



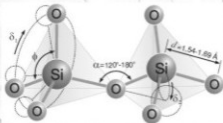
Журнал фізики
та інженерії
поверхні

Журнал физики
и инженерии
поверхности

Том 1, № 3

Vol. 1, No. 3

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, № 3, липень – вересень 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), Удовичський 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), Клепиков 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), Удовичский 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., Kostiuik 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 № 9 від 30 вересня 2016 р.)

Вченої ради Наукового фізико-технологічного центру, (протокол № 8 від 29 вересня 2016 р.)

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

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

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, оформлення, 2016

© Науковий фізико-технічний центр, оригінал-макет, 2016

<i>Ковалюк З. Д., Катеринчук В. М., Кушнір Б. В., Товарницький М. В.</i> Гетеропереходи на основі шаруватих кристалів In_4Se_3	242
<i>Юсупов А., Адамбаев К., Тураев З. З., Алиев С. Р.</i> Механизм токопереноса в гетеропереходах $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$	246
<i>Ковалюк З. Д., Ткачук І. Г., Поцілуйко Р. Л., Катеринчук В. М., Нетяга В. В., Камінський В. М.</i> Створення гетероструктури $n\text{-InSe}$ -графіт.....	251
<i>Лисенков Е. А., Кленко В. В.</i> Модельовання частотних залежностей електричних та діелектричних властивостей систем на основі поліетерів.....	255
<i>Олимов Л. О., Абдурахманов Б. М., Омонобоев Ф. Л., Юсупов А. Х., Сохибова З. М.</i> Влияние атомов щелочных металлов на фотоэлектрические свойства поликристаллических кремниевых солнечных элементов.....	263
<i>Юлдашев Х. Т., Хайдаров З., Касымов Ш. С.</i> Усилительные процессы в газоразрядной ячейке, состоящей из полупроводника с плазменными контактами.....	268
<i>Донець С. Є., Клепиков В. Ф., Кирик Г. В., Литвиненко В. В., Спиридонов Є. О.</i> Перспективи та проблеми впровадження радіаційних процесів в технології модифікації вуглецьмісткого палива.....	274
<i>Мисюра І. Н., Кононенко С. І., Калантарьян О. В., Журенко В. П., Скиба Р. В., Авотин С. С., Рохманов Н. Я.</i> Люминесценция кварцевого стекла, индуцированная рентгеновским излучением.....	282
<i>Клепиков В. Ф., Прохоренко Е. М., Литвиненко В. В., Брюховецкий В. В., Донец С. Е., Борискин В. Н., Довбня А. Н., Шульгин Н. А., Прохоренко Т. Г.</i> Изменение структуры и свойств конструкционного сплава АК8 в результате воздействия электронного облучения.....	289
<i>Петрушенко С. І., Дукаров С. В., Сухов В. Н.</i> Переохлаждение при кристаллизации жидкой фазы легкоплавкого компонента в многослойных пленках с различным характером взаимодействия контактных пар.....	295
<i>Сердюк І. В., Ковтеба Д. В., Шепелев А. Г., Деревянко В. А.</i> Динамика информационных потоков по вакуумно-дуговым нитридным покрытиям, полученным испарением высокоэнтропийных сплавов.....	303
<i>Udovitskiy V. G.</i> Crystalline structure and polymorphism in powders and thin films of dibenzotetraaza[14]annulene.....	310
<i>Столбовой В. А.</i> Влияние толщины периода многослойного покрытия MoN/CrN на физико-механические характеристики.....	320
<i>Правила оформлення статей.....</i>	329
<i>Правила оформления статей.....</i>	330
<i>Information for authors.....</i>	331

УДК 544.22, 537.623

ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ОСНОВІ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ In_4Se_3

З. Д. Ковалюк, В. М. Катеринчук, Б. В. Кушнір, М. В. Товарницький
*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Чернівці, Україна*

Надійшла до редакції 15.06.2016

Методом прямого оптичного контакту створені гетеропереходи $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ та $p\text{-InSe-n-In}_4\text{Se}_3$. За допомогою АСМ-зображень досліджено топологію ван-дер-ваальсової поверхні вихідних кристалів InSe та In_4Se_3 . Побудована зонна діаграма гетеропереходу $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$. Виявлено, що для ГП $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ коефіцієнт ідеальності ВАХ рівний 1,1. Встановлена область спектральної чутливості гетероструктур $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ та $p\text{-InSe-n-In}_4\text{Se}_3$.

Ключові слова: селенід індію, шаруваті кристали, гетеропереходи, атомно-силова мікроскопія, спектральні характеристики, вольт-амперні характеристики.

ГЕТЕРОПЕРЕХОДИ НА ОСНОВЕ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ In_4Se_3

З. Д. Ковалюк, В. Н. Катеринчук, Б. В. Кушнір, М. В. Товарницький

Методом прямого оптического контакта созданы гетеропереходы $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ и $p\text{-InSe-n-In}_4\text{Se}_3$. С помощью АСМ-изображений исследована топология ван-дер-ваальсовой поверхности исходных кристаллов InSe и In_4Se_3 . Построена зонная диаграмма гетероперехода $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$. Обнаружено, что для ГП $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ коэффициент идеальности ВАХ равный 1,1. Установлена область спектральной чувствительности гетероструктур $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ и $p\text{-InSe-n-In}_4\text{Se}_3$.

Ключевые слова: селенид индия, слоистые кристаллы, гетеропереходы, атомно-силовая микроскопия, спектральные характеристики, вольт-амперные характеристики.

HETEROJUNCTIONS BASED ON In_4Se_3 LAYERED CRYSTALS

Z. D. Kovalyuk, V. M. Katerynychuk, B. V. Kushnir, M. V. Tovarnytskyi

Heterojunctions $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ and $p\text{-InSe-n-In}_4\text{Se}_3$ were prepared by direct optical contact method. The topology of van der Waals surfaces of InSe and In_4Se_3 basis crystals were investigated by atomic force microscopy. The energy band diagram of the $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ heterojunctions were constructed. It was found that the diode factor of $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ heterojunctions had the value 1,1. The sensitivity spectral areas of $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ and $p\text{-InSe-n-In}_4\text{Se}_3$ heterostructures were identified.

Keywords: indium selenide layered crystals, heterojunctions, atomic force microscopy, spectral characteristics, current-voltage characteristics.

ВСТУП

Шаруваті кристали групи A^3B^6 — перспективні матеріали для створення фоточутливих гетеропереходів на їх основі [1–4]. Типовими представниками цих кристалів є In_4Se_3 та InSe , які можуть бути як n , так і p -типу провідності. Ці матеріали з різною симетрією і періодами кристалічної ґратки дозволяють методом ван-дер-ваальсового контакту їх поверхонь створювати якісні гетеропереходи [5–6]. При створенні гетеропереходів між шаруватими кристалами In_4Se_3 та InSe саме InSe відіграє роль фронтального напівпровідника, через майже вдвічі більшу ширину забороненої зони в порівнянні з In_4Se_3 .

ЗРАЗКИ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Шаруваті кристали InSe вирощувались методом Бріджмена з нестехіометричного

складу компонент та володіли n -типом провідності. Для отримання p -типу провідності монокристали селеніду індію легувались кадмієм в кількості 0,1 % за масою та характеризувались наступними електричними параметрами при кімнатній температурі: $n = 5 \cdot 10^{14} - 1 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $\mu = 700 - 1000 \text{ см}^2/\text{В} \cdot \text{с}$. Рухливість і концентрація вільних носіїв заряду визначались з холлівських вимірювань.

Іншою сполукою для формування оптичного контакту служили кристали In_4Se_3 , що також володіють шаруватою структурою. Монокристали In_4Se_3 вирощувались методом Чохральського та володіли наступними параметрами: опір досліджуваних зразків p -типу складав $\sim 10^3 \text{ Ом} \cdot \text{см}$, а концентрація основних носіїв струму — 10^{14} см^{-3} .

Утворення оптичних контактів проводилось в площині найкращого сколу — (100)

на підкладках розміром $5 \times 5 \times 1$ мм, що вирізались з об'ємних кристалів гексагональної структури. Додатковій обробці поверхня не піддавалась і це є однією з переваг підкладок з шаруватою структурою перед підкладками з інших матеріалів.

Формування струмових контактів до гетероструктури забезпечувалось вплавленням чистого індію, причому неомічність з *p*-матеріалом усувалась шляхом спеціального пошкодження його поверхні. ВАХ і ВФХ досліджувались на комп'ютеризованій установці амплітудно-частотного аналізатора Schlumberger SI 1255.

Топологію фрагментів поверхні зразків InSe та In_4Se_3 досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на обладнанні Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments, USA).

Вимірювання спектрів фотовідгуку проводилось за допомогою монохроматора МДР-3 з роздільною здатністю 2,6 нм/мм. Спектральний розподіл відносної квантової ефективності фотоструму визначався відношенням фотоструму до числа падаючих фотонів і нормуванням до одиниці.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 (а, б) показані АСМ-зображення сколотої поверхні кристалів InSe. Видно, що перепади висоти і глибини нанооб'єктів складають близько 0,3 нм, а латеральні розміри не перевищують 10 нм, тобто таку

поверхню можна вважати практично атомарно гладкою.

Тривимірне АСМ-зображення фрагментів поверхні зразків In_4Se_3 в площині сколу показано на рис. 1в. Ця площа, зазвичай, є інертною до взаємодії з оточуючим середовищем, проте наявність дефектів поверхні та ненасиченість зв'язків приводять до утворення окислених ділянок (плями світлого кольору).

Як видно з профілю довільного перерізу поверхні кристала In_4Se_3 (рис. 1г) величина і форма наноутворень є різною і нагадує куполоподібні об'єкти. Показано, що найбільша висота наноутворень досягає 10 нм, а діаметр основи — 150–180 нм.

Вольт-фарадна характеристика (ВФХ) ГП *n*-InSe–*p*- In_4Se_3 показана на рис. 2. Такі ГП володіють різким розподілом концентрації донорних і акцепторних домішок. Величина напруги відсічки складає $\sim 0,15$ В, а концентрація дірок в In_4Se_3 , визначена із цього нахилу — $0,8 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$, що узгоджується з результатами холлівських вимірювань концентрації в *p*- In_4Se_3 . Можлива зонна діаграма ГП *n*-InSe–*p*- In_4Se_3 показана на рис. 3.

Низькі значення висоти бар'єра ускладнюють інтерпретацію вольт-амперних характеристик (ВАХ) ГП *n*-InSe–*p*- In_4Se_3 (рис. 4а). В області прямих зміщень 0–0,15 В, коли прикладена напруга падає на бар'єрній області, прямий струм має низькі значення, співвимірні з шунтуючими. При великих

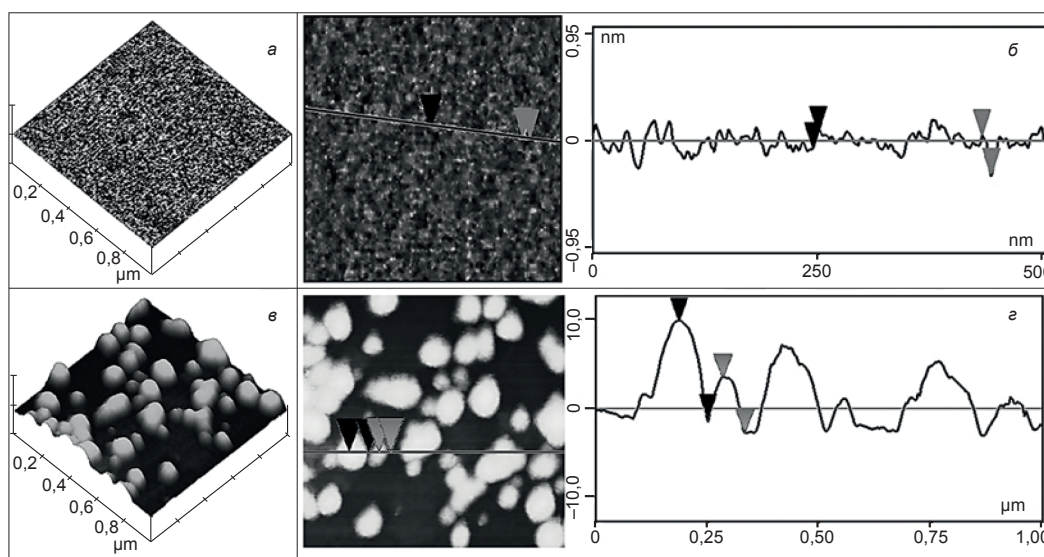


Рис. 1. Тривимірні АСМ-зображення (а, в) та профілі довільного перерізу (б, г) фрагментів поверхонь кристалів InSe та In_4Se_3

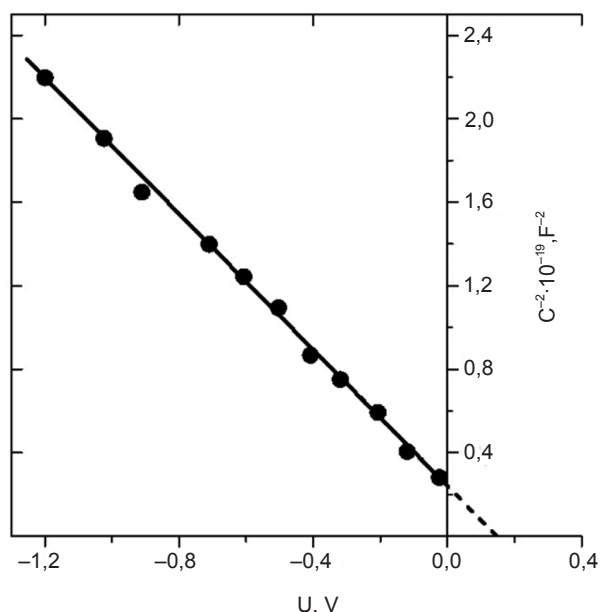


Рис. 2. Вольт-фарадна характеристика гетеропереходу $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$

прямих зміщеннях опір бар'єрної області незначний і вся прикладена напруга буде падати на послідовному опорі. В цьому випадку аналізувати ВАХ складно, оскільки послідовний опір нелінійний. Для того щоб говорити про механізм проходження струму в бар'єрній області гетеропереходу (ГП) нами досліджувалась ВАХ при низьких температурах, а це приводило до збільшення опору збідненої області. При цьому для коректного визначення механізму струмопроходження в ГП вимірювалась залежність фотоструму насичення від напруги холостого ходу при різних рівнях освітленості [7]. Такі залежності показані на рис. 4б і відображають протікання струму через бар'єрну область. Вони свідчать про те, що з пониженням температури шунтуючі струми зменшуються, а основний дифузійний струм зростає з напругою експоненціально. При цьому коефіцієнт ідеальності ВАХ

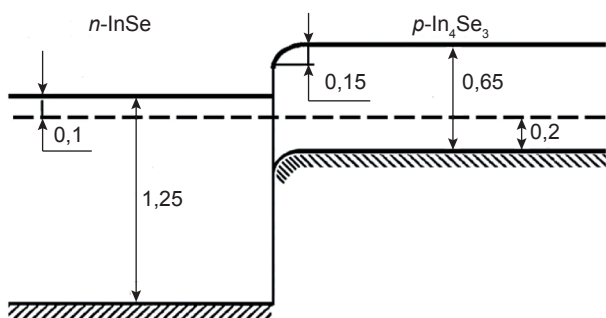


Рис. 3. Зонна діаграма гетеропереходу $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ в рівноважних умовах. Всі величини виражені в eV

$n = (e/kT)(\partial U/\partial \ln I)$ при $T = 240, 210$ К близький до одиниці і рівний 1,1.

