытий // патент РФ № 2132546, 1999.
 36. Ткаченко Г. А. Повышение коррозионной стойкости стальных деталей комплексной обработкой / Г. А. Ткаченко, А. В. Ковальчук. Создание новых и совершенствование действующих технологий и оборудования нанесения гальванических и их замещающих покрытий // *Материалы 3-го респ. науч.-техн. семинара*. — Минск: БГТУ, 2013. — С. 119–122.
 37. Лахтин Ю. М. *Материаловедение*. — М.: Машиностроение, 1990. — 528 с.
 38. Крукович М. Г., Прусаков Б. А., Сизов И. Г. *Пластичность борированных слоев*. — М.: ФИЗМАТЛИТ, 2010. — 384 с.
 39. Konstantinov V. M., Dashkevich V. G., Kovalchuk A. V. Surface engineering of slider valves of fluid power motors made of tool steels by using boriding saturation mixture // *Agricultural Engineering*. — 2015. — Vol. 47. — P. 1–6.

LITERATURA

1. Eds. A. Gavaleiro, J. T. De Hosson. *Nanostructured Coatings* — Berlin: Springer-Verlag, 2006. — 648 p.
2. Eds. M. G. Hocking, V. Vasantasree, P. Sidky *Metallic and Ceramic Coatings* — Harlow: Longman scientific and technical, 1989. — 670 p.
3. Voronin N. A. Aktual'nye problemy sozdaniya topokompozitov tribotekhnicheskogo naznacheniya // *Mehanika i mashinostroenie*, 2011. — P. 695–698.
4. Berlin E. V., Koval' N. N., Sejdman L. A. *Plazmennaya himiko-termicheskaya obrabotka poverhnosti stal'nyh detalej* — М.: Tehnosfera, 2012. — 464 p.
5. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Pilko V. V. Formation of nanostructured TiAlN, TiCrN, and TiSiN coatings using reactive magnetron sputtering // *Journal of Friction and Wear*. — 2014. — Vol. 35, No. 3. — P. 215–223.
6. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Structures and properties of hard and superhard nanocomposite coatings // *Physics-Uspekhi*. — 2009. — No. 52. — P. 29–54.
7. Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Azarenkov N. A., Farenik V. I., Kirik G. V. *Nano-kristallicheskie i nanokompozitnye pokrytiya, struktura, svojstva* // *Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti*. — 2007. — Vol. 5, No. 1–2. — P. 4–27.
8. Kostrzhickij A. I., Lebedinskij O. V. *Mnogokomponentnye vakuumnye pokrytiya*. — М.: Mashinostroenie, 1987. — 208 p.
9. *Metody uprochneniya poverhnostej detalej mashin* / Pod red. G. V. Moskvitina — М.: KRASAND, 2008. — 400 p.
10. Voronin N. A., Semenov A. P. *Vakuumnye*

- ionno-plazmennyye tehnologii uprochneniya detalej mashin tribotekhnicheskogo naznacheniya / v kn. «Metody i sredstva uprochneniya poverhnostej detalej mashin» / Pod red. A. P. Gusenkova. — M.: Nauka, 1992. — P. 174–402.
11. Mayrhofer P. H. [et al.]. Microstructural design of hard coatings // *Progress in Materials Science*. — 2006. — Vol. 51, No. 8. — P. 1032–1114.
 12. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Pogrebnyak A. D., Pilko V. V., Kozak C., Opielak M. Formation and characterization of nanostructured composite coatings based on the TiN phase // *Acta Phys. Pol.* — 2014. — Vol. 125. — P. 1292–1295.
 13. Korotaev A. D., Moshkov V. Yu., Ovchinnikov S. V., Pinzhin Yu. P., Savostikov V. M., Tyumencev A. N. Nanostrukturnye i nanokompozitnye sverhtverdye pokrytiya // *Fizicheskaya mezomehanika*. — 2005. — No. 8. — P. 103–116.
 14. Luchaninov A. A., Strel'nickij V. E. Pokrytiya sistemy Ti-Al-N, nanesennyye PVD metodami // *Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti*. — 2012. — Vol. 10, No. 1. — P. 4–21.
 15. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Sobol' O. V., Kolesnikov D. A., Turbin P. V. Svoystva nanokompozitnykh nitridnykh pokrytij // *Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti*. — 2011. — Vol. 9, No. 4. — P. 284–321.
 16. Ovchinnikov E. V., Chekan N. M. Mnogokomponentnye termostoikiye plazmohimicheskie pokrytiya // *Progressivnyye tehnologii i sistemy mashinostroeniya*. — 2014. — No. 2(48). — P. 3–9.
 17. Sveen S., Andersson J.M., M'Saoubi R., Olsson M. Scratch adhesion characteristics of PVD TiAlN deposited on high speed steel, cemented carbide and PCBN substrates // *Wear*. — 2013. — Vol. 308. — P. 133–141.
 18. Komarov F. F., Koval'chuk A. V., Konstantinov S. V., Pil'ko V. V. Poluchenie i svoystva pokrytij TiAlN na stali // *Polzunovskij al'manah*. — 2014. — No. 2. — P. 10–15.
 19. Voronin N. A. Topokompozity — novyj klass konstrukcionnykh materialov tribotekhnicheskogo naznacheniya. Ch. 1 // *Trenie i iznos*. — 1999. — Vol. 20, No. 3 — P. 533–544.
 20. Komarov F. F., Tkachenko G. A., Koval'chuk A. V., Konstantinov S. V. Kompleksnoe poverhnostnoe uprochnenie stal'nykh izdelij // *Lit'e i metallurgiya*. — 2014. — No. 4 (77). — P. 144–150.
 21. Ignatenko P. I., Terpij D. N., Klyahina N. A. O vliyanii podlozhki na formirovanie sostava, struktury i tverdsti nitridnykh i boridnykh plenok, poluchennykh metodami ionnogo osazhdeniya // *Zhurnal tekhnicheskoy fiziki*. — 2009. — Vol. 79, No. 7. — P. 101–107.
 22. Huang X., Etsion I., Shao T. Effects of elastic modulus mismatch between coating and substrate on the friction and wear properties of TiN TiAlN coating systems // *Wear*. — 2015. — Vol. 338–339. — P. 54–61.
 23. Du H., Zhao H., Xiong J., Xian G. Effect of interlayers on the structure and properties of TiAlN based coatings on WC-Co cemented carbide substrate // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater*. — 2013. — Vol. 37. — P. 60–66.
 24. Hodasevich V. V., Soloduhin I. A. Rol' predvaritel'nogo oblucheniya i nagreva podlozhki v modifikacii perehodnogo sloya i mehanicheskikh svoystv pokrytij TiN // *Materialy 3-j mezhdunarodnoj konferencii «Vzaimodejstvie izlucheniya s tverdyim telom»*. — Minsk: BGU, 1999. — P. 109–111.
 25. Komarov F. F., Konstantinov S. V., Kovalchuk A. V., Konstantinov S. V., Tkachenko H. A. The effect of steel substrate pre-hardening on structural, mechanical, and tribological properties of magnetron sputtered TiN and TiAlN coatings // *Wear*. — 2016. — Vol. 352–353. — P. 92–101.
 26. Podgornik B., Vizintin J., Wanstrand O., Larsson M., Hogmark S., Ronkainen H., Holmberg K. Tribological Properties of Plasma Nitrided and Hard Coated AISI 4140 Steel // *Wear*. — 2001. — Vol. 249. — P. 254–259.
 27. Shengli M. The composite of nitrided steel and TiN coatings by plasma duplex treatment and the effect of pre-nitriding // *Surface and Coatings Technology*. — 2001. — Vol. 137. — P. 116–121.
 28. Quesada F., Mariso A., Restrepo E. TiAlN coatings deposited by r.f. magnetron sputtering on previously treated ASTM A36 steel // *Surface and Coatings Technology*. — 2006. — Vol. 201. — P. 2925–2929.
 29. Tong Y., Guo T. W., Wang J., Liang H. F., Qian M. Effects of plasma nitriding and TiN coating duplex treatment on wear resistance