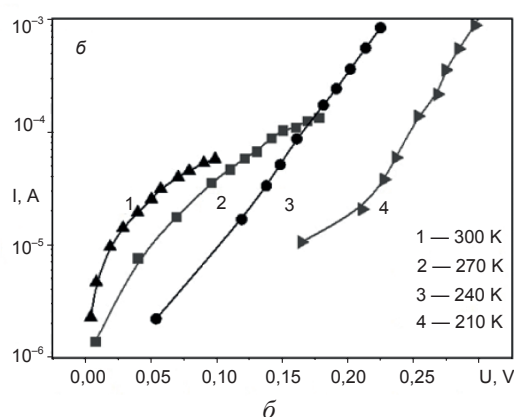
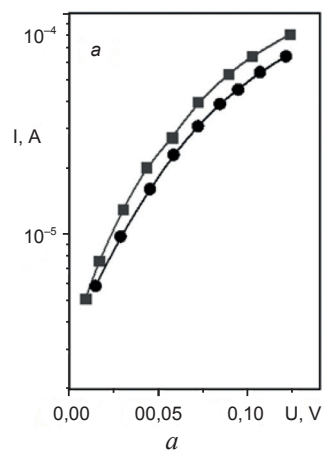


Рис. 4. Прямі вітки темної (а) та фотоелектричної (б) ВАХ: а — для двох різних зразків; б — при різних температурах

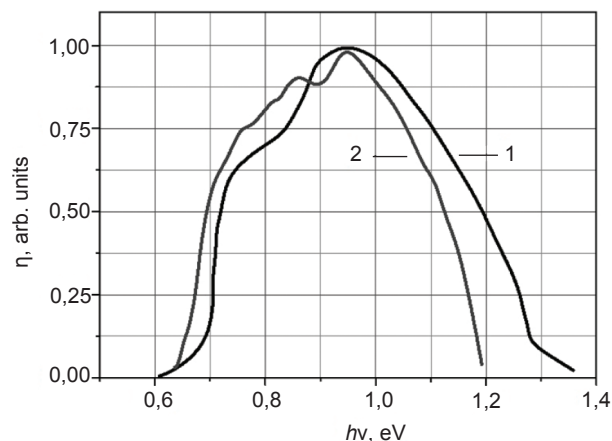


Рис. 5. Спектр фотовідгуку гетеропереходів $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ (1) і $p\text{-InSe-n-In}_4\text{Se}_3$ (2) при кімнатній температурі

Спектр fotocутливості ГП $n\text{-InSe-p-In}_4\text{Se}_3$ і $p\text{-InSe-n-In}_4\text{Se}_3$ показано на рис. 5. Край цієї полоси відповідає поглинанню світла в InSe ($E_g = 1,25$ eV при 300 К) і In_4Se_3 ($E_g = 0,65$ eV при 300 К), що засвідчує перспективність застосування цих ГП в області спектра 1,0–1,8 мкм [8].

ВИСНОВКИ

Гетеропереходи n -InSe- p -In₄Se₃ та p -InSe- n -In₄Se₃ створені методом прямого оптичного контакту.

За допомогою АСМ-зображень показано, що перепади висот в площині сколу шаруватих кристалів InSe та In₄Se₃ складають 0,3 нм та 10 нм відповідно, тобто поверхні можна вважати практично атомарно гладкими.

Встановлено, що для ГП n -InSe- p -In₄Se₃ з пониженням температури внаслідок зменшення шунтуючих струмів основний дифузійний струм зростає з напругою експоненціально. При цьому коефіцієнт ідеальності ВАХ рівний 1,1.

Побудована зонна діаграма гетеропереходу n -InSe- p -In₄Se₃ та показано, що fotocутливість ГП n -InSe- p -In₄Se₃ та p -InSe- n -In₄Se₃ знаходиться в межах 0,65–1,25 еВ і 0,7–1,15 еВ, відповідно.

ЛІТЕРАТУРА

1. Geim A. U., Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures // Nature. — 2013. — Vol. 499. — 419 p.
2. Ковалюк З. Д. Слоистые полупроводники. / В кн.: Физические основы полупроводникового материаловедения. — К.: «Наукова думка», 1982. — С. 14–18.
3. Bercha D. M., Borets A. M., Stakhira I. M., Tovstyuk K. D. The band edge and the energy spectrum of In₂Se // Phys. st. sol. — 1967. — Vol. 21, No. 2. — P. 769–774.
4. Савчин В. П. Особенности кинетических свойств слоистого кристалла In₄Se₃ // ФТП. — 1981. — Т. 15, № 7. — С. 1430–1432.
5. Катеринчук В. Н., Ковалюк З. Д., Нетяга В. В., Беца Т. В. Гетеропереходы n -SnSSe- p -InSe // Письма в ЖТФ. — 2000. — Т. 26, № 17. — С. 6–10.
6. Balakrishnan N., Kydrynskyi Z., Fay M., Mudd G., Svatek S., Makarovskiy O., Kovalyuk Z., Eaves L., Beton P., Potane A. Room Temperature Electroluminescence from Mechanically Formed van der Waals III–VI Homojunctions and heterojunctions // Advanced Optical Materials. — 2014. — Vol. 2, No. 11. — P. 1064–1069.

7. Манассон В. А., Малик А. Н., Баранюк В. Б. Эффективный солнечный элемент для работы при низких уровнях освещенности // Письма в ЖТФ. — 1981. — Т. 7, № 9. — С. 549–552.
8. Фотоприемники видимого и ИК диапазонов / Под. ред. Р. Дж. Кисса. — М.: «Радио и связь», 1985. — 328 с.

LITERATURA

1. Geim A. U., Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures // Nature. — 2013. — Vol. 499. — 419 p.
2. Kovalyuk Z. D. Sloistye poluprovodniki. / V kn.: Fizicheskie osnovy poluprovodnikovogo materialovedeniya. — K.: «Naukova dumka», 1982. — P. 14–18.
3. Bercha D. M., Borets A. M., Stakhira I. M., Tovstyuk K. D. The band edge and the energy spectrum of In₂Se // Phys. st. sol. — 1967. — Vol. 21, No. 2. — P. 769–774.
4. Savchin V. P. Osobennosti kineticheskikh svojstv sloistogo kristala In₄Se₃ // FTP. — 1981. — Vol. 15, No. 7. — P. 1430–1432.
5. Katerinchuk V. N., Kovalyuk Z. D., Netyaga V. V., Beca T. V. Geteroperehody n -SnSSe- p -InSe // Pis'ma v ZhTF. — 2000. — Vol. 26, No. 17. — P. 6–10.
6. Balakrishnan N., Kydrynskyi Z., Fay M., Mudd G., Svatek S., Makarovskiy O., Kovalyuk Z., Eaves L., Beton P., Potane A. Room Temperature Electroluminescence from Mechanically Formed van der Waals III–VI Homojunctions and heterojunctions // Advanced Optical Materials. — 2014. — Vol. 2, No. 11. — P. 1064–1069.
7. Manasson V. A., Malik A. N., Baranyuk V. B. Effektivnyj solnechnyj element dlya raboty pri nizkih urovnjah osveshennosti // Pis'ma v ZhTF. — 1981. — Vol. 7, No. 9. — P. 549–552.
8. Fotopriemniki vidimogo i IK diapazonov / Pod. red. R. Dzh. Kiesa. — М.: «Radio i svyaz'», 1985. — 328 p.

УДК:621.315.592

МЕХАНИЗМ ТОКОПЕРЕНОСА В ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ

p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si

А. Юсупов, К. Адамбаев, З. З. Тураев, С. Р. Алиев

*Ташкентский автомобильно-дорожный институт,
Ташкент, Узбекистан*

Поступила в редакцию 21.06.2016

Изучены электрические свойства анизотипных гетеропереходов *p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si*, полученных сульфурризацией базовых металлических слоев, предварительно напыленных на кремниевую подложку. Обсуждаются вольт-амперные характеристики и установлены доминирующие механизмы токопереноса: при прямых напряжениях ($3kT/e < V < 0,7$ эВ) преобладают туннельно-рекомбинационные процессы с участием дефектных состояний на границе раздела гетероперехода, при увеличении напряжения ($V > 0,8$ В) доминирует туннельный механизм Ньюмена. Обратные токи через исследуемые гетеропереходы анализировались в рамках туннельного механизма токопереноса.

Ключевые слова: гетеропереходы, токоперенос, туннельный механизм.

МЕХАНИЗМ СТРУМОПЕРЕНОСЕННЯ У ГЕТЕРОПЕРЕХОДАХ

p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si

А. Юсупов, К. Адамбаев, З. З. Тураев, С. Р. Алиев

Вивчено електричні властивості анізотипних гетеропереходів *p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si*, отриманих сульфурізацією базових металевих шарів, попередньо нанесених на кремнієву підкладку. Обговорюються вольт-амперні характеристики і встановлено домінуючі механізми струмоперенесення: при прямих напругах ($3kT/e < V < 0,7$ eВ) переважають тунельно-рекомбінаційні процеси за участю дефектних станів на межі поділу гетеропереходу, при збільшенні напруги ($V > 0,8$ В) домінує тунельний механізм Ньюмена. Зворотні струми через досліджені гетеропереходи аналізувалися в рамках тунельного механізму струмоперенесення.

Ключові слова: гетеропереходи, струмоперенесення, тунельний механізм.

MECHANISM OF CURRENT TRANSPORT IN HETEROJUNCTIONS

p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si

A. Yusupov, K. Adambaiev, Z. Z. Turaiev, S. R. Aliiev

Studied the electrical properties of heterojunctions anizo-type *p-Cu₂ZnSnS₄/n-Si*, received sulfurization base metal layers previously deposited on a silicon substrate. We discuss the current-voltage characteristics and established the dominant mechanism of current-voltage direct at ($3kT/e < V < 0.7$ eV) dominated tunnel-recombination processes involving defective conditions at the interface of heterojunction, increasing the voltage ($V > 0.8$ V). Newman dominated tunneling mechanism. Reverse current through the studied heterojunctions analyzed in the framework of current-tunneling mechanism.

Keywords: heterojunction, current transfer, tunneling mechanism.

Интерес к четвертому полупроводниковому соединению Cu_2ZnSnS_4 (CZTS) связан с перспективой использования его в фотоэлектрических преобразователях (ФЭП) [1–3]. Компонентами CZTS являются распространенные, доступные, нетоксичные и дешевые элементы. Данное соединение обладает оптимальной шириной запрещенной зоны (1,5 эВ) [1] и высоким коэффициентом поглощения в видимой области (порядка 10^5 см⁻¹) [2], что делает его перспективным для изготовления поглощающего слоя ФЭП. На основе гетероструктур CdS/Cu_2ZnSnS_4

получены солнечные элементы (СЭ) с эффективностью 12,6 % [3]. Однако, учитывая токсичность кадмия, в последнее время идет поиск материала заменяющего CdS в гетеропаре [4, 5].

При получении полупроводниковых гетероструктур очень важен выбор материала подложки. Для совмещения с другими компонентами полупроводниковой электроники требуются структуры на основе кремниевой подложки. У CZTS и Si хорошо совпадают параметры решеток [6]. Гетероструктуры Cu_2ZnSnS_4/Si являются

также перспективными для создания ФЭП в тонкопленочном исполнении [7]. Дальнейшее улучшение их параметров невозможно без понимания физических процессов, определяющих характеристики гетероперехода (ГП).

В данной работе исследуются электрические свойства анизотипных гетероструктур $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$, полученных на подложке из монокристаллического Si.

Для создания ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ синтез слоев CZTS осуществлялся сульфидизацией базовых металлических слоев. На начальном этапе на кремниевой подложке методом вакуумного напыления были сформированы базовые слои компонентов — меди, цинка и олова в различной последовательности. Процесс проводился при вакууме порядка $(3\text{--}5) \cdot 10^{-5}$ мм. рт. ст. На следующем этапе был произведен процесс сульфидизации металлических слоев из неограниченного источника. Процесс синтеза CZTS пленок описан в работе [8].

Стационарные вольт-амперные характеристики (ВАХ) полученных ГП были измерены при разных температурах. Омические контакты к структурам получены нанесением эвтектического состава сплава индий-галлий.

В общем случае прямой ток ГП состоит из надбарьерного, рекомбинационного в области пространственного заряда (ОПЗ) и туннельного токов [9]. Как следует из ВАХ ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ (рис. 1), величина напряжения, при котором наблюдается быстрый рост тока, уменьшается с увеличением

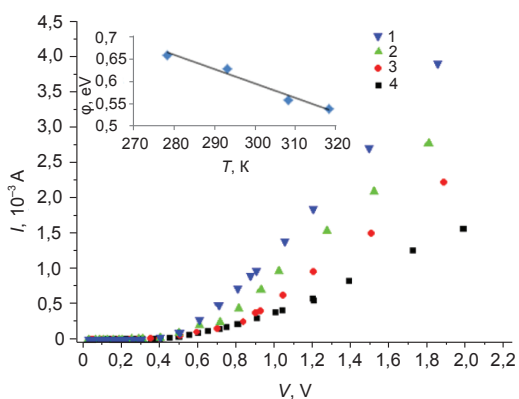


Рис. 1. Прямые ветви ВАХ гетероструктуры $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ при разных температурах (1 — 318 К, 2 — 308 К, 3 — 293 К, 4 — 278 К). На вставке зависимость высоты потенциального барьера ϕ от температуры

температуры, что свидетельствует об уменьшении высоты потенциального барьера при повышении температуры.

Высоту потенциального барьера ϕ_k , соответствующую разным температурам, определяли путем экстраполяции линейных участков ВАХ. Температурная зависимость величины $\phi_k(T)$ описывается следующим выражением:

$$\phi_k(T) = \phi_k(0) - \beta_\phi T, \quad (1)$$

где $\beta_\phi = 3,2 \cdot 10^{-3}$ эВ/К — температурный коэффициент высоты потенциального барьера, $\phi_k(0) = 1,55$ эВ — значение высоты потенциального барьера ГП при абсолютном нуле температуры. Существенное различие значения β_ϕ по сравнению с температурным коэффициентом ширины запрещенной зоны кремния ($\beta_{Eg} = 2,3 \cdot 10^{-4}$ эВ/К), по-видимому, обусловлено поверхностными дефектами границы раздела ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$.

ВАХ ГП при приложении прямого напряжения в полулогарифмических координатах для различной температуры приведена на рис. 2. Из рисунка видно, что при напряжениях $V > 3kT/e$, ВАХ имеют прямолинейные участки, что свидетельствует об экспоненциальной зависимости

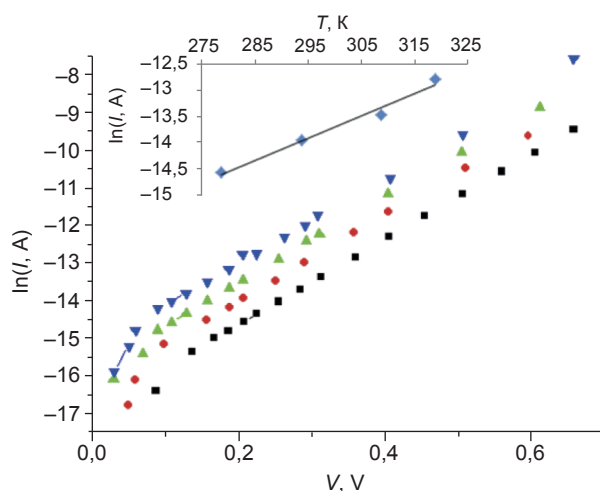


Рис. 2. Прямые ветви ВАХ гетероструктуры в полулогарифмическом масштабе ($3kT/e < V < 0,7$ эВ). T , К: 1 — 318, 2 — 308, 3 — 293, 4 — 278

тока от напряжения. В области напряжения $3kT/e < V < 0,7$ эВ наклон зависимости $\ln I = f(V)$ не зависит от температуры, поэтому исключается возможность анализа переноса тока на основании генерационно-рекомбинационных процессов в области пространственного

заряда [10]. Постоянный наклон зависимости $\ln I = f(V)$ при различных температурах свидетельствует о туннельном механизме переноса тока. Однако при малых напряжениях ширина переходной области еще толстая для туннелирования носителей. Хотя, из-за существования на границе раздела ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ достаточного количества дислокаций несоответствия можно считать, что основным механизмом переноса тока является туннельно-рекомбинационные процессы с участием поверхностных состояний. В этом случае зависимость тока от напряжения определяется следующим выражением [10]:

$$I = B_0 \exp\{-\alpha[\phi_k(T) - eV]\}, \quad (2)$$

где B_0 — величина, которая слабо зависит от температуры и напряжения, ϕ_k — высота потенциального барьера.