- of commercially pure titanium // *Advanced Materials Research*. — 2011. — Vol. 217–218. — P. 1050–1055.
30. Rousseau A. F., Partridge J. G., Mayes E. L. H., Toton J. T., Kracica M., McCulloch D. G., Doyle E. D. Microstructural and tribological characterization of a nitriding / TiAlN PVD coating duplex treatment applied to M2 High Speed Steel tools // *Surface and Coatings Technology*. — 2015. — Vol. 272. — P. 403–408.
31. Polok M. Comparison of the PVD coatings deposited onto plasma nitrided steel // *Journal of achievements in materials and manufacturing engineering*. — 2010. — Vol. 42. — No. 2. — P. 172–179.
32. Staia M. H., Perez-Delgado Y., Sanchez C., Castro A., Le Bourhis E., Puchi-Cabrera E. S. Hardness properties and high-temperature wear behavior of nitrided AISI D2 tool steel, prior and after PAPVD coating // *Wear*. — 2009. — Vol. 267. — P. 1452–1461.
33. Tabakov V. P. Formirovanie iznosostojkikh ionno-plazmennih pokrytij rezhuschego instrumenta. — M.: Mashinostroenie, 2008. — 311 p.
34. BESTO (Belorusskie sredy dlya termodifuzionnoj obrabotki) [Electronic resource] — Mode of access: <http://besto.by/vidy-obrabotok/borirovanie>. — Date of access: 15.03.2016.
35. Chumikov A. B., Anif'ev V. A. Sposob izmeneniya mikrotverdosti tonkih metallicheskih pokrytij // patent RF № 2132546, 1999.
36. Tkachenko G. A. Povyshenie korrozionnoj stojkosti stal'nyh detalej kompleksnoj obrabotkoj / G. A. Tkachenko, A. V. Koval'chuk. Sozdanie novyh i sovershenstvovanie dejstvuyuschih tehnologij i oborudovaniya naneseniya gal'vanicheskikh i ih zameschayuschih pokrytij // *Materialy 3-go resp. nauch.-tehn. seminaru*. — Minsk: BGTU, 2013. — P. 119–122.
37. Lahtin Yu. M. *Materialovedenie*. — M.: Mashinostroenie, 1990. — 528 p.
38. Krukovich M. G., Prusakov B. A., Sizov I. G. *Plastichnost' borirovannyh sloev*. — M.: FIZMATLIT, 2010. — 384 p.
39. Konstantinov V. M., Dashkevich V. G., Kovalchuk A. V. Surface engineering of slider valves of fluid power motors made of tool steels by using boriding saturation mixture // *Agricultural Engineering*. — 2015. — Vol. 47. — P. 1–6.

ІМПЕДАНС СПЕЦИФІЧНО АДСОРБОВАНОГО ЙОДОМ АКТИВОВАНОГО ВУГЛЕЦЕВОГО МАТЕРІАЛУ

Б. П. Бахматюк, І. Я. Дупляк

*Національний Університет «Львівська політехніка»,
Україна*

Надійшла до редакції 27.05.2016

В роботі вперше зроблено імпедансний аналіз електродів на основі мікропористих активованих вуглецевих матеріалів (АВМ) при анодній поляризації 0,3–0,5 В відносно водню в 25 % ZnI_2 . Отримано добре співпадіння експериментальних імпедансних даних з лінійною трансмісійною моделлю пористого електрода та визначено параметри моделі. Параметри моделі показують великі значення питомої псевдоємності АВМ $0,08–9,6 \text{ Ф} \times \text{м}^{-2}$ при малих значеннях постійної часу (τ) 1–193 с під час анодній поляризації. Отримані результати досліджень дозволяють судити про механізм специфічної адсорбції йоду на нанопористій поверхні АВМ і здатність досліджених електродів до високих потужних і енергетичних характеристик в системах молекулярних накопичувачів енергії.

Ключові слова: мікропористий активований вуглецевий матеріал, питома псевдоємність, еквівалентна електрична схема.

ИМПЕДАНС СПЕЦИФИЧЕСКИ АДСОРБИРОВАННОГО ЙОДОМ АКТИВИРОВАННОГО УГЛЕРОДНОГО МАТЕРИАЛА

Б. П. Бахматюк, И. Я. Дупляк

В работе впервые проведен импедансный анализ электродов на основании микропористых активированных углеродных материалов (АУМ) при анодной поляризации 0,3–0,5 В относительно водорода в 25 % ZnI_2 . Получено хорошее совпадение экспериментальных импедансных данных с линейной трансмиссионной моделью пористого электрода и определены параметры модели. Параметры модели показывают большие значения удельного псевдоёмкостного заряда АУМ $0,08–9,6 \text{ Ф} \times \text{м}^{-2}$ при небольших значениях постоянной времени (τ) 1–193 с при анодной поляризации. Полученные результаты исследований позволяют судить об механизме специфической адсорбции йода на нанопористой поверхности АУМ и способности исследованных электродов до высоких мощностных и энергетических характеристик в системах молекулярных накопителей энергии.

Ключевые слова: микропористый активированный углеродный материал, удельная псевдоёмкость, эквивалентная электрическая схема.

IMPEDANCE OF SPECIFICALLY IODINE ADSORBED ACTIVATED CARBON MATERIALS

B. P. Bakhmatyuk, I. Ya. Dupliak

In the work, for the first time, the impedance analysis of electrodes based on microporous activated carbon materials (ACM) at anodic polarization 0.3–0.5 V relative to hydrogen in 25 % ZnI_2 was made. Received a good match of experimental data with linear impedance transmission circuit of porous electrode and circuit parameters are defined. Circuit parameters settings showed high values of specific pseudocapacitance ACM from 0.08 to 9.6 Fm^{-2} for small values of the time constant (τ) 1–193 s at anodic polarization. The results of the research allow to the specific adsorption mechanism of iodine on the surface nanoporous ACM and the ability of the investigated electrodes up to high power and energy characteristics of molecular systems of energy storage.

Keywords: microporous activated carbon material, specific pseudocapacitance, equivalent electric circuit.

ВСТУП

Електрохімічна імпедансна спектроскопія (ЕІС) заснована на вимірюванні відгуку на пропускання змінного струму на частотах

$10^{-3}–10^5$ Гц через електрохімічні системи, дозволяє отримати суттєву інформацію про кінетику і ємнісні показники цих процесів. Основи методики ЕІС представлені в [1–3].

ЕІС широко використовується для дослідження систем для літєвих, літій-іонних і сонячних акумуляторів, суперконденсаторів тощо [4–6]. Теорія ЕІС пористого електрода розроблена в роботах [7, 8]. Реалізація псевдоємнісних процесів в пористих електродах дозволяє отримати в двісті разів більші питомі ємності в порівнянні з ємностями блокуючого електрода в конденсаторах подвійного шару (КПШ) [9]. Моделювання імпедансних даних до еквівалентних електричних схем (ЕЕС) широко використовується для дослідження пористих електродів для суперконденсаторів [10]. В роботі [11] запропоновані ЕЕС блокуючого пористого електрода, що ґрунтуються на лінійній трансмісійній моделі з дисперсією пор активованих вуглецевих матеріалів (АВМ). ЕЕС псевдоємнісного електрода відповідно до [12] складається з двох паралельно з'єднаних R - C ланок. R_s - C_{dl} — опір електроліта і ємність подвійного електричного шару, R_F - C_p — фарадеївський опір і псевдоємність, рис. 1 (вставка). А постійна часу $\tau = R_F \times C_p$ є показником потужної здатності електродів в молекулярних накопичувачах енергії (МНЕ) [9]. МНЕ, як відомо, працюють на високооборотних процесах заряду-розряду АВМ за механізмом фізичної адсорбції [13]. В [12] було виведено рівняння для імпедансу псевдоємнісного розблокованого електрода:

$$Z(p) = (\sigma A)^{-1} (\coth ml) \times m^{-1}; \quad (1)$$

$$m = [(\sigma')^{-1} \{pC_{dl} + pC_p(pC_{dl}R_F l + 1)^{-1}\}]^{0,5}; \quad (2)$$

тут p — оператор Лапласа, σ — електрична провідність електроліта, l — довжина пори.

Побудовано теоретичні залежності уявної складової імпедансу від дійсної ($-\text{Im}Z$ - $\text{Re}Z$), що дістали назву діаграм Найквіста (ДН), для трьох різних значень σ і двох l , рис. 1. ДН складаються з фарадеївської петлі при високих частотах і прямої лінії при низьких частотах. За проекцією петлі на вісь OX визначають фарадеївський опір (R_F), який представлений на ЕЕС (рис. 1, вставка). А пряма лінія визначає частотну залежність псевдоємності C_p (рис. 1, вставка). В роботі [12] було проведено моделювання псевдоємнісного RuO_2 електрода в сірчаній кислоті до лінійної

трансмісійної ЕЕС з великою кількістю послідовно з'єднаних ланок електричного опору пори з її ємністю (R - C), для дослідження потужнісної здатності електрода.