Перепишем выражение (2)

$$I = B_0 \exp[-\alpha\phi_k(T)] \exp(\alpha eV) = I_0 \exp(\alpha eV), \quad (3)$$

где $I_0 = B_0 \exp[-\alpha\phi_k(T)]$ — ток отсечки, который не зависит от напряжения. Как видно из выражения (3), наклон $\Delta \ln I / \Delta V$ начальных участков ВАХ (рис. 2) определяет величину α , которая равна $9,5 \text{ эВ}^{-1}$.

Подставив формулу (1) в выражение тока отсечки, получим

$$\begin{aligned} I_0 &= B_0 \exp\{-\alpha[\phi_k(0) - \beta_\phi T]\} = \\ &= B_0 \exp[-\alpha\phi_k(0)] \exp(\alpha\beta_\phi T) = I_c \exp(\alpha\beta_\phi T), \end{aligned}$$

где I_c — константа.

На вставке к рис. 2. приведена зависимость $\ln I_0 = f(T)$, из наклона которой можно определить значение коэффициента α :

$$\alpha = (\beta_\phi)^{-1} (\Delta \ln I_c / \Delta T) = 9,8 \text{ эВ}^{-1}. \quad (4)$$

Сравнительно близкие значения коэффициента α , определенные из различных зависимостей, подтверждают достоверность анализа начальных участков ВАХ структур $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ в рамках многоступенчатого туннельно-рекомбинационного механизма переноса тока с участием локальных состояний на границе раздела ГП.

В области напряжений $V > 0,8 \text{ В}$ зависимость $\ln I = f(V)$ описывается формулой Ньюмена для туннельного тока [11]:

$$I \sim \exp(AV) \exp(BT), \quad (5)$$

где A и B — константы, не зависящие от напряжения и температуры. Из рис. 3 видно, что наклон $\Delta \ln I / \Delta V$ начальных участков прямых ветвей ВАХ определяет коэффициент A (5), который принимает значение $A = 1,9 \text{ В}^{-1}$. Из наклона температурной зависимости туннельного тока определяли величину $B = 2,7 \cdot 10^{-2} \text{ К}^{-1}$.

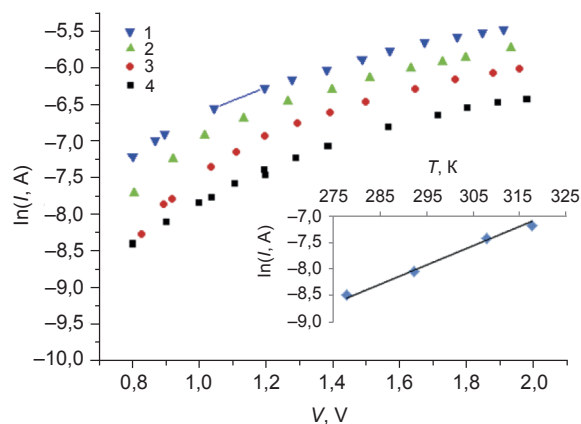


Рис. 3. Прямые ветви ВАХ ГП в полулогарифмическом масштабе ($V > 0,8 \text{ В}$). T , К: 1 — 318, 2 — 308, 3 — 293, 4 — 278. На вставке — температурная зависимость тока отсечки

Рассмотрим механизм токопереноса через ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ при обратном смещении. На рис. 4 приведены зависимости $\ln I_{rev} = f(\phi_k - eV)^{-1/2}$ для различных температур.

Величина туннельного тока резкого гетероперехода при обратном смещении выражается формулой [12]

$$I_{rev(t)} = a \exp[-b/(\phi_k - eV)^{1/2}], \quad (6)$$

где a и b — коэффициенты, не зависящие от напряжения. Как видно из рис. 4, зависимости $\ln I_{rev} = f(\phi_k - eV)^{-1/2}$ состоят из линейных участков с определенным наклоном. Следовательно, можно предположить, что механизмом токопереноса в ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ при обратном смещении ($3kT/e < |V| < 1,0 \text{ эВ}$) является туннелирование сквозь потенциальный барьер с участием глубокого энергетического уровня на металлургической границе ГП [10]. При более высоких обратных напряжениях наблюдается мягкий пробой.

Таким образом, исследованы электрические характеристики ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$, полученных сульфидизацией базовых

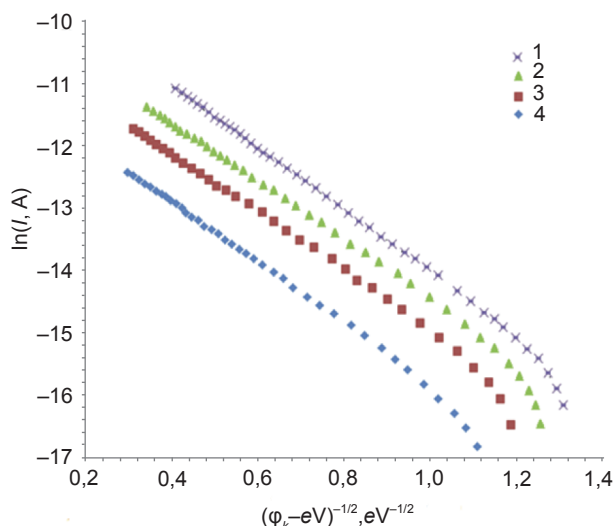


Рис. 4. Обратные ветви ВАХ ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ при T, K : 1 — 278 К, 2 — 293 К, 3 — 308 К, 4 — 318 К

металлических слоев. На основе анализа температурных зависимостей ВАХ ГП $p\text{-Cu}_2\text{ZnSnS}_4/n\text{-Si}$ установлено, что при малых прямых напряжениях ($3kT/e < V < 0,7$ эВ) основным механизмом токопереноса является ступенчатые туннельно-рекомбинационные процессы с участием дефектных состояний на границе раздела. При напряжениях $U > 0,8$ В доминирует туннельный механизм Ньюмена.

В случае обратного смещения ($3kT/e < |V| < 1,0$ эВ) основным механизмом переноса носителей заряда через ГП является туннелирование сквозь потенциальный барьер с участием глубокого энергетического уровня. При более высоких обратных напряжениях наблюдается мягкий пробой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Todorov T. K., Tang J., Bag S., Gunawan O., Gokmen T., Yu Zhu and Mitzi D. D. // *Adv. Energy Mater.* — 2013. — No. 3. — P. 34–38.
2. Jiang M., Li Y., Dhakal R., Thapalia P., Mastro M., Caldwell J. D., Kub F., Yan X. J. // *J. Photonics Energy.* — 2011. — Vol. 1. — P. 019501.
3. Wang W., Winkler M. T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T. K., Zhu Y., Mitzi D. B. // *In: Advanced Energy Materials.* — 2013. DOI: 10.1002/aenm. — P. 01465.
4. Opanasyuk A. S., Kurbatov D. I., Ivanchenko M. M., Protsenko I. Yu., Cheong H. // *Photon Energy.* — 2012. — Vol. 4, No. 1. — P. 01024 (3 pp).

5. Oleksyuk I. D., Dudchar I. V., Piskach L. V., Allys J. // *Compounds.* — 2004. — Vol. 368. — P. 135–143.
6. Юсупов А., Адамбаев К., Джумабаев Д. К., // *Материалы Межд. конференции «Фундаментальные и прикладные вопросы физики».* — Ташкент. — 2013. — С. 282–283.
7. Юсупов А., Адамбаев К., Тураев З. З. // *Гелиотехника.* — 2015. — № 3. — С. 52–55.
8. Юсупов А., Адамбаев К., Тураев З. З., Кутлимратов А. ДАН РУз. — 2016. — № 1. — С. 34–37.
9. Миллис А., Фойхт Д. — М.: «Мир», 1970. — 285 с.
10. Шарма Б. Л., Пурохит Р. К. — М.: «Сов. радио», 1979. — 224 с.
11. Мостовой А. И., Брусь В. В., Марьянчук П. Д. // *ФТП.* — 2014. — Т. 48, № 9. — С. 1205–1208.
12. Razykov T. M., Ferekideg C. S., Morel D., Stefanakos E., Ullal H. S., Upadhyaya H. M. // *Solar Energy.* — 2011. — Vol. 85. — 1580 p.

LITERATURA

1. Todorov T. K., Tang J., Bag S., Gunawan O., Gokmen T., Yu Zhu and Mitzi D. D. // *Adv. Energy Mater.* — 2013. — No. 3. — P. 34–38.
2. Jiang M., Li Y., Dhakal R., Thapalia P., Mastro M., Caldwell J. D., Kub F., Yan X. J. // *J. Photonics Energy.* — 2011. — Vol. 1. — P. 019501.
3. Wang W., Winkler M. T., Gunawan O., Gokmen T., Todorov T. K., Zhu Y., Mitzi D. B. // *In: Advanced Energy Materials.* — 2013. DOI: 10.1002/aenm. — P. 01465.
4. Opanasyuk A. S., Kurbatov D. I., Ivanchenko M. M., Protsenko I. Yu., Cheong H. // *Photon Energy.* — 2012. — Vol. 4, No. 1. — P. 01024 (3 pp).
5. Oleksyuk I. D., Dudchar I. V., Piskach L. V., Allys J. // *Compounds.* — 2004. — Vol. 368. — P. 135–143.
6. Yusupov A., Adambaev K., Dzhumabaev D. K. // *Materialy Mezhd. konferencii «Fundamental'nye i prikladnye voprosy fiziki».* — Tashkent. — 2013. — P. 282–283.
7. Yusupov A., Adambaev K., Turaev Z. Z. // *Geliotekhnika.* — 2015. — No. 3. — P. 52–55.
8. Yusupov A., Adambaev K., Turaev Z. Z., Kutlimratov A. DANRUz. — 2016. — No. 1. — P. 34–37.

9. Millns A., Fojht D. — М.: «Mir», 1970. — 285 p.
10. Sharma B. L., Purohit R. K. — М.: «Sov. radio», 1979. — 224 p.
11. Mostovoj A. I., Brus' V. V., Mar'yanchuk P. D. // FTP. — 2014. — Vol. 48, No. 9. — P. 1205–1208.
12. Razykov T. M., Ferekideg C. S., Morel D., Stefanakos E., Ullal H. S., Upadhyaya H. M. // Solar Energy. — 2011. — Vol. 85. — P. 1580.

СТВОРЕННЯ ГЕТЕРОСТРУКТУРИ *n*-InSe-ГРАФІТ

**З. Д. Ковалюк, І. Г. Ткачук, Р. Л. Поцілуйко, В. М. Катеринчук,
В. В. Нетяга, В. М. Камінський**

*Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України,
Чернівецьке відділення*

Надійшла до редакції 30.06.2016

В даній роботі представлено створення гетероструктури *n*-InSe-графіт на основі шаруватого кристала InSe за допомогою олівця марки 4 в. Було виміряно вольт-амперні та вольт-фарадні характеристики даної структури, досліджено спектр фоточутливості, та встановлено основні механізми струмопереносу.

Ключові слова: InSe, графіт, шаруватий кристал, гетероструктура.

СОЗДАНИЕ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ *n*-InSe-ГРАФИТ

**З. Д. Ковалюк, И. Г. Ткачук, Р. Л. Поцилуйко, В. Н. Катеринчук,
В. В. Нетяга, В. Н. Каминский**

В данной работе представлено создание гетероструктуры *n*-InSe-графит на основе слоистого кристалла InSe с помощью карандаша марки 4 в. Были измерены вольт-амперные и вольт-фарадные характеристики данной структуры, исследованы спектр фоточувствительности и установлены основные механизмы токопереноса.

Ключевые слова: InSe, графит, слоистый кристалл, гетероструктура.

THE CREATION OF HETEROSTRUCTURES *n*-InSe-GRAPHITE

**Z. D. Kovalyuk, I. G. Tkachuk, R. L. Potsiluiko, V. M. Katerynychuk,
V. V. Netyaga, V. M. Kaminsky**

This paper presents the creation of heterostructures *n*-InSe-graphite-based layered InSe crystal with a 4 B pencil mark. Were measured volt-ampere and volt-Farad characteristics of this structure, the spectrum of the photosensitivity, and the main mechanisms of current transfer.

Keywords: InSe, graphite, layered crystal heterostructure.

ВСТУП

В останні роки шаруваті кристали A^3B^6 все більше привертають увагу як перспективні матеріали для інтегральної фотоелектроніки. Зацікавлення дослідників даними матеріалами зумовлене можливостями застосування їх у нелінійній оптиці [10], в перетворювачах сонячної енергії [4], високочутливих оптичних датчиках ближнього інфрачервоного і видимого спектру [1]. До класу даних матеріалів належить також і моноселенід індію (*n*-InSe), що володіє цілою низкою цікавих фізичних властивостей та специфічною хімічною будовою. Сполука *n*-InSe характеризується значною анізотропією властивостей через її багат шарову структуру, де в межах шарів діють переважно ковалентні зв'язки між атомами, в той час як взаємодія між шарами є слабкою (ван-дер-ваальсовою). Кристали легко сколоті паралельно до шарів і, як результат, отримана поверхня є дзеркальною

і має низьку густину поверхневих станів. Відсутність вільних зв'язків на сколеній поверхні кристала InSe робить цю поверхню неактивною для адсорбції, що дозволяє застосовувати її в якості підкладок з метою виготовлення гетеропереходів. До шаруватих структур відноситься і графіт [7], тому перспективним є використання графіту, який цікавий своїми властивостями: низькою твердістю, низьким коефіцієнтом тертя, високою електропровідністю. Важливе промислове значення графіту має також його висока теплопровідність, вогнестійкість, хімічна твердість, гідрофобність, виключно висока жирність і пластичність, висока здатність утворювати тонкі плівки на твердих поверхнях (між шарами графіту діють слабкі ван-дер-ваальсівські зв'язки, які дозволяють наносити його однорідним тонким шаром).

В даній роботі представлений гетероперехід графіт-*n*-InSe. Графіт наносився на

кристал моноселеніду індію за допомогою олівця. Такий метод виготовлення гетеропереходів викликає значний інтерес з практичної точки зору [5], оскільки характеризується унікальною простотою та дешевизною в порівнянні з традиційними методами.

МЕТОДИКА

Для виготовлення гетеропереходів використовувався монокристалічний *n*-InSe, вирощений методом Бріджмена. Зі злитка кристала InSe вздовж площини спайності сколювалися плоскопаралельні пластини $5 \times 5 \times 2$, які мали досконалі дзеркальні поверхні. Сколювання проводилося на повітрі. Графітовий шар наносився на зразок за допомогою графітового олівця [8] марки 4 В. Дана марка олівця була вибрана за своїми складовими характеристиками (співвідношення графіту до глиняного компоненту рівне 4:1) та провідними властивостями. Контакт до графітового шару наносився за допомогою струмопровідної пасти.

Вольт-амперні характеристики (ВАХ) гетеропереходів досліджувалися при різних температурах на установці Schlumberger SI 1255 з комп'ютерним інтерфейсом. Використання системи УТРЕКС-РТР дало можливість отримати вольт-амперні характеристики при різних температурах. Спектри fotocутливості виготовлених гетеропереходів досліджувалися за допомогою монохроматора МДР-3 з роздільною здатністю 2,6 нм/мм. Всі спектри нормувалися відносно кількості падаючих фотонів. Топологію фрагментів поверхні зразків графіт-InSe досліджували методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) на обладнанні Nanoscope IIIa Dimension 3000 SPM (Digital Instruments), USA.