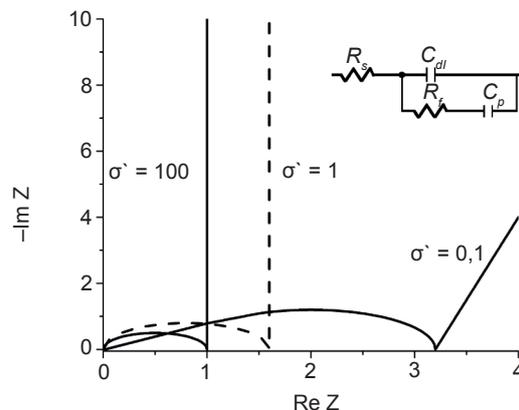


Рис. 1. Теоретичні діаграми Найквіста в електролітах з різною провідністю

В роботах [14–16] було показано, що реалізація процесу електросорбції йоду на поверхні мікропористих АВМ дозволяє отримати великі псевдоємності від 2000 до 7300 $\Phi \times \text{г}^{-1}$. В [15, 17] було використано ЕІС для вивчення псевдоємнісних процесів АВМ в розчинах йодидів, але в цих роботах не було проведено системного дослідження процесу електросорбції йоду на великій (більше $1500 \text{ м}^2 \text{г}^{-1}$) поверхні мікропор з використанням ЕІС та моделювання до ЕЕС. Вимірювання частотної залежності імпедансу дозволяє визначити параметри ЕЕС, а отже отримати суттєву інформацію про енергетичні і потужні характеристики процесу на електроді. Тому метою нашої роботи є проведення імпедансного аналізу електродів при анодній поляризації в 25 % водному розчині ZnI_2 , вибрати ЕЕС межі розділу адсорбованого йодом АВМ з електролітом та визначити їх параметри. На основі отриманих експериментальних даних зробити висновок про здатність електродів в системі МНЕ забезпечувати високі енергетичні і потужні характеристики і механізм процесу електросорбції йоду.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В роботі досліджувались комерційні АВМ «Norit DLC Super 30» (АВМ1) і «Norit DLC Supra 30» (АВМ2), а також були використані ZnI_2 (≥ 98 %, Aldrich), I_2 (≥ 98 %, Aldrich) та Zn фольга (99,999 %, Aldrich). АВМ2 — це

мікропористий матеріал з загальною питомою поверхнею за БЕТ $S_T = 1900 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$. Вміст мікропор складає $S_{\text{мікро}} = 1810 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$, а мезопор $S_{\text{мезо}} = 90 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$. Більш детально матеріал описаний в [16]. АВМ1 — мікропористий матеріал S_T за БЕТ $= S_{\text{мікро}} + S_{\text{мезо}} = 1540 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1} + 60 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1} = 1600 \text{ м}^2 \times \text{г}^{-1}$ [18, 19]. Загальний об'єм пор складає $0,6 \text{ см}^3 \times \text{г}^{-1}$ і середній розмір мікропор — $1,24 \text{ нм}$. Всі електрохімічні вимірювання були зроблені з використанням вимірювального комплексу AUTOLAB PGSTAT 30 «ECO CHEMIE».

Для досліджень виготовлялись плівкові електроди з активною масою $m_a = 2,5\text{--}5 \text{ мг}$, геометричною поверхнею $S = 0,5\text{--}1 \text{ см}^2$, товщиною $d = 0,1 \text{ мм}$, з додаванням 5 % тefлону і 10 % ацетиленової сажі, напресуванням їх на сталюну сітку. Для вимірювань збирались трьохелектродні комірки з цинковим анодом ($S = 2 \text{ см}^2$) та нормальним хлорсрібним електродом порівняння. В якості електроліту використовувався 25 % розчин ZnI_2 у воді. Електродні потенціали перераховувались відносно стандартного водневого електроду. ЕІС вихідних і адсорбованих зразків з розчину була проведена в частотному діапазоні $10^{-3}\text{--}10^5 \text{ Гц}$ з амплітудою змінного струму $0,005 \text{ В}$. Електроди на основі АВМ були виміряні при анодній поляризації від початкового електродного потенціалу $0,3$ до $0,5 \text{ В}$ в потенціостатичних умовах. Моделювання імпедансних даних для встановлення відповідності до ЕЕС та визначення її параметрів, було проведено за допомогою комп'ютерної програми ZView-2. Ємність визначалась за добре відомою формулою на $f = 10^{-3} \text{ Гц}$:

$$C = -(2\pi \times f \times \text{Im}Z), \quad (3)$$

тут f — частота змінного струму, $\text{Im}Z$ — уявна складова імпедансу.

ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Процес електросорбції йоду при анодній поляризації на поверхні АВМ (перехід йонів йоду в адатомний стан) можна представити відомим рівнянням [16]:

$$C_s + I - e^- = C_s I, \quad (4)$$

тут C_s — поверхня АВМ.

Як було показано в дослідженні [14], процес електросорбції йоду здійснюється при анодній поляризації електрода після досягнення потенціалу розблокування поверхні. Електродні потенціали вихідних зразків (до анодної поляризації) не досягають потенціалів розблокування поверхні. На рис. 2а (крива 1) і рис. 2б представлені діаграми Найквіста (ДН) вихідних зразків, виміряні на електродних потенціалах. Вони показують на частоті 10^{-3} Гц значення $C_{\text{п}} = 0,11 \text{ Ф} \times \text{м}^{-2}$ (АВМ1) і $C_{\text{п}} = 0,09 \text{ Ф} \times \text{м}^{-2}$ (АВМ2), що є типовими для ємності ПЕШ АВМ.

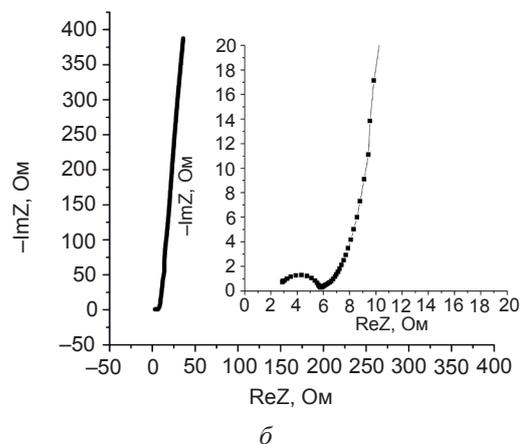
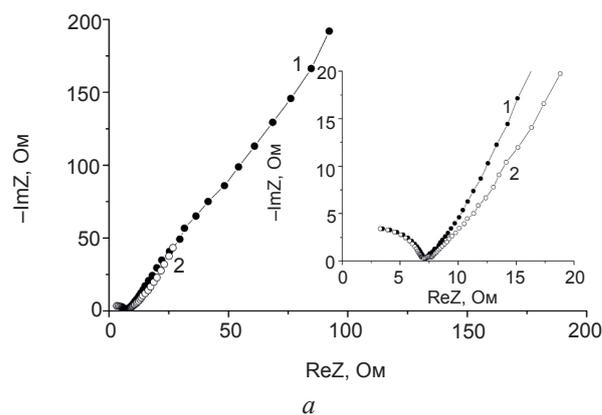


Рис. 2. Діаграми Найквіста електродів АВМ1 (а) при $E = 0,34 \text{ В}$ (1), $E = 0,4 \text{ В}$ (2) і АВМ2 (б) при $E = 0,3 \text{ В}$ в 25 % ZnI_2

Залежності ПЕШ характеризуються великим фазовим кутом близьким до 90° , при низьких частотах, як це добре продемонстровано на рис. 2б. Збільшення анодної поляризації електрода приводить до зменшення фазового кута і зменшення модуля імпедансу при його типовій зигзагоподібній частотній залежності, як це видно на рис. 3а, б.