РЕЗУЛЬТАТИ І ОБГОВОРЕННЯ

Структурні дослідження одержаних гетеро-структур проводилися на рентгенівській установці ДРОН-3.0 в монохроматичному CuK_α -випромінюванні. Для обробки одержаних дифрактограм використовували програмне забезпечення LATTEK-КАРТА.

Наведеній на рис. 1 рентгенограмі зареєстровані відбивання 001 ($l = 3, 6, 9, 12, 18$) від монокристалічної поверхні гетеропереходу графіт-InSe. Наявність

гострих нерозмитих дифракційних максимумів підтверджує структурну досконалість одержаних гетеро-структур. Кристалічна структура гетеропереходу відповідає структурі вихідного γ -InSe, виміряні періоди ґратки $a = 4,0018$; $c = 24,970$ (Å). Збільшення періоду ґратки C гетеропереходу в порівнянні з $C = 24,9553$ (Å) для вихідного монокристалу обумовлено деформацією решітки внаслідок дифузії атомів вуглецю в γ -InSe.

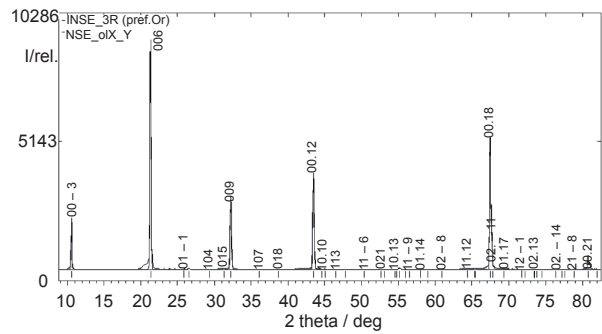


Рис. 1. Рентгенограма відбивань від монокристалічної поверхні гетеропереходу графіт-InSe

На рис. 2 приведені тривимірні АСМ-зображення фрагментів поверхні зразків InSe в площині сколу кристалів або, іншими словами, у ван-дер-ваальсовій площині, на якій нанесений шар графіту. Графіт наносився шляхом пластичної його деформації при контакті з InSe. М'якість графіту дозволила отримувати його тонкі шари, які завдяки ван-дер-ваальсовій взаємодії з підкладкою добре утримуються поверхнею InSe. З цього рисунка видно, що розміщення атомів графіту не є рівномірним і суцільним. Структура шару графіту є пористою, а його скупчення подібні до кілець у вигляді шестикутників. Оскільки розмір зображення складає 1×1 мкм², то приблизний діаметр кілець графіту становить 70–80 нм. Взаємне розміщення наночастинок графіту не має впорядкованого характеру, а шестикутні кільця проглядаються лише на окремих ділянках. Це викликано, насамперед методикою його нанесення, при якій зберігається як структура графіту, так і вплив на неї пластичної деформації.

Розміри нанооб'єктів в нормальній площині можна проаналізувати з рис. 2а, де зображено довільний переріз поверхні зразка (рис. 2б). Видно, що найбільша висота нанотворень графіту досягає — 4 нм, а атеральні

розміри — 17–20 нм. Чим викликані провали в розмірах є загадкою, тому що їх періодичність, або повторюваність є високою.

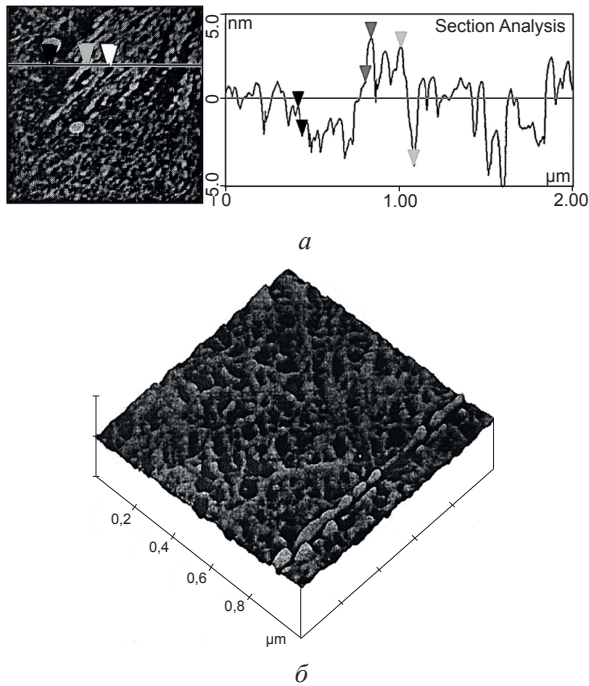


Рис. 2. *a* — АСМ-зображення фрагмента поверхні зразка, графіт-InSe, *b* — профілограма довільно обраного нормального перерізу

Отримані дані АСМ-зображення поверхні графіту на підкладках з InSe є важливими з точки зору взаємодії світла з гетеропереходами графіт-InSe. Це пов'язано з тим, що пориста поверхня графіту нанорозмірної величини є сильно розсіюючою, а тому в анізотропному селеніді індію поглинання світла може відбуватися також анізотропно. Звідси випливає, що фотовідгук гетеропереходів може мати спектральні особливості.

На рис. 3 зображені темнова та світлова вольтамперні характеристики, виміряні при кімнатній температурі. З даної характеристики добре видно діодний характер цих ВАХ.

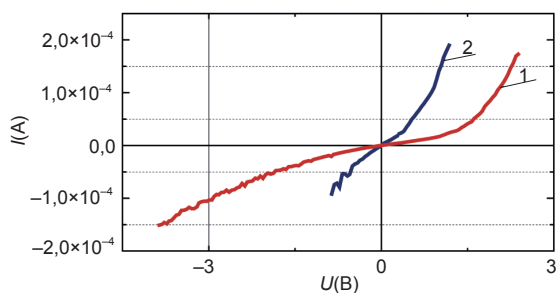


Рис. 3. Темнова (1) і світлова (2) ВАХ гетероструктури n-InSe-графіт

На рис. 4 зображено прямі гілки вольт-амперних характеристик гетеропереходу у напівлогарифмічних координатах при різних температурах. В області прямих зміщень $V > 3kT/e$ спостерігаються прямолінійні ділянки, що свідчать про експоненційну залежність струму від напруги.

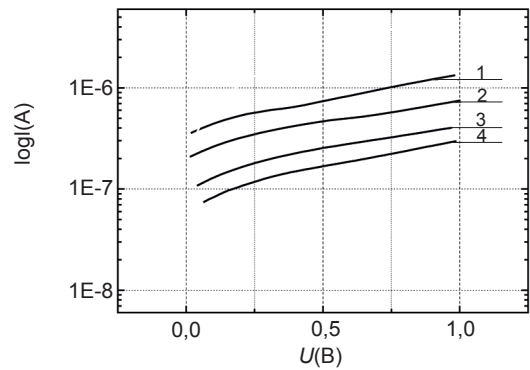


Рис. 4. Прямі гілки ВАХ гетеропереходу у напівлогарифмічному масштабі: 1 — 295 °К, 2 — 275 °К, 3 — 258 °К, 4 — 251 °К

Постійний нахил залежностей $\Delta \ln(I) / \Delta U$ при різних температурах можна розглядати як свідчення тунельної природи механізму струмопереносу. Прямолінійні ділянки ВАХ з однаковими нахилами починаються при малих зміщеннях. Тому єдиним фізично обґрунтованим механізмом струмопереносу, враховуючи вище сказане, можна вважати багатоступінчатий тунельно-рекомбінаційний процес.

Спектральні залежності квантової ефективності фотоструму досліджуваних гетеропереходів показані на рис. 5. Смуга фоточутливості гетеропереходу визначається поглинанням світла лише у n-InSe. Роль графіту, як і металу в діодах Шоткі, зводиться лише до формування потенціального бар'єру.

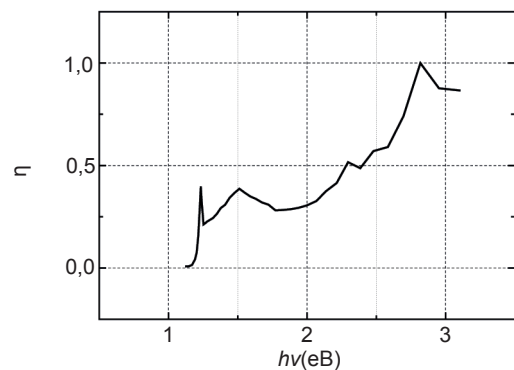


Рис. 5. Відносна квантова ефективність гетеропереходу n-InSe-графіт

Довгохвильовий край спектра різних гетеро-переходів в усіх випадках обумовлений поглинанням світла в *InSe*, ширина забороненої зони якого E_g при кімнатній температурі дорівнює 1,2 еВ. Дана спектральна залежність відповідає спектрам діодів Шоткі *Au-nInSe* і *Pb-nInSe*.

ВИСНОВОК

В даній роботі вперше показана можливість створення гетеропереходів графіт-*n-InSe*. Ця структура є фоточутливою і її фоточутливість знаходиться в спектральному діапазоні 1,2–3,0(еВ). Встановлені механізми струмопереходження через структуру. Перевага даного роду гетеропереходів в дешевизні та простоті їх створення. Дана структура проявляє діодний характер, є фоточутливою, а її спектральна залежність відповідає спектральним характеристикам гетероструктур метал-*n-InSe*. Тому це викликає великий інтерес до створення даних структур і вивчення процесів, які в них відбуваються.

ЛІТЕРАТУРА

1. Pierson H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. — New Jersey: Noyes Publications, 1993.
2. Kurra N., Kularni G. U. Pencil-on-paper: electronic devices // Lab on a Chip. — 2013. — Vol. 13. — P. 2866–2873.
3. Wang Y., Zhou H. To draw an air electrode of a Li-air battery by pencil // Energy Environ. Sci. — 2011. — Vol. 4. — P. 1704–1707.
4. Zheng G., Hu L., Wu H., Xie X., Cui Y. Paper supercapacitors by a solvent-free drawing methods // Energy Environ. Sci. — 2011. — Vol. 4. — P. 3368–3373.
5. Hasan K., Nur O., Willander M. Screen printed ZnO ultraviolet photoconductive sensor on pencil drawn circuitry over paper // Appl. Phys. Lett. — 2012. — Vol. 100. — P. 211104.
6. Kurra N., Dutta D., Kularni G. U. Field effect transistors and RC filters from pencil-trace on paper // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 15. — P. 8367–8372.
7. Kang T. -K., Tunable piezoresistive sensor based on pencil-on-paper // Appl. Phys. Lett. — 2014. — Vol. 104. — P. 073117.

8. Lin Ch. -W., Zhao Z., Kim J., Huang J. Pencil drawn strain gauges and chemiresistors on paper // Scientific Reports. — 2014. — Vol. 4. — P. 3812–3818.
9. Geim A. U., Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures // Nature. — 2013. — Vol. 499. — 419 p.
10. Ковалюк З. Д. Слоистые полупроводники. / В кн.: Физические основы полупроводникового материаловедения. — Киев.: «Наукова думка», 1982. — С. 14–18.

LITERATURA

1. Pierson H. O. Handbook of carbon, graphite, diamond and fullerenes. — New Jersey: Noyes Publications, 1993.
2. Kurra N., Kularni G. U. Pencil-on-paper: electronic devices // Lab on a Chip. — 2013. — Vol. 13. — P. 2866–2873.
3. Wang Y., Zhou H. To draw an air electrode of a Li-air battery by pencil // Energy Environ. Sci. — 2011. — Vol. 4. — P. 1704–1707.
4. Zheng G., Hu L., Wu H., Xie X., Cui Y. Paper supercapacitors by a solvent-free drawing methods // Energy Environ. Sci. — 2011. — Vol. 4. — P. 3368–3373.
5. Hasan K., Nur O., Willander M. Screen printed ZnO ultraviolet photoconductive sensor on pencil drawn circuitry over paper // Appl. Phys. Lett. — 2012. — Vol. 100. — P. 211104.
6. Kurra N., Dutta D., Kularni G. U. Field effect transistors and RC filters from pencil-trace on paper // Phys. Chem. Chem. Phys. — 2013. — Vol. 15. — P. 8367–8372.
7. Kang T. -K., Tunable piezoresistive sensor based on pencil-on-paper // Appl. Phys. Lett. — 2014. — Vol. 104. — P. 073117.
8. Lin Ch. -W., Zhao Z., Kim J., Huang J. Pencil drawn strain gauges and chemiresistors on paper // Scientific Reports. — 2014. — Vol. 4. — P. 3812–3818.
9. Geim A. U., Grigorieva I. V. Van der Waals heterostructures // Nature. — 2013. — Vol. 499. — 419 p.
10. Kovalyuk Z. D. Sloistye poluprovodniki. / V kn.: Fizicheskie osnovy poluprovodnikovogo materialovedeniya. — Kiev.: «Naukova dumka», 1982. — P. 14–18.

МОДЕЛЮВАННЯ ЧАСТОТНИХ ЗАЛЕЖНОСТЕЙ ЕЛЕКТРИЧНИХ ТА ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТЕРІВ

Е. А. Лисенков¹, В. В. Клепко²

¹*Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського,
Миколаїв, Україна,*

²*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,
Київ, Україна*

Надійшла до редакції 17.07.2016

Використовуючи метод імпедансної спектроскопії досліджено частотні залежності електричних та діелектричних характеристик систем на основі поліетерів та вуглецевих нанотрубок (ВНТ). Показано, що в області перколяційного переходу частотні залежності електричних та діелектричних характеристик можна описати у рамках теорії перколяції, використовуючи універсальні скейлінгові закони. Результати моделювання частотних залежностей електричних та діелектричних характеристик проаналізовано у рамках моделі міжкластерної поляризації та моделі аномальної дифузії. Встановлено, що модель міжкластерної поляризації краще підходить для опису перколяційної поведінки систем поліетер-ВНТ.

Ключові слова: перколяційна поведінка, полімерні наноккомпозити, електропровідність, діелектрична проникність, вуглецеві нанотрубки.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ЧАСТОТНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ ЭЛЕКТРИЧЕСКИХ И ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ СВОЙСТВ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭФИРОВ

Э. А. Лысенков, В. В. Клепко

Используя метод импедансной спектроскопии, исследованы частотные зависимости электрических и диэлектрических характеристик систем на основе полиэфира и углеродных нанотрубок (УНТ). Показано, что в области перколяционного перехода частотные зависимости электрических и диэлектрических характеристик можно описать в рамках теории перколяции, используя универсальные скейлинговые законы. Результаты моделирования частотных зависимостей электрических и диэлектрических характеристик проанализированы в рамках модели межкластерной поляризации и модели аномальной диффузии. Установлено, что модель межкластерной поляризации лучше подходит для описания перколяционного поведения систем полиэфир-УНТ.

Ключевые слова: перколяционное поведение, полимерные наноккомпозиты, электропроводимость, диэлектрическая проницаемость, углеродные нанотрубки.

MODELLING OF FREQUENCY DEPENDENCES OF ELECTRIC AND DIELECTRIC PROPERTIES OF THE SYSTEMS BASED ON POLYETHERS

E. A. Lysenkov, V. V. Klepko

Frequency dependences of electric and dielectric descriptions of the systems based on polyethers and carbon nanotubes (CNT) are investigated using the method of impedance spectroscopy. It is revealed that in area of percolation transition, frequency dependences of electric and dielectric descriptions can be described within the framework of the percolation theory, using universal scaling laws. The results of modelling of frequency dependences of electric and dielectric descriptions are analysed within the framework of the intercluster polarization model and the anomalous diffusion model. It is set that the percolation behavior of the polyether-CNT systems can be described within the framework intercluster polarization model.

Keywords: percolation behavior, polymer nanocomposites, electrical conductivity, dielectric constant, carbon nanotubes.

ВСТУП

Полімерні нанокомпозити, наповнені ВНТ, викликають підвищену увагу дослідників у зв'язку з перспективами їх застосування в різних областях техніки [1]. Дисперговані у непровідну полімерну матрицю ВНТ значно підвищують електропровідність таких нанокомпозитів. Електропровідність композиту значно залежить від вмісту нанотрубок, морфології провідної перколяційної сітки та числа контактів між ВНТ [2]. Інші фактори, такі як розмір, геометрична форма і твердість електропровідних нанопоповнювачів, їх розподіл, властивості полімерної матриці та методи приготування нанокомпозитів також впливають на електропровідність та процес перколяції [1, 2]. При деякому вмісті нанотрубок завдяки утворенню перколяційної сітки з ВНТ непровідна полімерна матриця починає проводити електричний струм.

Полімерні нанокомпозити, наповнені ВНТ, характеризуються унікальними діелектричними властивостями. Результати численних досліджень показують, що діелектричні властивості нанокомпозитів залежать від діелектричних характеристик полімерної матриці, методу приготування матеріалів, міжфазної взаємодії між наповнювачем та полімером, розміру та форми наповнювачів [3]. Ванг та Данг досліджували залежність діелектричних властивостей від частоти та різного вмісту наповнювача для нанокомпозитів на основі полівініліденфториду та необроблених ВНТ [4]. Встановлено, що в області низьких частот діелектрична проникність матеріалу, який містить 1,6 об. % ВНТ, суттєво зростає, у той час як діелектричні втрати значно зростають при наповненнях більших від 1,6 %. При цьому діелектричні втрати не залежали від частоти, а їх значення не перевищувало 0,4. Таку поведінку діелектричних характеристик автори зв'язують із перколяційним переходом та утворенням нескінченного кластера із ВНТ. Низьке значення порогу перколяції для систем ПВДФ–ВНТ пояснюється великим аспектним відношенням ВНТ. Тіварі та ін. вивчали діелектричні характеристики композитів на основі політіофену та ВНТ [5]. Присутність у системі ВНТ збільшує діелектричну проникність матеріалу у всьому температурному та частотному діапазонах.

Автори встановили, що важливу роль для збільшення діелектричних властивостей відіграють міжфазна поляризація на нанорозмірі ВНТ.

Отже, аналіз електропровідності при змінному струмі та діелектричної проникності використовується для отримання більш детальної інформації про мікроскопічну структуру досліджуваних систем через макроскопічні фізичні характеристики. Тому метою даної роботи було дослідження частотних залежностей електричних та діелектричних характеристик модельних полімерних нанокомпозитів на основі поліетерів, наповнених ВНТ, а також встановлення механізмів переносу заряду за допомогою моделювання цих залежностей.

ТЕОРЕТИЧНА ЧАСТИНА

Згідно з теорією перколяції [6, 7], поблизу порогу перколяції p_c існує характеристична кореляційна довжина ξ , яка пропорційна $|p - p_c|^{-\nu}$. Ця кореляційна довжина, яка може відхиляється від переходу діелектрик-провідник у обидві сторони, пов'язана із багатьма властивостями композиту: наприклад, ймовірністю частинці наповнювача належати перколяційному кластеру $P(p)$, яка пропорційна $\xi^{-\beta}$ або $|p - p_c|^\beta$, за умови, що $p > p_c$.

Скейлінговий підхід передбачає, що властивості фізичних величин таких як, наприклад, електрична провідність постійного струму $\sigma(\omega = 0, p > p_c)$ та діелектрична проникність $\epsilon(\omega = 0, p < p_c)$ перколяційної системи, повинні показувати степеневу залежність від кореляційної довжини ξ . Після досягнення системою порогу перколяції ($p > p_c$), $\sigma(0, p)$ пропорційна величині $\xi^{-\frac{t}{\nu}}$ або $|p - p_c|^t$. В області концентрацій наповнювача до досягнення системою порогу перколяції ($p < p_c$), $\epsilon(0, p)$ пропорційна величині $\xi^{\frac{s}{\nu}}$ або $|p - p_c|^{-s}$.

Ці степеневі закони є універсальними, тобто, критичні індекси, які є показниками степенів у цих законах, залежать, перш за все, від розмірності перколяційних систем, і не залежать від особливостей геометричних структур або взаємодій між ними.

Поблизу порогу перколяції ($p \approx p_c$) частотну залежність електропровідності при змінному струмі, $\sigma_{AC}(\omega, p_c)$ та діелектричної проникності $\varepsilon(\omega, p_c)$ можна описати, використовуючи наступні степеневі закони [7, 8]:

$$\sigma_{AC}(\omega, p_c) \sim \omega^x, \quad (1)$$

$$\varepsilon(\omega, p_c) \sim \omega^y. \quad (2)$$

Критичні індекси x та y задовольняють співвідношення:

$$x + y = 1. \quad (3)$$

Частотні залежності електропровідності при змінному струмі та діелектричної проникності досліджуваних систем можна описати у рамках однієї з двох існуючих моделей [9]: моделі міжкластерної поляризації [10, 11] та моделі аномальної дифузії всередині кластерів [7]. Ці дві моделі пояснюються положеннями теорії перколяції.

У рамках моделі міжкластерної поляризації електропровідність нанонаповнених систем можна описати у рамках еквівалентної схеми $R-C$ (резистор-конденсатор). Для системи полімер-наповнювач резисторами є електропровідні кластери із ВНТ, а конденсаторами — проміжки між цими кластерами. Як відомо, ВНТ, які мають велику анізотропію форми, можуть контактувати між собою та утворювати тривимірну перколяційну сітку у всьому об'ємі матеріалу. При концентраціях, набагато більших за поріг перколяції ($p \gg p_c$), загальна електропровідність системи, переважно визначається вкладом ВНТ (резисторного елемента) завдяки утворенню прямих контактів. У цьому випадку вклад ємнісного елемента, який визначається проміжками між кластерами, незначний. З іншого боку, при концентраціях ВНТ поблизу порога перколяції ($p \approx p_c$), утворюється незначна кількість прямих контактів, тому вклад міжкластерні ємності дуже великий.

Розглядаючи лише міжкластерні поляризаційні ефекти, можна визначити критичні індекси x та y через отримані експериментально критичні індекси електропровідності, використовуючи наступні співвідношення:

$$x = \frac{t}{t+s}, \quad (4)$$

$$y = \frac{s}{t+s}. \quad (5)$$

Окрім міжкластерних поляризаційних ефектів, в системах, наповнених електропровідним наповнювачем, існують ефекти, пов'язані з аномальною дифузією всередині перколяційних кластерів [7]. У моделі аномальної дифузії транспортні властивості перколяційної структури представляються як проблема «випадкових блукань» або броунівського руху у перколяційному кластері. Основною причиною аномальної дифузії є фрактальна природа нескінченного перколяційного кластера. У фрактальному середовищі дифузійний процес відбувається з іншою швидкістю ніж у нефрактальному, тому дифузія називається аномальною. В основі моделі аномальної дифузії лежить припущення про те, що в масштабі розмірів, які лежать в межах між періодом кристалічної ґратки та перколяційною кореляційною довжиною ξ , провідні кластери являють собою собіподібні фрактали. Для систем з високою електропровідністю ($p \gg p_c$) електрони можуть вільно проходити через утворені нескінченні кластери. Однак, у системах, у яких вміст наповнювача близький до порогу перколяції ($p \rightarrow p_c$), утворюється невелика кількість провідних шляхів з перколяційних кластерів, тому рух електронів у обмежених кластерах має вирішальну роль. При деякій частоті ω електрони проходять відстань r_ω . Відповідно до моделі аномальної дифузії, якщо $r_\omega < \xi$, то, очевидно, що електропровідність зростатиме при збільшенні частоти. Зі зменшенням наповнювача в системі кількість провідних шляхів з перколяційних кластерів зменшується, а носії зарядів починають рухатися вздовж них більше часу, тому аномальна дифузія починається при нижчих частотах. За умови, що $p < p_c$, нескінченний кластер не утворюється, носії зарядів рухаються тільки в обмежених кластерах, тому провідність при постійному струмі не залежить від частоти.

Відповідно до моделі аномальної дифузії для визначення критичних індексів x та y можна скористатися співвідношеннями: [7]:

$$x = \frac{t}{v(2+\theta)}, \quad (6)$$

$$y = \frac{2\nu - \beta}{\nu(2 + \theta)}, \quad (7)$$

де ν та θ — критичні індекси, які залежать в основному від розмірності перколяційної системи.

Оскільки $s = 2\nu - \beta$ [7], рівн. (7) можна переписати з урахуванням критичного індексу електропровідності:

$$y = \frac{s}{\nu(2 + \theta)}. \quad (8)$$

Індекси, які визначаються рівняннями (4)–(5) та (6)–(8), мають задовольняти головне скейлінгове співвідношення (3).

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліетерів одного гомологічного ряду та вуглецевих нанотрубок. Для приготування зразків в якості полімерних матриць використовували наступні поліетери.

Поліетиленгліколь (ПЕГ 400), $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$ ($n \approx 9$) молекулярної маси $M_w = 400$, виробництва компанії Aldrich. При $T = 298$ К ПЕГ-400 є рідиною з густиною $\rho = 1225$ кг/м³ та в'язкістю $\eta \approx 120$ мПа·с.

Поліетиленоксид (ПЕГ 10000), $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$ ($n \approx 225$) молекулярної маси $M_w = 10000$, виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. При $T = 298$ К ПЕГ-10000 є твердою речовиною з густиною $\rho = 1070$ кг/м³. Температура плавлення $T_{\text{пл}} \approx 335\text{--}338$ К.

Поліпропіленгліколь (ППГ 400), $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O}]_n\text{H}$ ($n \approx 9$) молекулярної маси $M_w = 400$, виробництва компанії Aldrich. При $T = 298$ К ППГ-400 є рідиною з густиною $\rho = 1010$ кг/м³ та в'язкістю $\eta \approx 100$ мПа·с.

Політетраметиленгліколь (ПТМГ 1000), $\text{HO}[-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}]_n\text{H}$ ($n \approx 14$) молекулярної маси $M_w = 1000$, виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. При $T = 298$ К ПТМГ-1000 є твердою речовиною з густиною $\rho = 974$ кг/м³. Температура плавлення $T_{\text{пл}} \approx 298\text{--}306$ К.

Перед використанням поліетери зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом чотирьох годин при 353–373 К при залишковому тиску 300 Па.

Багатошарові ВНТ виробництва ВАТ «Спецмаш» (Україна) виготовлені з етилену методом хімічного осадження парів (CVD), використовуючи FeAlMo каталізатор. Вміст мінеральних домішок складав не більше 0,1 %. Пітома поверхня — 190 м²/г, зовнішній діаметр — 20 нм, довжина (5–10) мкм, аспектно відношення $L/d \approx 250\text{--}500$. Густина ВНТ дорівнює густині чистого графіту і становить $\rho = 2045$ кг/м³.

Наноккомпозити готували методом ультразвукового змішування у рідкому стані (для ПЕГ-10000 у розплаві при температурі 80 °С) за допомогою ультразвукового диспергатора УЗД 22/44. Диспергація тривала безперервно протягом 3 хв на частоті 22 кГц, потужність ультразвуку становила 400 Вт. Вміст ВНТ варіювали у межах (0,1–1) мас. % (далі %).

Дослідження електричних властивостей проводили використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу в залежності від частоти. Із залежностей комплексного імпедансу були визначені частотні залежності електропровідності та діелектричної проникності, використовуючи методику, описану в [12]. Виміри проводили при кімнатній температурі у частотному діапазоні 1–2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За допомогою методу діелектричної релаксаційної спектроскопії проведено дослідження діелектричних та електричних властивостей наноккомпозитів на основі поліетерів та ВНТ. Частотні залежності діелектричної проникності ϵ для наноккомпозитів на основі ППГ-400 приведені на рис. 1.

Аналіз представлених на рис. 1а. залежностей $\epsilon(f)$ показує, що високі значення ϵ при частотах <100 Гц пов'язані з ефектом блокування електродів, викликаним поляризацією об'ємного заряду [13]. При частоті 10 Гц діелектрична проникність систем, наповнених ВНТ, становить $\sim 10^5$. Зазвичай такі значення не відповідають класичній поведінці ком-плексної діелектричної проникності, а скоріш за все є наслідком різкого

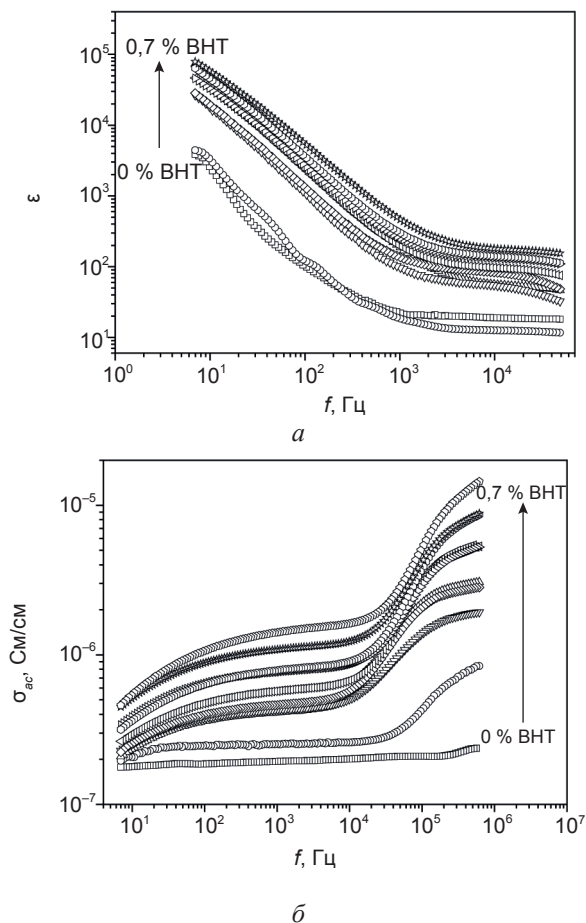


Рис. 1. Частотні залежності діелектричної постійної (а) та електропровідності (б) для нанокompозитних систем на основі ППГ-400 при кімнатній температурі

збільшення концентрації «вільних» зарядів на межі розподілу полімер-ВНТ. У полімерній матриці, макромолекули якої є дуже рухливими (аморфна матриця ППГ), при частотах, менших за 1 кГц, заряди на межі розподілу полімер-ВНТ концентруються раніше ніж зміниться полярність електричного поля, що і призводить до великих значень ϵ . З підвищенням частоти не вистачає часу для концентрації зарядів на межі розподілу з ППГ, а вистачає тільки на концентрування зарядів на границях провідних мікрофаз та на кінцях провідних шляхів. Це явище призводить до так званої «релаксації провідності» і фактично відображає розподіл часів релаксації провідності [14, 15].

Електрична провідність $\sigma(f)$ як функція частоти для систем на основі ППГ з різною концентрацією ВНТ приведена на рис. 1б. Для концентрацій ВНТ, значно менших від порогу перколяції, графік функції $\sigma(f)$ є прямою лінією з нахилом близьким до 1, що є характеристикою ізолюючих матеріалів. Проте,

для концентрацій нанотрубок, близьких до порогу перколяції ($p \approx p_c$), графік функції $\sigma(f)$ проявляє характерну поведінку, яку можна із високою ступінню точності описати законом типу [16]:

$$\sigma(f) = \sigma_{AC} + \sigma_{DC} = \sigma_{DC} + Af^m, \quad (9)$$

де σ_{DC} — електропровідність постійного струму, яка не залежить від частоти, m — показник степеня, $0 < m < 1$. Цей закон визначає критичну частоту f_c , вище за яку $\sigma(f) = \sigma_{AC} \propto f^m$.