Збільшення анодної поляризації електрода на основі АВМ супроводжується незначними змінами R_F (проекції петлі на вісь $\text{Re}Z$)

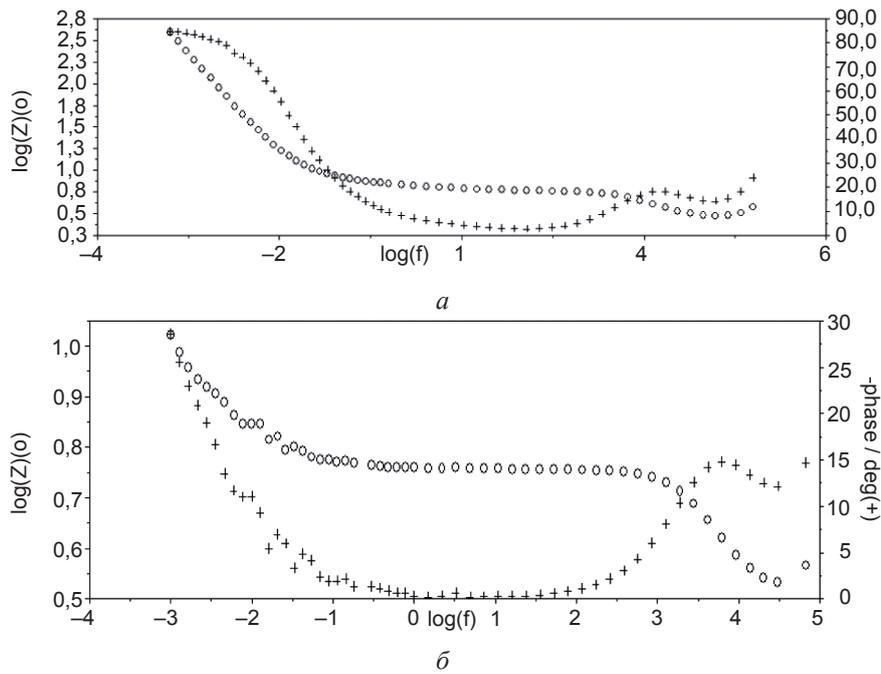


Рис. 3. Боде залежності вихідного електрода АВМ2 при $E = 0,3$ В (а) та при $E = 0,5$ В (б) в 25 % ZnI_2

значними зменшеннями значення — ReZ на найменшій частоті 10^{-3} Гц, що є обернено пропорційним до C_p , відповідно до формули (3). Це добре проілюстровано на рис. 1а майже чотириразовим зменшенням ReZ при 10^{-3} Гц (крива 2) в порівнянні з вихідним АВМ1 (крива 1). Це характерно й для всіх ДН (рис. 4).

Частотні залежності псевдоємності для всіх випадків досліджених матеріалів характеризуються лавиноподібним наростанням ємності при найменших частотах близьких до 10^{-3} Гц (рис. 4), при цьому перехід до процесу електросорбції йоду при анодній поляризації електрода до максимального потенціалу супроводжується зростанням

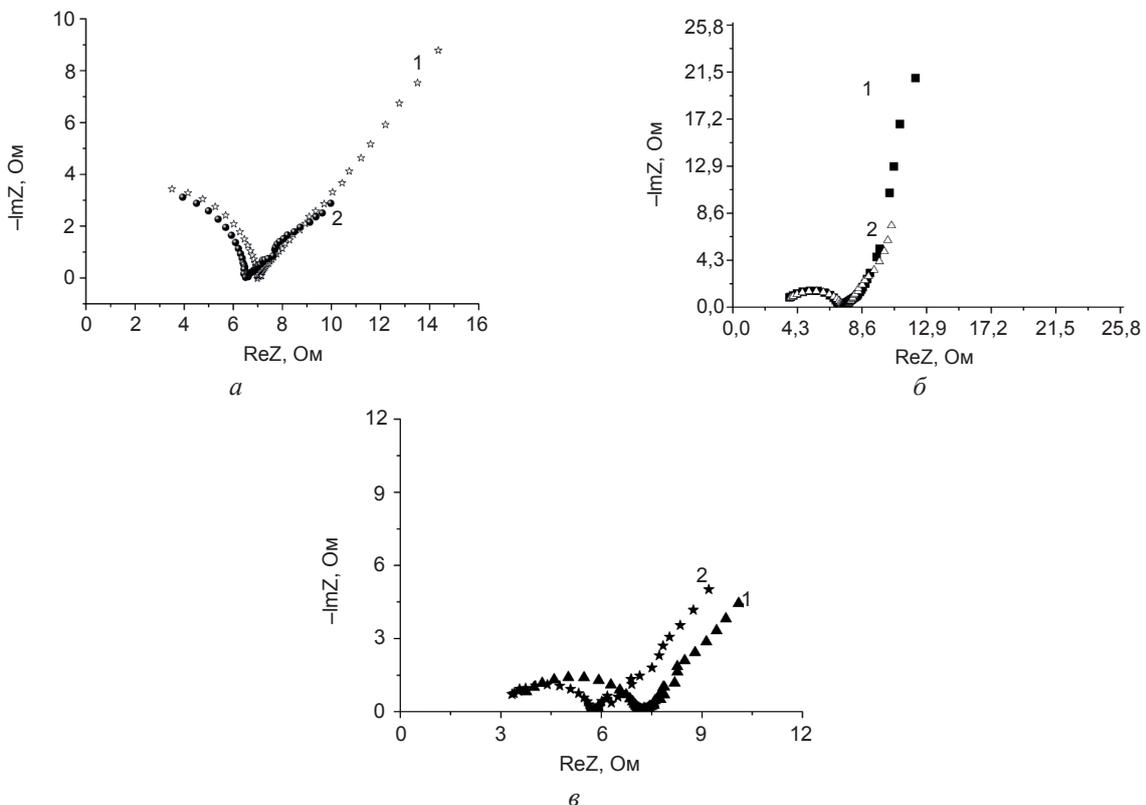


Рис. 4. ДН електродів АВМ1 (а) при $E = 0,45$ В (1), $E = 0,5$ В (2); АВМ2 (б) при $E = 0,4$ В (1), $E = 0,43$ В (2) і АВМ2 (в) $E = 0,48$ В (1), $E = 0,5$ В (2) в 25 % ZnI_2

псевдоємнісного заряду електрода АВМ при $E = 0,5$ В в 67 разів, в порівнянні з вихідним електродом, рис. 5а, б.

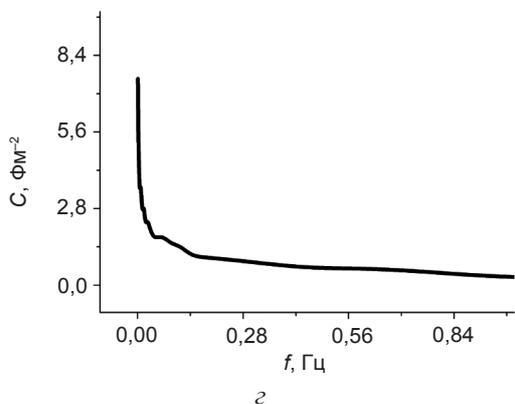
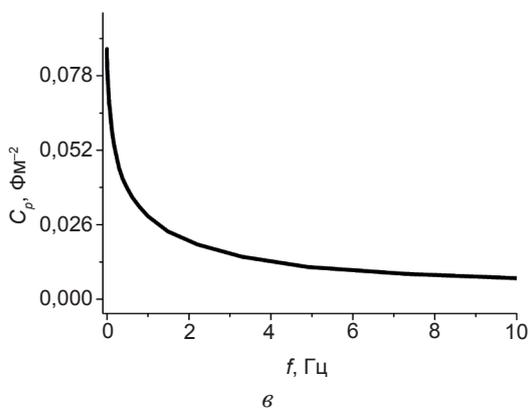
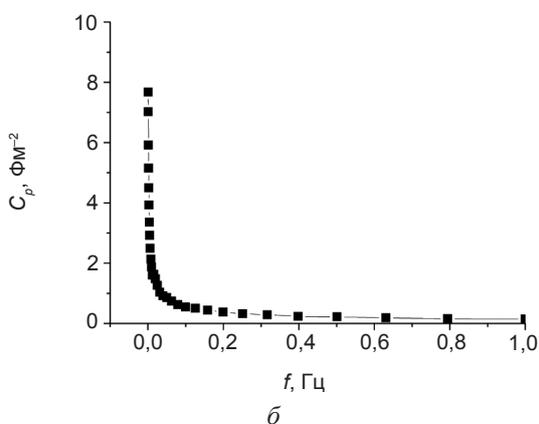
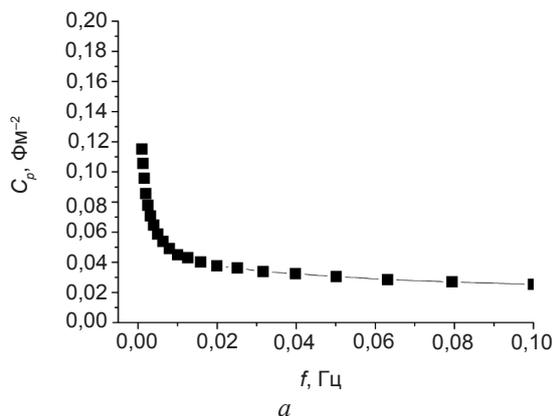


Рис. 5. Частотні залежності ємності АВМ1 при $E = 0,34$ В (а), $E = 0,5$ В (б) і АВМ2 при $E = 0,3$ В (в), $E = 0,5$ В (г) в 25 % ZnI_2

Максимальне значення псевдоємності АВМ2 при $E = 0,45$ В в 88 разів перевищує ємність вихідного електрода, заблокованого для часткового перенесення заряду, рис. 5в, г.

На побудованих за отриманими даними C_p на частоті 10^{-3} Гц залежностями питомої псевдоємності від електродного потенціала видно майже однакове максимальне значення $C_p = 7,7$ $\Phi \times m^{-2}$ для АВМ1 і $C_p = 7,5$ $\Phi \times m^{-2}$ для АВМ2. Воно майже співпадає з теоретичним максимальним значенням $C_{p, макс.} = 7,6$ $\Phi \times m^{-2}$ за даними роботи [16], розрахованого для електросорбції йоду на поверхні АВМ за моделлю Ленгмюра.

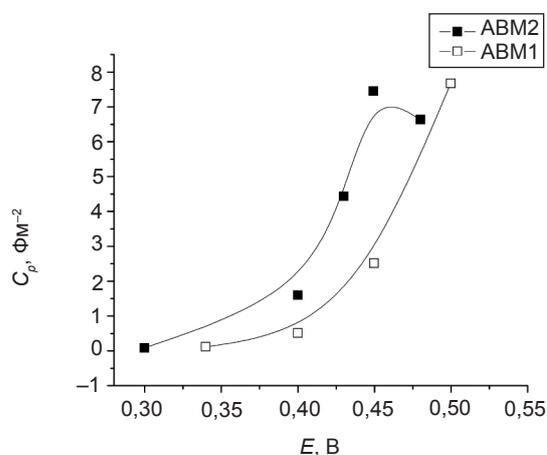


Рис. 6. Вольт-фарадні залежності АВМ1(а) і АВМ2 (а)

Моделювання отриманих імпедансних даних до лінійних трансмісійних ЕЕС з розподілом за розміром пор, рис. 7 (вставка) і рис. 8 (вставка), дає добре співпадіння з експериментальними даними. Відомо, що пористий електрод для МНЕ повинен мати добре розвинену сітку каналів для підведення іонів електроліту до високорозвиненої нанопористої структури АВМ. Відповідно до ЕЕС побудована від фронтальної до тильної сторони. Вона починається ланкою $R1-CPE$ (неідеальна ємність) транспортних каналів електрода, які не дають суттєвого псевдоємнісного вкладу й можуть бути знехтувані, на відміну від суттєвого заряду, який дають мезо- і мікропори. Вони розбиті на два рівні інтервали (більші й менші нанопори) для АВМ1 і три рівні інтервали (більші, середні й менші нанопори) для АВМ2 в напрямку зменшення їхнього діаметра (d). Ланки $R2-C2$ (більші

нанопори), R3-C3 (менші або середні нанопори), R4-C4 (менші нанопори) відповідають всій доступній для заряду нанопористій структурі АВМ. При цьому ЕЕС АВМ1 не має середніх нанопор в силу його меншої поверхні в порівнянні з АВМ2. Визначені параметри ЕЕС (табл. 1, 2) показують великі значення загального питомого псевдоємнісного заряду (C_T) АВМ від 0,08–9,6 $\Phi \times \text{м}^{-2}$ при малих значеннях τ , що змінюються від 1–192,8 с для АВМ2, а для АВМ1 0,08–7,6 $\Phi \times \text{м}^{-2}$ і τ змінюється від 5 до 172 с. І це відбувається при невеликих значеннях поляризації електрода $\Delta E = 0,15\text{--}0,16$ В. А великий псевдоємнісний заряд при малій поляризації електрода буде забезпечувати великі питомі енергетичні характеристики електрода на основі АВМ в МНЕ.

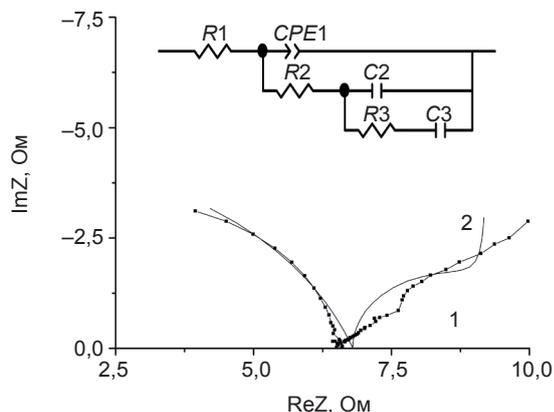


Рис. 7. ДН АВМ1 експериментальна (1) і модельна (2) відповідно до ЕЕС (вставка) в 25 % ZnI_2 при $E = 0,5$ В

При цьому збільшення електродного потенціалу при анодній поляризації дає більший вклад до питомого заряду менших нанопор, що супроводжується збільшенням

τ . ЕЕС не змінюється якісно для блокуючого і розблокованого електрода. Аналіз динаміки зміни R_F від прикладеної анодної поляризації електродів АВМ показує невеликі зміни їх значень від вихідного потенціалу блокуючого електрода (табл. 1, 2), на яких петля визначається частотною залежністю об'ємного опору електрода. А перехід електрона з йона йоду на додатні центри поляризованого електрода (опір стадії перенесення заряду) АВМ, мали б давати значно більший вклад до R_F . Це свідчить на користь відомого механізму специфічної адсорбції йоду на металах з частковим перенесенням заряду. Відповідно до цього механізму при потенціалах розблокування поверхні йони йоду звільняються від своєї гідратної оболонки і ефективно заповнюють нанопористу поверхню АВМ у вигляді моношару, що забезпечує їм великий псевдоємнісний заряд. Під час цього відбувається зменшення d гідратованого йона йоду від 0,53 нм [20] до 0,456 нм для несольватованого [21].

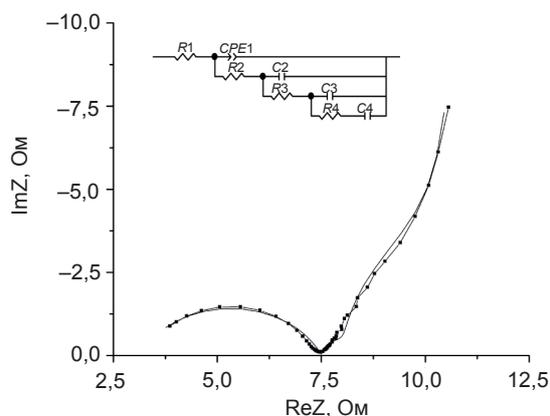


Рис. 8. ДН АВМ2 експериментальна (1) і модельна (2) відповідно до ЕЕС (вставка) в 25 % ZnI_2 при $E = 0,45$ В

Таблиця 1

Параметри ЕЕС АВМ1 в 25 % ZnI_2

| $E, \text{В}$ | $R_F, \text{Ом}$ | $\tau_2, \text{с}$ | C_2, Φ | $\tau_3, \text{с}$ | C_3, Φ | $C_T, \Phi \times \text{м}^{-2}$ |
|---------------|------------------|--------------------|-------------|--------------------|-------------|----------------------------------|
| 0,34 | 8,3 | 5 | 0,27 | 70,2 | 0,4 | 0,08 |
| 0,40 | 8,3 | 10 | 1,0 | 48,6 | 1,6 | 0,3 |
| 0,45 | 6,3 | 45,0 | 3,6 | 121,0 | 15,6 | 2,4 |
| 0,50 | 5,8 | 74,0 | 8,5 | 172 | 52,4 | 7,6 |