Використовуючи підхід, запропонований у [17], для визначення критичного індексу x залежності $\sigma(f)$ побудуємо у приведених координатах σ_{AC}/σ_{DC} від f/f_c . Для визначення критичного індексу y залежності $\epsilon(f)$ аналогічним чином побудуємо у приведених координатах ϵ/ϵ_0 від f/f_c , де ϵ_0 — значення діелектричної проникності за умови, що ϵ не залежить від частоти. Результати побудови експериментальних даних з рис. 1 у приведених вище координатах показані на рис. 2.

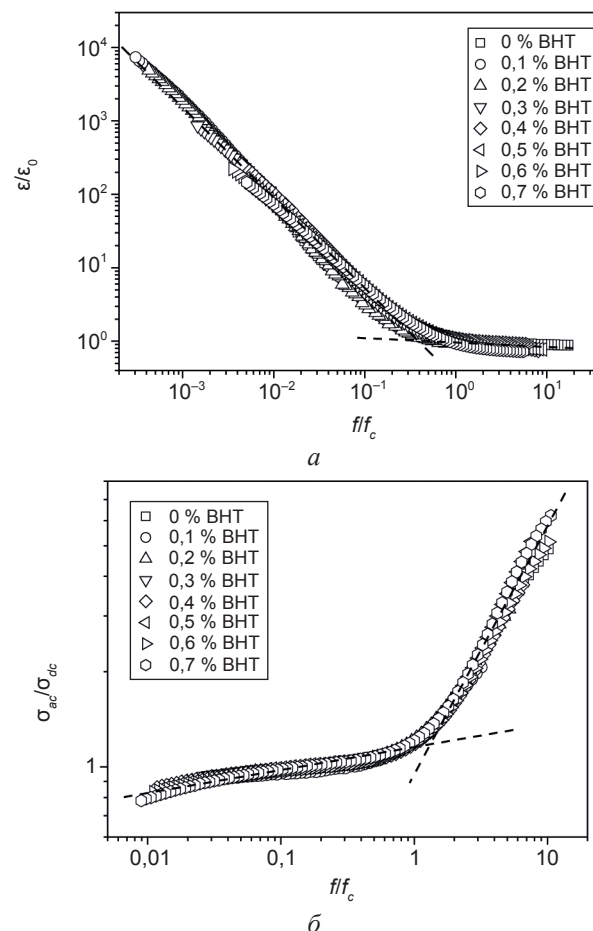


Рис. 2. Залежності діелектричної постійної (а) та електропровідності (б) від частоти у приведених координатах для нанокompозитних систем на основі ППГ-400

З рис. 2. видно, що всі залежності $\epsilon(f)$ та $\sigma(f)$, які відповідали різним концентраціям ВНТ (близьким до p_c), накладаються на одну криву. Із цих кривих можна вирахувати нахили лінійних ділянок для визначення критичних індексів x та y з рівн. (1) та (2).

Відповідно до методики, описаної вище, визначали критичні індекси x та y для систем на основі інших досліджуваних поліетерів: ПЕГ-400, ПЕГ-10000 та ПТМГ-1000. Значення визначених із експериментальних даних індексів x та y приведені у табл. 1. З табл. 1 видно, що значення критичного індексу y для деяких досліджуваних систем є завищеним, що призводить до не виконання універсального скейлінгового співвідношення (3). Такі завищені значення y виникають завдяки високій (y порівнянні з іншими класичними полімерними матеріалами) власній електропровідності поліетерної матриці. Висока електропровідність приводить до виникнення явища «релаксації провідності», яке проявляється у високих значеннях діелектричної проникності при низьких частотах (рис. 1а). Саме нахил цієї низькочастотної ділянки і визначає критичний індекс y , а явище «релаксації провідності» маскує дійсні значення ϵ . Тому значення y є не завжди коректними для систем із високою власною провідністю.

Для аналізу даних у рамках моделі міжкластерної поляризації у рівн. (4) та (5) підставили значення t та s , отримані з експериментальних залежностей $\sigma(p)$ та $\epsilon(p)$. Розраховані значення x та y для даної моделі приведені у табл. 1.

Для аналізу даних у рамках моделі аномальної дифузії у рівн. (6) та (8) підставили значення t та s , отримані з експериментальних залежностей $\sigma(p)$ та $\epsilon(p)$, та відомі

з літератури значення для ν та θ , які були розраховані в роботі [7] (для тривимірної системи $d = 3$, $\theta = 1,5$ та $\nu = 0,88$). Отримані значення x та y для даної моделі приведені у табл. 1.

У результаті аналізу даних табл. 1 можна зробити висновок, що отримані з експериментальних даних значення критичних індексів x та y значно ближчі до значень, розрахованих у рамках моделі міжкластерної поляризації, ніж до значень, отриманих у рамках моделі аномальної дифузії. Значна відмінність між критичними індексами, отриманими з експериментальних даних та розрахованими відповідно моделі аномальної дифузії, пояснюється тим фактом, що дана модель не враховує тунельних переходів між розділеними між собою кластерами ВНТ та інші транспортні ефекти, такі як захоплення та перескок зарядів між кластерами [18, 19].

ВИСНОВКИ

У результаті проведеної роботи досліджено частотні залежності електричних та діелектричних характеристик систем на основі поліетерів та ВНТ. Встановлено, що при низьких частотах для нанонаповнених систем на основі поліетерів спостерігаються ефекти блокування електродів, що приводить до маскування діелектричних характеристик. Також для досліджуваних систем має місце явище релаксації провідності, яка виникає через високу власну електропровідність полімерних матриць. Показано, що частотні залежності електричних та діелектричних характеристик в околі перколяційного переходу можна описати за допомогою універсальних скейлінгових законів. У результаті моделювання були визначені критичні індекси

Таблиця 1

Значення критичних індексів x та y для різних методів визначення

Назва системи	Експериментальні значення		Модель міжкластерної поляризації		Модель аномальної дифузії	
	x	y	x	y	x	y
ПЕГ-400 – ВНТ	0,83	0,90	0,63	0,37	0,38	0,62
ПЕГ-10000 – ВНТ	0,72	0,76	0,86	0,14	0,61	0,39
ППГ-400 – ВНТ	0,69	1,06	0,72	0,28	0,37	0,63
ПТМГ-1000 – ВНТ	0,65	0,42	0,71	0,29	0,47	0,53

електропровідності та діелектричної проникності при змінному струмі. Розраховані критичні індекси проаналізували у рамках моделі міжкластерної поляризації та моделі аномальної дифузії. Встановлено, що модель міжкластерної поляризації краще підходить для опису перколяційної поведінки систем поліетер-ВНТ. Це свідчить про значний вплив поверхневих (міжфазних) шарів на процеси переносу заряду та загальну електропровідність систем на основі поліетерів та ВНТ.

ЛІТЕРАТУРА

1. Елецкий А. В., Книжник А. А., Потапкин Б. В., Кенни Х. М. Электрические характеристики полимерных композитов, содержащих углеродные нанотрубки // УФН. — 2015. — Т. 185, № 3. — С. 225–270.
2. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Composites Science and Technology. — 2009. — Vol. 69. — P. 1486–1498.
3. Dang Z. M., Zhang Y. H., Tjong S. C. Dependence of dielectric behavior on the physical property of fillers in the polymer-matrix composites // Synth. Met. — 2004. — Vol. 146. — P. 79–84.
4. Wang L., Dang Z. -M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold // Appl. Phys. Lett. — 2005. — Vol. 87. — P. 042903-1–042903-3.
5. Tiwari D. C., Sen V., Sharma R. Temperature dependent studies of electric and dielectric properties of polythiophene based nano composite // Indian Journal of Pure & Applied Physics. — 2012. — Vol. 50. — P. 49–56.
6. Stauffer D, Aharony A. Introduction to percolation theory. — London: Taylor and Francis, 1994. — 318 p.
7. Gefen Y., Aharony A., Alexander S. Anomalous diffusion on percolating clusters // Phys. Rev. Lett. — 1983. — Vol. 50, No. 1. — P. 77–80.
8. Bergman D. J., Imry Y. Critical Behavior of the Complex Dielectric Constant near the Percolation Threshold of a Heterogeneous Material // Phys. Rev. Lett. — 1977. — Vol. 39. — P. 1222–1225.
9. Song Y., Noh T. W., Lee S. I., Gaines J. R. Experimental study of the three-dimensional AC conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the

- percolation threshold // Phys. Rev. B. — 1986. — Vol. 33, No. 2. — P. 904–908.
10. Webman I., Jortner J., Cohen M. H. Critical exponents for percolation conductivity in resistor networks // Phys. Rev. B. — 1977. — Vol. 16, No. 6. — P. 2593–2596.
 11. Wilkinson D., Langer J. S., Sen P. N. Enhancement of the dielectric constant near a percolation threshold // Phys. Rev. B. — 1983. — 28, 2. — P. 1081–1087.
 12. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate) / water hydrogels // J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics. — 1995. — Vol. 33. — P. 1737–1750.
 13. Wintersgill M. C., Fontanella J. J. Polymer Electrolyte Reviews. — London, New York: Elsevier, 1989. — 243 p.
 14. Macedo P. B., Moynihan C. T., Bose R. The role of ionic diffusion in polarisation in vitreous ionic conductors // Phys. Chem. Glasses. — 1972. — Vol. 171, No. 13. — P. 172–180.
 15. Dyre J. C. Some remarks on ac conduction in disordered solids // J. Non-Cryst. Solids. — 1991. — Vol. 135, No. 2–3. — P. 219–226.
 16. Jonscher A. K. The «universal» dielectric response // Nature. — 1977. — Vol. 267. — P. 673–679.
 17. Chakrabarty R. K., Bardhan K. K., Basu A. Measurement of AC conductance, and minima in loss tangent, of random conductor-insulator mixtures // J. Phys.: Condens. Matter. — 1993. — Vol. 5. — P. 2377–2388.
 18. Wu J., Mc Lachlan D. S. Scaling behaviour of the complex conductivity of graphite-boron nitride systems // Phys. Rev. B. — 1998. — Vol. 58, No. 22. — P. 14880–14887.
 19. Achour M. E., Brosseau C., Carmona F. Dielectric relaxation in carbon black-epoxy composite materials // J. Appl. Phys. — 2008. — Vol. 103, No. 9. — P. 094103(1–10).

LITERATURA

1. Eleckij A. V., Knizhnik A. A., Potapkin B. V., Kenni H. M. Elektricheskie harakteristiki polimernih kompozitov, soderzhaschih uglerodnye nanotrubki // UFN. — 2015. — Vol. 185, No. 3. — P. 225–270.
2. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Composites

- Science and Technology. — 2009. — Vol. 69. — P. 1486–1498.
3. Dang Z. M., Zhang Y. H., Tjong S. C. Dependence of dielectric behavior on the physical property of fillers in the polymer-matrix composites // *Synth. Met.* — 2004. — Vol. 146. — P. 79–84.
 4. Wang L., Dang Z. -M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold // *Appl. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 87. — P. 042903-1–042903-3.
 5. Tiwari D. C., Sen V., Sharma R. Temperature dependent studies of electric and dielectric properties of polythiophene based nano composite // *Indian Journal of Pure & Applied Physics.* — 2012. — Vol. 50. — P. 49–56.
 6. Stauffer D, Aharony A. Introduction to percolation theory. — London: Taylor and Francis, 1994. — 318 p.
 7. Gefen Y., Aharony A., Alexander S. Anomalous diffusion on percolating clusters // *Phys. Rev. Lett.* — 1983. — Vol. 50, No. 1. — P. 77–80.
 8. Bergman D. J., Imry Y. Critical Behavior of the Complex Dielectric Constant near the Percolation Threshold of a Heterogeneous Material // *Phys. Rev. Lett.* — 1977. — Vol. 39. — P. 1222–1225.
 9. Song Y., Noh T. W., Lee S. I., Gaines J. R. Experimental study of the three-dimensional AC conductivity and dielectric constant of a conductor-insulator composite near the percolation threshold // *Phys. Rev. B.* — 1986. — Vol. 33, No. 2. — P. 904–908.
 10. Webman I., Jortner J., Cohen M. H. Critical exponents for percolation conductivity in resistor networks // *Phys. Rev. B.* — 1977. — Vol. 16, No. 6. — P. 2593–2596.
 11. Wilkinson D., Langer J. S., Sen P. N. Enhancement of the dielectric constant near a percolation threshold // *Phys. Rev. B.* — 1983. — 28, 2. — P. 1081–1087.
 12. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly(hydroxyethyl acrylate) / water hydrogels // *J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics.* — 1995. — Vol. 33. — P. 1737–1750.
 13. Wintersgill M. C., Fontanella J. J. *Polymer Electrolyte Reviews.* — London, New York: Elsevier, 1989. — 243 p.
 14. Macedo P. B., Moynihan C. T., Bose R. The role of ionic diffusion in polarisation in vitreous ionic conductors // *Phys. Chem. Glasses.* — 1972. — Vol. 171, No. 13. — P. 172–180.
 15. Dyre J. C. Some remarks on ac conduction in disordered solids // *J. Non-Cryst. Solids.* — 1991. — Vol. 135, No. 2–3. — P. 219–226.
 16. Jonscher A. K. The «universal» dielectric response // *Nature.* — 1977. — Vol. 267. — P. 673–679.
 17. Chakrabarty R. K., Bardhan K. K., Basu A. Measurement of AC conductance, and minima in loss tangent, of random conductor-insulator mixtures // *J. Phys.: Condens. Matter.* — 1993. — Vol. 5. — P. 2377–2388.
 18. Wu J., Mc Lachlan D. S. Scaling behaviour of the complex conductivity of graphite-boron nitride systems // *Phys. Rev. B.* — 1998. — Vol. 58, No. 22. — P. 14880–14887.
 19. Achour M. E., Brosseau C., Carmona F. Dielectric relaxation in carbon black-epoxy composite materials // *J. Appl. Phys.* — 2008. — Vol. 103, No. 9. — P. 094103(1–10).

ВЛИЯНИЕ АТОМОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ НА ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ КРЕМНИЕВЫХ СОЛНЕЧНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Л. О. Олимов, Б. М. Абдурахманов, Ф. Л. Омонобоев,
А. Х. Юсупов, З. М. Сохибова

*Андижанский машиностроительный институт,
Узбекистан*

Поступила в редакцию 10.08.2016

В работе приведены результаты экспериментального изучения влияния щелочных металлов на фотоэлектрические свойства поликристаллических кремниевых солнечных элементов. Показано, что наличие атомов щелочных металлов на межзеренных границах приводит к росту радиационной стойкости солнечных элементов, обусловленной повышением плотности примесных состояний на поверхности зерен.

Ключевые слова: поликристаллический кремний, межзеренные границы, солнечные элементы, щелочных металлов, примесный фотовольтаический эффект.

ВПЛИВ АТОМІВ ЛУЖНИХ МЕТАЛІВ НА ФОТОЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОЛІКРИСТАЛІЧНИХ КРЕМНІЄВИХ СОЛЯЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ

Л. О. Олімов, Б. М. Абдурахманов, Ф. Л. Омонобоев,
А. Х. Юсупов, З. М. Сохібова

У роботі наведені результати експериментального вивчення впливу лужних металів на фотоелектричні властивості полікристалічних кремнієвих сонячних елементів. Показано, що наявність атомів лужних металів на межах між зернами призводить до зростання радіаційної стійкості сонячних елементів, зумовленої підвищенням щільності домішкових станів на поверхні зерен.

Ключові слова: полікристалічний кремній, межі між зернами, сонячні елементи, лужні метали, домішковий фотовольтаїчний ефект.

INFLUENCE ALKALI METAL ATOMS ON THE PHOTOELECTRIC PROPERTIES OF POLYCRYSTALLINE SILICON SOLAR CELLS

L. O. Olimov, B. M. Abdurakhmanov, F. L. Omonoboiev,
A. Kh. Iusupov, Z. M. Sokhibova

The paper presents the results of an experimental study of the effect of the alkali metal on the photoelectric properties of polycrystalline silicon solar cells. It is shown that the presence of alkali metal atoms at the grain boundaries leads to an increase in radiation resistance of the solar cell caused by the increased density of the impurity states at the grain surface.

Keywords: polycrystalline silicon, grain boundaries, solar cells, alkali metal impurity impurity photovoltaic effect.

В настоящее время влияние щелочных металлов (ЩМ) на электрические и оптические свойства поликристаллического кремния (ПК) можно считать достаточно хорошо изученным как с экспериментальной, так и теоретической точек зрения (см., например, [1–3] и ссылки, приведенные там). Надежно установлено, что пассивация дефектов и рекомбинационные центры приводят

к улучшению электрических и оптических свойств ПК. Также показано, что введение атомов ЩМ в объем монокристаллического кремния (МК) позволяет существенно повысить радиационную стойкость солнечных элементов (СЭ). Что же касается влияния атомов ЩМ на фотоэлектрические свойства ПК СЭ, то это до сих пор является нерешенной задачей. Хотя довольно хорошо

изучено влияние ЩМ на электрофизические свойства ПК [1–5]. Актуальной задачей является изучение влияния ЩМ, дополнительно вводимых в ПК СЭ, на их фотоэлектрические свойства, описанию результатов которого и посвящена данная работа.

В качестве исходных образцов выбраны ПК СЭ с *p-n* переходом, созданным диффузией фосфора на глубину ~0,8 мкм с обеспечением концентрации примеси на свободной поверхности $\leq 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Дополнительное легирование СЭ со стороны *p-n* перехода вели ионной имплантацией (ИИ) ЩМ с применением ускорителя без сепарации ионов, на котором ранее проводилась серия экспериментов по исследованию влияния атомов ЩМ на процессы переноса заряда в ПК [2, 3]. В ПК внедряли ионы ЩМ с энергией $E = 10\text{--}45 \text{ кэВ}$ и дозой $D = 10^{11}\text{--}10^{13} \text{ см}^{-2}$. Постимплантационная термообработка образцов проводилась в вакууме 10^{-6} Торр, в интервале температур 20–700 °С. Образцы для измерений нарезали из исходного ПК СЭ большой площади после ИИ на тестовые структуры размером $10 \times 10 \text{ мм}$, которые до и после различных термообработок подвергали комплексу исследований, состоящих из оценок электрофизических параметров четырехзондовым методом и методом Ван-дер-Пау с одновременной оценкой концентрации основных носителей тока. Также измерялись темновые и световые вольт-амперные и спектральные характеристики.

Известно, что после ИИ на облученной поверхности кремния образуются радиационные дефекты, которые резко ухудшают фотоэлектрические параметры СЭ [4]. Наши эксперименты показали, что после ИИ ЩМ и у ПК СЭ значительно уменьшились $I_{\text{кз}}$ и U_{xx} , а спектральный максимум фототока сместился в коротковолновую область. Например, для Li, Na и Cs указанный сдвиг произошел от $\lambda = 0,87\text{--}0,88 \text{ мкм}$ до $\lambda = 0,80\text{--}0,85 \text{ мкм}$. Для «залечивания» нарушенного слоя в МК СЭ после ИИ обычно применяется термоотжиг. Мы также проводили термоотжиг облученных ПК структур. На рис. 1 и 2 приведены результаты измерений $I_{\text{кз}}$ и U_{xx} ПК СЭ при различных температурах отжига. Видно, что при увеличении температуры отжига до 200 °С $I_{\text{кз}}$ увеличивается, а U_{xx}

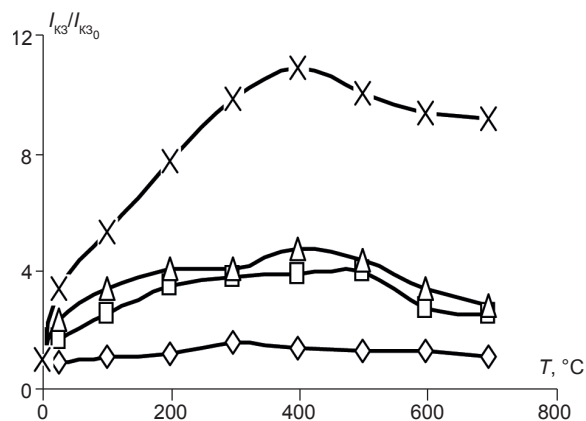


Рис. 1. Влияние температуры отжига на $I_{\text{кз}}$ ПК СЭ, дополнительно легированных ионами ЩМ. $I_{\text{кз}0}$ — значения $I_{\text{кз}}$, снятые до отжига непосредственно после ионной имплантации ЩМ соответственно: \square — Li ($I_{\text{кз}0} = 3,7 \text{ mA}$), \diamond — Na ($I_{\text{кз}0} = 2,27 \text{ mA}$), Δ — K ($I_{\text{кз}0} = 2,71 \text{ mA}$) и \times — Cs ($I_{\text{кз}0} = 1,8 \text{ mA}$)

незначительно уменьшается. Увеличение температуры отжига до 400–500 °С сопровождается ростом обоих этих параметров, а спектральный максимум фототока сдвигается в длинноволновую сторону, приближаясь к своему начальному положению $\lambda = 0,87\text{--}0,88 \text{ мкм}$. Дальнейшее увеличение температуры отжига $\geq 500 \text{ }^\circ\text{C}$ вновь приводит к уменьшению $I_{\text{кз}}$ и U_{xx} , особенно заметному для ПК СЭ, легированных Cs, а спектральный максимум фототока опять сдвигается в коротковолновую сторону. Эти результаты можно объяснить следующими специфическими свойствами ИИ *p-n* структур на основе ПК.

Фотоэлектрические параметры поликристаллических СЭ в значительной степени определяются влиянием межзеренных границ

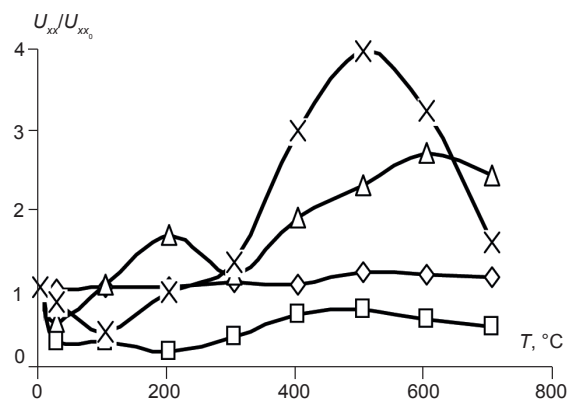


Рис. 2. Влияние температуры отжига на U_{xx} ПК СЭ, дополнительно легированных ионами ЩМ. $U_{\text{xx}0}$ — значения U_{xx} , снятые до отжига непосредственно после ионной имплантации ЩМ соответственно: \square — Li ($U_{\text{xx}0} = 419 \text{ mV}$), \diamond — Na ($U_{\text{xx}0} = 374 \text{ mV}$), Δ — K ($U_{\text{xx}0} = 104,8 \text{ mV}$) и \times — Cs ($U_{\text{xx}0} = 92 \text{ mV}$)

МЗГ на перенос носителей заряда. МЗГ, влияя на перенос носителей заряда, тем самым существенно влияют на электрофизические свойства: удельное сопротивление, подвижность и концентрацию носителей заряда. Наши результаты показывают, что ИИ приводит к росту удельного сопротивления и уменьшению подвижности носителей заряда.

При отжиге до 100–200 °С «залечивается» нарушенный слой, состоящий из радиационных дефектов, образовавшихся в процессе ИИ ионами ЩМ [3]. В монокристаллических структурах это приводит к росту проводимости и подвижности носителей заряда [5]. Отжиг ПК структур отличается тем, что при увеличении температуры происходит сегрегация примесей вдоль МЗГ, что очень сильно влияет на удельное сопротивление, т. е. приводит к его увеличению [3, 6]. На наш взгляд, в процессах отжига до 100–200 °С происходит, во-первых, «залечивание» нарушенного слоя, во-вторых, сегрегация атомов ЩМ по МЗГ и их взаимодействие с рекомбинационными центрами, что в конечном счете сопровождается ростом удельного сопротивления и уменьшением U_{xx} , а также сдвигом спектрального максимума фототока к своему начальному положению ($\lambda = 0,87\text{--}0,88$ мкм), наблюдавшемуся до отжига. Эти изменения могут быть связаны с изменением уровней ловушек с $E \approx 0,15$ эВ на $E \approx 0,17$ эВ при 50–70 °С, а при 100–170 °С появлением ловушек с $E \approx 0,36$ эВ, обусловленных взаимодействием радиационных дефектов с атомами Li [3, 7]. Диффузия атомов ЩМ приводит

к пассивации рекомбинационных центров МЗГ, что приводит к росту I_{kz} и U_{xx} при $T \approx 400\text{--}500$ °С. В работе [7] определено, что при $T \approx 325\text{--}350$ °С происходит «залечивание» ловушек с уровнем $E \approx 0,3$ эВ, а выше указанной — с уровнем $E \approx 0,36$ эВ. В нашей работе определено, что «залечивание» ловушек с $E \approx 0,3\text{--}0,4$ эВ в ПК при помощи атомов ЩМ происходит при $T \approx 400\text{--}500$ °С.

При дальнейшем увеличении температуры часть атомов ЩМ освобождается из ловушек, диффундируя по МЗГ до подложки [2]. Этот процесс приводит к увеличению количества рекомбинационных центров на поверхности СЭ. По результатам измерения удельного сопротивления подложки наблюдался рост этого параметра при термообработке в интервале температур $T \geq 200$ °С. Данные результаты свидетельствуют о том, что изменение энергетического уровня ловушек и их количества приводит, во-первых, к сдвигу спектрального максимума фототока в коротковолновую область, во-вторых, — к уменьшению I_{kz} и U_{xx} .

В [8] показано, что длительность диффузии атомов Li влияет на фотоэлектрические параметры ПК СЭ. В нашей работе определено, что кардинальное уменьшение I_{kz} и U_{xx} наблюдается при времени диффузии $\leq 30\text{--}45$ минут, а дальнейшее увеличение времени диффузии на величину указанных параметров практически не влияет.

В табл. 1 приведены экспериментальные данные о радиационной устойчивости ПК СЭ, подвергнутых легированию ЩМ, к облучению быстрыми электронами.

Таблица 1

Падение максимальной мощности ПК $p\text{-}n^+$ СЭ, дополнительно легированных ЩМ, при различных дозах электронного облучения с $E = 1$ МэВ

Тип образца	Масса атома ЩМ а. е. м.	Доза электронного облучения	
		10^{14} см ⁻²	10^{15} см ⁻²
ПК СЭ не легированный	—	Уменьшается на 30 %	Уменьшается на 40 %
ПК СЭ (Li)	2	— на 5 %	— на 8,5 %
ПК СЭ (Na)	23	— на 10 %	— на 13 %
ПК СЭ (K)	39	— на 16 %	— на 14 %
ПК СЭ (Cs)	133	— на 21 %	— на 20 %

Сравнение падения мощности легированных образцов с нелегированными выявляет следующую картину: при дозе электронного облучения 10^{14} см⁻² радиационная стойкость СЭ, легированного Li, выше нелегированного на 27 % (95,5 и 68,5 % от исходного), Na — на 22 %, K — на 16 % а Cs — на 11 %; при дозе 10^{15} см⁻² разница составит для Li — 34 %, для Na — 30 %, для K — 29 %, а для Cs — 23 %. Для объяснения наблюдаемого повышения радиационной стойкости ПК СЭ дополнительно легированных ЩМ, что наиболее ярко проявляется в случае легирования Li, примем следующие соображения.

Известно, что после электронного облучения в объеме СЭ образуются радиационные дефекты, что приводит к ухудшению их свойств. Известно также, что ПК, как и поликристаллы вообще, изобилуют разнообразными сложными структурами, такими как зерна и МЗГ [9]. На наш взгляд, для объяснения радиационной стойкости СЭ, созданных на ПК, нужно обязательно учитывать структурные характеристики образцов, а также характерное местонахождение атомов ЩМ в объеме таких СЭ.

Так, образовавшиеся в результате электронного удара в объеме зерен радиационные дефекты, в первую очередь, «залечиваются» атомами ЩМ, находящимися между узлами кристаллической решетки.

«Залечивание» радиационных дефектов в области контакта двух зерен, т. е. в области МЗГ, достигается еще быстрее и легче, чем в объеме зерен, из-за скопления в этих областях атомов ЩМ, возникающих вследствие их сегрегации при кристаллизации ПК [1–4].

Таким образом, использование ЩМ для управления состояниями МЗГ позволяет в некоторой степени управлять и свойствами ПК, а именно, улучшать их фотоэлектрические свойства и повышать радиационную стойкость ПК СЭ. Дополнительное легирование ПК СЭ атомами ЩМ увеличивает количество примесных состояний на МЗГ [1], что представляет интерес при создании структур, в которых может быть реализовано проявление примесных вольтаических эффектов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Олимов Л. О., Абдурахманов Б. М., Омонбоев Ф. Л. Переключение тока и напряжения при нагреве беспереходного поликристаллического кремния, легированного щелочными металлами в области межзеренных границ // Физическая инженерия поверхности. — 2014. — Т. 12, № 1. — С. 4–8.
2. Olimov L. O. Adsorption of Alkali Metals and Their Effect on Electronic Properties of Grain Boundaries in Bulk of Polycrystalline Silicon // Semiconductors. — 2010. — Vol. 44, No. 5. — P. 602–604.
3. Olimov L. O. Effect of Alkali Metals on the Electronic Properties of Grain Boundaries on a Polycrystalline Silicon Surface // Semiconductors. — 2012. — Vol. 46, No. 7. — P. 898–900.
4. Olimov L. O. Influence of Alkali Metals on Electrical Resistance of Poly-Si Structures for Solar Cells // Applied Solar Energy. — 2008. — Vol. 44 (2). — 142 p.
5. Олимов Л. О. Автореф. канд. дисс. г. Андижан, Андижанский Государственный университет, 1999.
6. Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения: Пер. С англ. / Под. ред. Харбек Г. — М.: «Мир», 1989.
7. Заставной А. В., Король В. М. Взаимодействие лития с радиационными дефектами в кремнии // ФТП. — 1989. — Т. 23, вып. 2. — С. 369–372, .
8. Захидов Р. А., Койфман А. И., Смоляк А. М. Исследование возможностей повышения устойчивости кремниевых фотопреобразователей // Гелиотехника. — 1994. — № 1. — С. 16–18.
9. Олимов Л. О., Муйдинова М., Омонбоев Ф. Л. Электрические свойства межзеренных границ в объеме поликристаллического кремния // Физическая инженерия поверхности. — 2013. — Т. 11, № 2. — С. 212–215.