Параметри ЕЕС АВМ2 в 25 % ZnI_2

| $E, В$ | $R_p, Ом$ | $\tau_2, с$ | $C_2, Ф$ | $\tau_3, с$ | $C_3, Ф$ | $\tau_4, с$ | $C_4, Ф$ | $C_p, Ф \times M^{-2}$ |
|--------|-----------|-------------|----------|-------------|----------|-------------|----------|------------------------|
| 0,30 | 3,4 | 1,0 | 0,19 | 2,6 | 0,18 | 42,0 | 0,026 | 0,08 |
| 0,40 | 3,8 | 3,9 | 0,9 | 7,5 | 4,1 | 52 | 2,75 | 1,6 |
| 0,43 | 4,2 | 11,4 | 2,6 | 8,2 | 9,1 | 118 | 12,95 | 4,98 |
| 0,45 | 4,0 | 16,2 | 3,88 | 12 | 13,76 | 172,4 | 27,81 | 9,6 |
| 0,48 | 2,8 | 11,3 | 4,18 | 31,7 | 16,11 | 192,8 | 24,07 | 9,3 |

ВИСНОВКИ

1. Аналіз зміни фарадеївського опору та питомої ємності електрода на основі АВМ анодній поляризації електрода показує:

а) значне (більше 100 разів) підвищення питомої ємності;

б) деяке зменшення фарадеївського опору.

Це може бути доказом механізму специфічної адсорбції йоду на поверхні мікропористої поверхні АВМ.

2. Добре співпадіння експериментальних даних з модельними відповідно до лінійної трансмісійної еквівалентної схеми з розподілом за розмірами пор і визначення параметрів цієї схеми дозволяє визначити здатність електродів на основі АВМ в 25 % ZnI_2 до високих питомих енергетичних і потужних характеристик. Так, наприклад, анодна поляризація відбувається:

а) із збільшенням питомих ємностей від 0,08 до $9,6 \text{ Ф} \times \text{м}^{-2}$ при малій поляризації електрода $\Delta E = 0,15 \text{ В}$ для АВМ1;

б) при малих значеннях τ , що змінюються від 1 до 192,8 с для АВМ2, а для АВМ1 τ змінюється від 5 до 172 с.

ЛІТЕРАТУРА

- Lvovich V. F. Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena. — Wiley: Hoboken, 2012. — 368 p.
- Barsoukov E., Macdonald J. R. Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications. — Wiley: Hoboken, 2005.
- Orazem M. E., Tribollet B. Electrochemical impedance spectroscopy. John Wiley & Sons, Hoboken. — ISBN 978-0470041406, 2008. — 523 p.
- Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors // J Electrochem Soc. — 2003. — Vol. 150. — P. A292–A300.
- Buller S., Thele M., De Doncker R. W., Karden E. Impedance based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications // Conference record of the IEEE industry applications conference, 38-th IAS annual meeting. — Piscataway. — 2003. — Vol. 3. — P. 1596–1600.
- Wei T., Qi X., Qi Z. An improved ultracapacitor equivalent circuit model for the design of energy storage power systems // Proceedings of the international conference on electrical machines and systems. — Seoul. — 2007. — P. 69–73.
- De Levie R. Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering. — New York: Interscience, 1967. — 329 p.
- Raistrick I. D., McHardy J., Ludwig F. Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices // Noyes Publications, Park Ridge: NJ, 1992. — P. 297–355.
- Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zang L. Progress of electrochemical capacitors electrode materials: A review // International J. of hydrogen energy. — 2009. — Vol. 34. — P. 4889–4899.
- Fletcher S., Black V. J., Kirkpatrick I. // J. Solid State Electrochem. — 2014. — Vol. 18. — P. 1377–1387. doi: 10.1007/s10008-013-2328-4.
- Song H. K., Hwang H. Y., Lee K. H., Dao L. H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes // Electrochimica Acta. — 2000. — Vol. 45, Issue 14. — P. 2241–2257. doi: 10.1016/S0013-4686(99)00436-3.

12. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* // Springer Science & Business Media, 2013. — 698 p. doi: 10.1007/978-1-4757-3058-6
13. Лидоренко Н. С. *Введение в молекулярную электронику*. — М.: Энергоатомиздат, 1984. — 320 с.
14. Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M., Kulyk Yu. O. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices // *Electrochimica Acta*. — 2007. — Vol. 52, Issue 24. — P. 6604–6611. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.053.
15. Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors // *Journal of Power Sources*. — 2008. — Vol. 180, Issue 2. — P. 890–895. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.045.
16. Bakhmatyuk B. P. High-energy-density electrode on the basis of activated carbon material for hybrid supercapacitors // *Electrochimica Acta*. — 2015. — Vol. 163 — P. 167–173. doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.118
17. Бахматюк Б. П., Курепа А. С. Аніонний специфічний ефект на поверхні активованого вугілля у системі суперконденсатора // *Фізична інженерія поверхні*. — 2011. — Т. 9, № 4. — С. 323–331.
18. Produced by Norit Activated Carbon, CABOT Inc., <http://www.norit.com/>.
19. Pohlmann S., Lobato B., Centeno T. A., Balducci A. The influence of pore size and surface area of activated carbons on the performance of ionic liquid based supercapacitors // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 15, Issue 40. — P. 17287–17294. doi: 10.1039/c3cp52909f.
20. Lota G., Frackowiak E. Striking capacitance of carbon/iodide interface // *Electrochemistry Communications*. — 2009. — Vol. 11, Issue 1. — P. 87–90. doi: 10.1016/j.elecom.2008.10.026
21. Mianowski A., Owczarek M., Marecka A. Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. — 2007. — Vol. 29, Issue 9. — P. 839–850. doi: 10.1080/00908310500430901

LITERATURA

1. Lvovich V. F. *Impedance spectroscopy: applications to electrochemical and dielectric phenomena*. — Wiley: Hoboken, 2012. — 368 p.
2. Barsoukov E., Macdonald J. R. *Impedance spectroscopy: theory, experiment and applications*. — Wiley: Hoboken, 2005.
3. Orazem M. E., Tribollet B. *Electrochemical impedance spectroscopy*. John Wiley & Sons, Hoboken — ISBN 978-0470041406, 2008. — 523 p.
4. Taberna P. L., Simon P., Fauvarque J. F. Electrochemical characteristics and impedance spectroscopy studies of carbon-carbon supercapacitors // *J Electrochem Soc*. — 2003. — Vol. 150. — P. A292–A300.
5. Buller S., Thele M., De Doncker R. W., Karden E. Impedance based simulation models of supercapacitors and Li-ion batteries for power electronic applications // *Conference record of the IEEE industry applications conference, 38-th IAS annual meeting*. — Piscataway. — 2003. — Vol. 3. — P. 1596–1600.
6. Wei T., Qi X., Qi Z. An improved ultracapacitor equivalent circuit model for the design of energy storage power systems // *Proceedings of the international conference on electrical machines and systems*. — Seoul. — 2007. — P. 69–73.
7. De Levie R. *Advances in Electrochemistry and Electrochemical Engineering*. — New York: Interscience, 1967. — 329 p.
8. Raistrick I. D., McHardy J., Ludwig F. *Electrochemistry of Semiconductors and Electronics: Processes and Devices* // Noyes Publications, Park Ridge: NJ, 1992. — P. 297–355.
9. Zhang Y., Feng H., Wu X., Wang L., Zhang A., Xia T., Dong H., Li X., Zang L. Progress of electrochemical capacitors electrode materials: A review // *International J. of hydrogen energy*. — 2009. — Vol. 34. — P. 4889–4899.
10. Fletcher S., Black V. J., Kirkpatrick I. // *J. Solid State Electrochem*. — 2014. — Vol. 18. — P. 1377–1387. doi: 10.1007/s10008-013-2328-4.
11. Song H. K., Hwang H. Y., Lee K. H., Dao L. H. The effect of pore size distribution on the frequency dispersion of porous electrodes // *Electrochimica Acta*. — 2000. —

- Vol. 45, Issue 14. — P. 2241–2257. doi: 10.1016/s0013-4686(99)00436-3.
12. Conway B. E. *Electrochemical Supercapacitors: Scientific Fundamentals and Technological Applications* // Springer Science & Business Media, 2013. — 698 p. doi: 10.1007/978-1-4757-3058-6.
 13. Lidorenko N. S. *Vvedenie v molekulyarnuyu elektroniku*. — M.: Energoatomizdat, 1984. — 320 p.
 14. Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M., Kulyk Yu. O. On the hierarchy of the influences of porous and electronic structures of carbonaceous materials on parameters of molecular storage devices // *Electrochimica Acta*. — 2007. — Vol. 52, Issue 24. — P. 6604–6611. doi: 10.1016/j.electacta.2007.04.053.
 15. Bakhmatyuk B. P., Venhryn B. Ya., Grygorchak I. I., Micov M. M. Influence of chemical modification of activated carbon surface on characteristics of supercapacitors // *Journal of Power Sources*. — 2008. — Vol. 180, Issue 2. — P. 890–895. doi: 10.1016/j.jpowsour.2008.02.045
 16. Bakhmatyuk B. P. High-energy-density electrode on the basis of activated carbon material for hybrid supercapacitors // *Electrochimica Acta*. — 2015. — Vol. 163 — P. 167–173. doi: 10.1016/j.electacta.2015.02.118.
 17. Bahmatyuk B. P., Kurepa A. S. Anionnij specifichnij efekt na poverhni aktivovanogo vugillya u sistemi superkondensatora // *Fizichna inzheneriya poverhni*. — 2011. — Vol. 9, No. 4. — P. 323–331.
 18. Produced by Norit Activated Carbon, CABOT Inc., <http://www.norit.com/>.
 19. Pohlmann S., Lobato B., Centeno T. A., Balducci A. The influence of pore size and surface area of activated carbons on the performance of ionic liquid based supercapacitors // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2013. — Vol. 15, Issue 40. — P. 17287–17294. doi: 10.1039/c3cp52909f.
 20. Lota G., Frackowiak E. Striking capacitance of carbon/iodide interface // *Electrochemistry Communications*. — 2009. — Vol. 11, Issue 1. — P. 87–90. doi: 10.1016/j.elecom.2008.10.026.
 21. Mianowski A., Owczarek M., Marecka A. Surface Area of Activated Carbon Determined by the Iodine Adsorption Number // *Energy Sources, Part A: Recovery, Utilization, and Environmental Effects*. — 2007. — Vol. 29, Issue 9. — P. 839–850. doi: 10.1080/0090831050043090.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ

У поданій роботі чітко і послідовно викладаються оригінальні, отримані автором (авторами) результати, що раніше не публікувалися. Рукопис не має перебувати на розгляді до публікації в іншому видавництві.

1. Роздрукований рукопис, з підписами всіх авторів, надається в 1 прим. однію із мов: українською, російською або англійською. Електронний варіант рукопису подається на магнітному або оптичному носії, або (що зручніше) надсилається по E-mail.
2. До рукопису додаються такі документи: направлення від установи, де виконана робота; заява на ім'я головного редактора з відомостями про авторів; експертний висновок про можливість опублікування роботи у відкритій пресі (для громадян України); зовнішня рецензія, підписана доктором наук.
3. Послідовність розміщення матеріалу до рукопису: індекс за універсальною десятковою класифікацією (УДК), назва статті, ініціали та прізвище автора(ів), повна поштова адреса установи, у яких виконана робота, анотація, ключові слова, текст, перелік посилань, набір ілюстрацій, підписи до рисунків та таблиць.
4. Назва статті, ініціали та прізвище автора (авторів), анотація та ключові слова подаються українською (для громадян України), російською (для громадян СНД) та англійською (для всіх авторів) мовами. Обсяг анотації не перевищує 100 слів.
5. Текст рукопису бажано структурувати розділами: Вступ, де коротко формуються передісторія проблеми та мета даного дослідження. Основна частина публікації, містить постановку задачі, експериментальний і/або теоретичний опис досліджень. Висновок, у якому викладено результати досліджень, висновки, перспективи розвитку досліджень і можливі застосування.
6. Повний обсяг оглядової статті не повинен перевищувати 60-ти сторінок, оригінальної статті — 20 сторінок, короткого повідомлення — 5-ти сторінок.
7. Всі фізичні величини подаються в одиницях системи СІ.
8. Вимоги до оформлення рукопису. Параметри сторінки: формат сторінки — А4 (210 × 297 мм). Поля: праворуч — 10 мм, інші — 20 мм. Шрифт Times New Roman, міжрядковий інтервал — полуторний. Назва статті, — прописними, кегль 14 pt. Автори, текст рукопису, формули, — 12 pt, анотація, перелік посилань, — 11 pt, підписи до рисунків і таблиць — 10.
9. Електронна версія рукопису подається у форматі Microsoft Word (версії не вище MS Word 2003). Для запису формул слід використовувати вбудований редактор Microsoft

Equation 3.0 з параметрами: основний математичний символ — 12 pt, індекс, над- і під-індекси — 6 pt. Формат змінних у тексті та формулах мають бути ідентичними (бажано курсивом, грецькі символи — прямі).

10. Електронний варіант ілюстрацій подається в окремих файлах в одному із наступних форматів: tif, cdr (CorelDraw 11) чорно-білі або з градацією сірого, пронумеровані та поійменовані прізвищем першого автора.
11. Ілюстрації до рукопису (рисунки, фото, таблиці), що якоїсь причини не можуть бути надані в електронному вигляді, мають бути акуратно виконані на білому папері або подані у вигляді якісних фотографій. Їхні розміри не повинні перевищувати формат А4. На зворотному боці кожної ілюстрації вказується її порядковий номер, підпис до рисунку і прізвище першого автора.
12. Перелік посилань подається мовою оригіналу, складається в порядку посилання в тексті й відповідно до вимог ВАК України для бібліографічного опису (див. додаток).
13. Автори повідомляють про себе такі відомості: прізвище, ім'я, по-батькові, службову та домашню адреси, телефон, факс, E-mail, вказують, з ким із авторів бажано вести спілкування.

Рукописи направляються за адресою: Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України, майдан Свободи, 6, м. Харків, 61022, а/с 4499, Україна.
E-mail: journal_pse@ukr.net

Додаток

1. Зыков А. В., Качанов Ю. А., Фареник В. И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса // Письма в ЖТФ. — 1986. — Т. 12, вып. 10. — С. 593–596.
2. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451–1453.
3. Егоренков В. Д., Лисовский В. А., Красников О. Б., Фареник В. И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах // Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. — Иванов-Франковск. — 1993. — 154 с.
4. Вербицкий В. Г. Ионные нанотехнологии в электронике. — К.: «МП Леся», 2002. — 376 с.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

В предоставляемой работе четко и последовательно излагаются оригинальные, неопубликованные ранее результаты, полученные автором (авторами). Рукопись не должна находиться на рассмотрении к публикации в другом издательстве.

1. Распечатанная рукопись, с подписями всех авторов, представляется в 1 экз. на одном из следующих языков: украинском, русском или английском. Электронный вариант рукописи предоставляется на магнитном или оптическом носителе, либо (что предпочтительнее) направляется по E-mail.
2. К рукописи прилагаются следующие документы: направление от учреждения, где выполнена работа, заявление на имя главного редактора со сведениями об авторах, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати (для граждан Украины), внешняя рецензия, подписанная доктором наук.
3. Последовательность размещения материала статьи: индекс по универсальной десятичной классификации (УДК), название статьи, инициалы и фамилия автора(ов), полные почтовые адреса учреждений, в которых выполнена работа, аннотация, ключевые слова, текст, список цитируемой литературы, набор иллюстраций, подписи к рисункам и таблицам.
4. Название статьи, инициалы и фамилия автора(ов), аннотации и ключевые слова подаются на трех языках: украинском (для граждан Украины), русском (для граждан СНГ) и английском (для всех авторов) языках. Объем аннотации не превышает 100 слов.
5. Текст рукописи желательно структурировать разделами: Введение, кратко формулирующее предисторию проблемы и цель данного исследования. Основная часть публикации, содержащая постановку задачи, экспериментальное и/или теоретическое описание исследований. Заключение, в котором приводятся результаты исследований, выводы, перспективы развития исследований и их возможные применения.
6. Полный объем обзорной статьи не должен превышать 60 страниц, оригинальной статьи — 20 страниц, краткого сообщения — 5 страниц.
7. Все физические величины следует представлять в единицах системы СИ.
8. Требования к оформлению рукописи. Параметры страницы рукописи: формат страницы: А4 (210 × 297 мм). Поля: справа — 10 мм, остальные — 20 мм. Шрифт Times New Roman, междустрочный интервал — полуторный. Название статьи — прописными, кегль — 14 pt. Авторы, текст рукописи, формулы — 12 pt, аннотация список литературы — 11 pt, подписи к рисункам и таблицам — 10 pt.
9. Электронная версия рукописи представляется в формате Microsoft Word (версия не выше MS Word 2003). Для записи формул следует использовать встроенный редактор Microsoft Equation 3.0 с параметрами: основной математический символ — 12 pt, индекс, над- и подиндексы — 6 pt. Формат переменных в тексте и формулах должен быть идентичным (желательно курсивом, греческие символы — прямые).
10. Электронный вариант иллюстраций предоставляется в отдельных файлах в одном из следующих форматов: tif, cdr (CorelDraw 11) черно-белые с градацией серого, поименованные фамилией первого автора.
11. Иллюстрации к рукописи (рисунки, фото, таблицы), по какой-либо причине не предоставляемые в электронном виде, должны быть аккуратно выполнены на белой бумаге или представлены в виде качественных фотографий. Их размеры не должны превышать формат А4. На оборотной стороне каждой иллюстрации указывается ее порядковый номер, подрисовочная надпись и фамилия первого автора.
12. Перечень ссылок подается языком оригинала, составляется в порядке упоминания в тексте и в соответствии с требованиями ВАК Украины на библиографическое описание (см. приложение).
13. Авторы сообщают о себе следующие сведения: фамилию, имя, отчество, служебный и домашний адреса, телефон, факс, E-mail, указывают с кем из авторов предпочтительно вести переписку.

Рукописи направляются по адресу:
Научный физико-технологический центр
МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6,
г. Харьков, 61022, п/я 4499, Украина.
E-mail: journal_pse@ukr.net

Приложение

1. Зыков А. В., Качанов Ю. А., Фареник В. И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса // Письма в ЖТФ. — 1986. — Т. 12, вып. 10. — С. 593–596.
2. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451–1453.
3. Егоренков В. Д., Лисовский В. А., Красников О. Б., Фареник В. И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах // Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. — Ивано-Франковск. — 1993. — 154 с.
4. Вербицкий В. Г. Ионные нанотехнологии в электронике. — К.: «МП Леся», 2002. — 376 с.

INFORMATION FOR AUTHORS

The paper should clearly represent original, unpublished earlier results obtained by the author (authors). The manuscript must not be considered elsewhere for publication.

Only for the citizens of Ukraine the article should have a direction from the institution, where the work was made, and sanction to its open publication.

The journal publishes reviews, original articles and brief reports. The length of the review article should not in general exceed 60000 words, original article — 15000 words and brief report — 5000 words.

The paper is signed by all the authors. The authors inform about: surname, name, patronymic, office and home addresses, tel./fax, E-mail and indicate the corresponding author.

The manuscript is represented in two hard copies in one of three languages: Ukrainian, Russian or English. It is desirable to prepare the manuscript in English and its electronic version on diskette or to send it by E-mail.

The paper copies should be prepared with sequential line spacing and wide margins, on numbered sheets. The format of page is A4 (210 × 297 mm). The font is Times New Roman. Structure of the paper. Classification codes (UDS or PACS). Article title. Authors. Affiliations. Abstract. Main text. Acknowledgements. Appendices. References. Figures. Figure captions. Tables.

Abstract. Abstract is represented in two languages: English and the paper language. Abstract is submitted in Ukrainian for the citizens of Ukraine. The length of Abstract does not exceed 100 words.

Main text. It is desirable to divide the Main text in the following sections: 1) Introduction. 2) Main part (Theoretical methods. Experimental details. Results. Discussion. 3) Conclusion.

References. References should be numbered consecutively (in square brackets) through out the text and listed by number in the reference list. Listed references should be complete in all details including article titles. Please refer to the first issue of the journal or see: <http://www.univer.kharkov.ua>, Appendix for examples.

Illustration. Illustrations are submitted in two copies. Illustrations should be prepared on white paper or can be photographs. The line drawing should be prepared in black Indian ink. The photographs should be originals with somewhat more contrast than is required in the printer version. The size of illustrations should not exceed the A4 format.

Electronic version. The electronic version of the article is represented in the format of Microsoft Word. It is desirable to use the editor

of Microsoft Equation 3.0 for printing mathematical equations and formulae. The electronic form of the illustrations is represented in graphics files: tif, cdr — 1 bit, for the microphotographs — 8 bit with a grey gradation named by the surname of the author on a diskette or via e-mail. The size of one e-mail file should not exceed 1 MB. The electronic form of illustration (in graphic files) should be kept separately from the text files. The graphic files must be prepared with resolution 300 dpi and above.

Please write to the Publisher for details.

The paper should be sent to the Publisher, Editorial office, Scientific Center of Physics and Technology, MES and NAS Ukraine, 6 Svobody sq, Kharkiv, 61022, Ukraine. E-mail: journal_pse@ukr.net

Appendix

1. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451–1453.
2. Baglin V., Bojko J., Grobner O., Henrist B., Hilleret N., Scheuerlein C., Taborelli M. The secondary electron yield of technical materials and its variation with surface treatment // 7th European Particle Accelerator Conference. — Vienna (Austria). — 2000. — 217 p.
3. Raizer Y. P., Shneider M. N., Yatsenko N. A. Radio-Frequency Capacitive Discharges. — CRC Press: Boca Raton, 1995. — 300 p.

Тематичні напрямки:

- фізика поверхні — модифікації, покриття, плівки, приповерхні і перехідні шари різних видів, як результат впливу плазми, корпускулярно-фотонних потоків і випромінювання;
- взаємодія різноманітних видів випромінювання з поверхнями металів, напівпровідників, діелектриків;
- фізика і техніка низькотемпературної плазми;
- фізика і техніка лазерів;
- фізичні властивості плівок і покриттів;
- нанофізика, мікро- і нанотехнології, мікро- і наноелектроніка;
- фізичні та технічні аспекти сучасних технологій обробки поверхні, діагностики і контролю технологічних процесів.

Тематические направления:

- физика поверхности — модификации, покрытия, пленки, приповерхностные и переходные слои различных видов, как результат воздействия плазмы, корпускулярно-фотонных потоков и излучения;
- взаимодействие разнообразных видов излучения с поверхностями металлов, полупроводников, диэлектриков;
- физика и техника низкотемпературной плазмы;
- физика и техника лазеров;
- физические свойства пленок и покрытий;
- нанофизика, микро- и нанотехнологии, микро- и наноэлектроника;
- физические и технические аспекты современных технологий обработки поверхности, диагностики и контроля технологических процессов.

Topic directions:

- surface physics — modification, coating, film, near-surface and transient layers of different kinds, as outcome of influencing of plasma, corpuscular-photon flows and radiation;
- interaction of miscellaneous kinds of radiation with surfaces of metals, semiconductors, dielectrics;
- physics and engineering of low-temperature plasma;
- physics and engineering of lasers;
- physical characteristics of films and coatings;
- nanophysics, micro and nanoelectronics, micro and nanotechnologies;
- physical and engineering aspects of modern technologies of surfacing, diagnostic and control of technological processes.

Наукове видання

Журнал фізики та інженерії поверхні
Том 1, № 2, 2016

Українською, російською та англійською мовами

Комп'ютерне верстання Пхалагова Н. А., Дудіна Н. Г.
Макет обкладинки Дончик І. М.

Підписано до друку 28.06.2016 р. Формат 60 × 84/8. Папір офсетний. Друк ризографічний.
Ум. друк. арк. 10,1. Обл-вид. арк. 12,9. Наклад 100 пр. Зам. №

61022, м. Харків, майдан Свободи, 6.
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України

Надруковано: ХНУ імені В. Н. Каразіна,
61022, Харків, майдан Свободи, 4.
Видавництво
Тел. 705-24-32
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13. 01. 09

2016

Журнал фізики
та інженерії
поверхні

Журнал фізики
и инженерии
поверхности

Том 1, № 2

Vol. 1, No. 2

Journal of
Surface Physics
and Engineering