LITERATURA

1. Olimov L. O., Abdurahmanov B. M., Omonboev F. L. Pereklyuchenie toka i napryazheniya pri nagreve besperehdnogo polikristallicheskogo kremniya, legirovannogo shelochnymi metallami v oblasti mezhzerennyh granic // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. —

2014. — Vol. 12, No. 1. — P. 4–8.
2. Olimov L. O. Adsorption of Alkali Metals and Their Effect on Electronic Properties of Grain Boundaries in Bulk of Polycrystalline Silicon // Semiconductors. — 2010. — Vol. 44, No. 5. — P. 602–604.
3. Olimov L. O. Effect of Alkali Metals on the Electronic Properties of Grain Boundaries on a Polycrystalline Silicon Surface // Semiconductors. — 2012. — Vol. 46, No. 7. — P. 898–900.
4. Olimov L. O. Influence of Alkali Metals on Electrical Resistance of Poly-Si Structures for Solar Cells // Applied Solar Energy. — 2008. — Vol. 44 (2). — 142 p.
5. Olimov L. O. Avtoref. kand. diss. g. Andizhan, Andizhanskij Gosudarstvennyj universitet, 1999.
6. Polikristallicheskie poluprovodniki. Fizicheskie svojstva i primeneniya: Per. S angl. / Pod. red. Harbek G. — M.: «Mir», 1989.
7. Zastavnoj A. V., Korol' V. M. Vzaimodejstvie litiya s radiacionnym defektami v kremnii // FTP. — 1989. — Vol. 23, vyp. 2. — P. 369–372.
8. Zahidov R. A., Kojfman A. I., Smolyak A. M. Issledovanie vozmozhnostej povysheniya ustojchivosti kremnievych fotopreobrazovatelej // Geliotehnika. — 1994. — No. 1. — P. 16–18.
9. Olimov L. O., Mujdinova M., Omonboev F. L. Elektricheskie svojstva mezhzerennyh granic v obeme polikristallicheskogo kremniya // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2013. — Vol. 11, No. 2. — P. 212–215.

УСИЛИТЕЛЬНЫЕ ПРОЦЕССЫ В ГАЗОРАЗРЯДНОЙ ЯЧЕЙКЕ, СОСТОЯЩЕЙ ИЗ ПОЛУПРОВОДНИКА С ПЛАЗМЕННЫМИ КОНТАКТАМИ

Х. Т. Юлдашев, З. Хайдаров, Ш. С. Касымов

*Ферганский политехнический институт,
г. Фергана, Узбекистан*

Поступила в редакцию 27.09.2016

В статье приводятся результаты теоретических расчетов и экспериментальных исследований вольт-амперных характеристик кристаллов арсенида галлия и теллурида кадмия с плазменными контактами в газоразрядной фотографической системе.

Ключевые слова: полупроводниковый электрод, ионизационная камера, газоразрядный промежуток, полупроводящий арсенид галлия, фотоприемник, вольтамперная характеристика, плазменный контакт.

ПІДСИЛЮВАЛЬНІ ПРОЦЕСИ В ГАЗОРОЗРЯДНІЙ КОМІРЦІ, ЩО СКЛАДАЄТЬСЯ З НАПІВПРОВІДНИКА З ПЛАЗМОВИМИ КОНТАКТАМИ

Х. Т. Юлдашев, З. Хайдаров, Ш. С. Касимов

У статті наводяться результати теоретичних досліджень і експериментальних досліджень вольт-амперних характеристик кристалів арсеніду галію і телуриду кадмію з плазмовими контактами в газорозрядній фотографічній системі.

Ключові слова: напівпровідниковий електрод, іонізаційна камера, газорозрядний проміжок, напівізолюючий арсенід галію, фотоприймач, вольтамперна характеристика, плазмовий контакт.

AMPLIFICATION PROCESSES IN DISCHARGE CELL CONSISTING OF THE SEMICONDUCTOR PLASMA CLEAN CONTACTS

Kh. T. Yuldashev, Z. Khaydarov, Sh. S. Kasymov

The article presents the results of theoretical calculations and experimental studies of the current-voltage characteristics of crystals of gallium arsenide and cadmium telluride contacts with a plasma gas discharge in the photographic system.

Keywords: a semiconductor electrode ionization chamber, discharge gap, semi-insulating gallium arsenide, a photodetector, the current-voltage characteristic, plasma contact.

ВВЕДЕНИЕ

Газоразрядные системы с полупроводниковым электродом (SGD-структуры) [1, 2] нашли практическое применение в высокоскоростных преобразователях инфракрасных (ИК) изображений [1–4]. Прохождение постоянного тока в такой системе сопровождается рядом своеобразных явлений, приводящих к стабилизации газоразрядного тока и возможности управления его величиной и пространственным распределением по сечению разряда путем модуляции проводимости полупроводникового электрода [5]. Существенную роль в токопрохождении играет поверхностный электрический заряд, локализуемый на границе раздела полупроводник-плазма газового разряда, самосогласованный по величине с плотностью тока и во многом определяющий

стационарную вольтамперную характеристику системы [6].

Плазменные контакты к полупроводниковым материалам являются очень мало исследованным объектом. Они нашли определенное практическое применение в полупроводниковых фотографических системах [7, 8]. Хотя детальные исследования свойств контакта полупроводник-газоразрядная плазма не проводились, однако, уже начальные данные исследований позволили выявить ряд интересных фотоэлектрических особенностей этого вида контактов. В отличие от носителей в металлических электродах электроны и ионы плазмы имеют энергию, значительно превышающую равновесную. Они, попадая на поверхность полупроводника, способны вызвать ионизацию как на поверхности, так и в некоторой глубине полупроводника.

Кроме того, вблизи поверхности возникает тор-мозное излучение электронов, которое совместно со свечением газового разряда создаёт поток фотонов на поверхность, вызывающий внешний и внутренний фотоэффекты. Особенность всех указанных факторов возбуждения носителей тока в полупроводнике проявляет (исключая реабсорбцию рекомбинационного излучения) поверхностный характер.

Известно, что электроны с энергией ~50 эВ проникают вглубь полупроводника примерно на 50–100 Å, ультрафиолетовое и коротковолновое излучения плазмы ~1000 Å, а ионы — значительно меньше. На границе плазмы и полупроводника при прохождении тока образуется значительный поверхностный заряд. Его распространение вглубь полупроводника под действием напряженности электрического поля связано с рядом физических факторов, в частности, сильно зависит от свойств полупроводниковых материалов, а также примесей и дефектов в них. Свойства и тип полупроводниковых материалов, даже их кристаллографическая ориентация (как будет показано в настоящей работе), сильно влияют на контактные явления полупроводника с газоразрядной плазмой.

В настоящей работе исследованы контактные явления на поверхности полупроводника с газоразрядной плазмой и исследованы усилительные процессы в газоразрядной ячейке, состоящей из арсенида галлия и теллурида кадмия с двумя плазменными контактами.

На рис. 1 приведена принципиальная схема ионизационной системы с двумя плазменными контактами. В зазоре между фотоприемником (2) и регистрирующей частью (экраном) (4) с помощью калиброванных лавсановых прокладок (3', 3'') помещался электрод в виде плоской металлической сетки (6), имеющей мелкую структуру. Светочувствительным фотоприемником (2) служит полуизолирующий теллурид кадмия, на одну из поверхностей которого напылен полупрозрачный никелевый контакт (1). Контрэлектрод (экран) изготовлен из стеклянной пластинки 5, покрытой токопроводящим слоем. Прозрачность стеклянной пластинки необходима для визуального наблюдения и фотографирования свечения газового разряда. Толщина каждой лавсановой прокладки составляет 40 мкм.

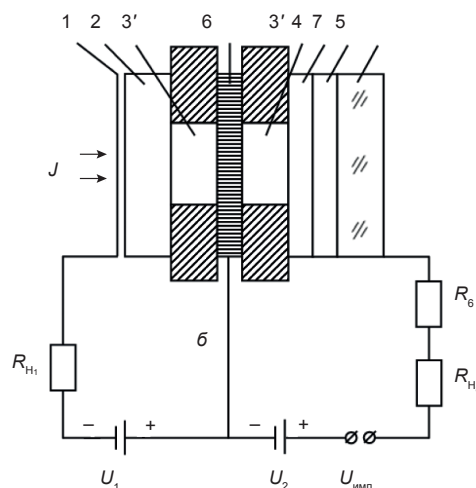


Рис. 1. Принципиальная схема ионизационной системы с двумя плазменными контактами

В качестве источника питания использован высоковольтный блок ВС-23. Для снятия ВАХ применяли самописец ЛКД4-003.

Подобная газоразрядная ячейка размещена между двух стеклянных пластинок с прозрачными проводящими покрытиями из SnO₂. Постоянное напряжение подается между стеклянными пластинами. Примерно при $U = E_d = 600$ вольтах (E — напряженность электрического поля, d — длина газоразрядного промежутка) происходит пробой газоразрядного промежутка и начинается тлеющий разряд. Эксперимент проводился при комнатной температуре, остаточное давление воздуха обеспечивалось в полупроводниковой ионизационной камере (ПИК) с помощью форвакуумного насоса.

Результаты исследований показывают, что в газоразрядной ячейке с полупроводником из арсенида галлия имеется достаточно большое усиление с коэффициентом усиления (K), превышающим 50. Однако, с полупроводником из теллурида кадмия усиление как по току, так и по яркости свечения, не наблюдается. По видимому, это связано с тем, что на поверхности полупроводника из теллурида кадмия имеется достаточное количество ловушек, которые прихватывают электроны, поступающие из газоразрядной плазмы. Для кинетики тока с учетом оптической генерации (F) можно написать следующие уравнения без учета эксклюзии и влияния ловушек, в условиях

$$E \ll \xi\mu\tau,$$

$$j = \frac{e\mu EF}{1/\tau - \xi\mu E} \left\{ 1 - \xi\mu E\tau \exp \left[-t(1/\tau - \xi\mu E) \right] \right\}. \quad (1)$$

В условиях

$$E \succ \xi\mu\tau,$$

$$j = \frac{e\mu EF}{\xi\mu E - 1/\tau} \left[\xi\mu E\tau \exp t(\xi\mu E\tau - 1/\tau) - 1 \right], \quad (2)$$

где τ — время жизни, μ — подвижность, ξ — коэффициент пропорциональности.

На рис. 2а и б показаны релаксационные кривые носителей тока в полупроводнике при разных значениях приложенного напряжения и постоянного освещения, а на рис. 2в и г — такие же кривые при разных значениях интенсивности внешнего света и постоянного напряжения. В области $E \prec 1/\xi\mu\tau$ ($1/\tau_{\text{эф}} = 1/\tau - \xi\mu E$, $\tau_{\text{эф}}$ — эффективное время жизни положительно) величина тока при $t \rightarrow \infty$ имеет стационарное значение. При $E \succ 1/\xi\mu\tau$ реализуется условие эффективного времени жизни — стационарное состояние отсутствует.

Характерно, что при $E = 1/\xi\mu\tau$ релаксация выражается линейным нарастанием тока с наклоном, соответствующим темпу оптической генерации носителей тока при отсутствии рекомбинации. В этом случае предполагается, что рекомбинационные потери носителей в точности восполняются генерацией от плазмы и эффективное время жизни $\tau_{\text{эф}}$ обращается в бесконечность.

Теперь выясним физический смысл коэффициента ξ . Обозначим в виде

$$L_E = 1/\xi, \quad (3)$$

некоторую эффективную длину, характерную для возбуждающего действия плазменного потока на полупроводник. Тогда при условии

$$E = 1/\xi\mu\tau,$$

$$L_E = 1/\mu E\tau \quad (4)$$

и, следовательно, наибольший эффект воздействия плазменного возбуждения имеет

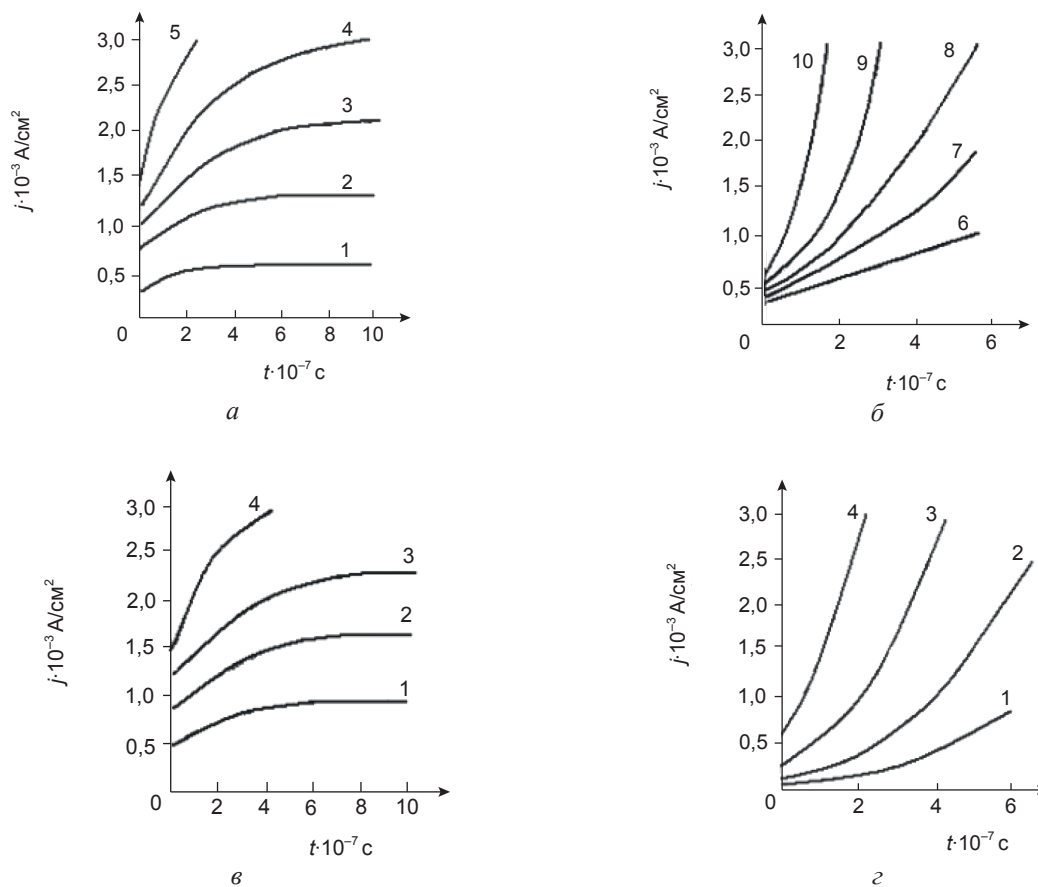


Рис. 2. Расчетные релаксационные кривые носителей тока в полупроводнике: а, б — при разных значениях напряженности E электрического поля и постоянного освещения. E равно: 1 — $0,4 \cdot 10^4$ В/см; 2 — $0,9 \cdot 10^4$; 3 — $1,5 \cdot 10^4$; 4 — $1,3 \cdot 10^4$; 5 — $1,6 \cdot 10^4$; 6 — $2 \cdot 10^4$; 7 — $2,25 \cdot 10^4$; 8 — $2,5 \cdot 10^4$; 9 — $3 \cdot 10^4$; 10 — $4 \cdot 10^4$; $F = 10^{16}$ см $^{-3}$ с $^{-1}$, $\tau = 10^{-7}$ с $\mu = 500$ см 2 В $^{-1}$ с $^{-1}$ $\xi = 1$ см $^{-1}$ в, г — при разных интенсивностях оптической генерации F ; для в — F равно: 1 — $0,6 \cdot 10^{16}$ см $^{-3}$ с $^{-1}$; 2 — 10^{16} ; 3 — $1,5 \cdot 10^{16}$; 4 — $2 \cdot 10^{16}$ и $E = 10^4$ В/см; для г F равно 1 — $0,8 \cdot 10^{15}$ см $^{-3}$ с $^{-1}$; 2 — $0,2 \cdot 10^{16}$; 3 — $0,8 \cdot 10^{16}$; 4 — $2 \cdot 10^{16}$ и $E = 10^4$ В/см

место в том случае, когда длина дрейфового смещения носителей в полупроводнике становится равной L_E , время пролета носителем характерной длины L_E достигает времени жизни τ при увеличении напряженности электрического поля. Если ввести время пролета T_L носителем всей длины образца L , $T_L = L/\mu E$, то условие (4) можно записать в виде

$$T_L = \frac{L}{L_E} \tau \quad \text{или} \quad \tau = \frac{L_E}{L} T_L. \quad (5)$$

Это условие формально напоминает условие возникновения эксклюзии ($\tau = T_L$) при $L_E = L$. Характерная длина L_E несомненно связана с эффективностью воздействия плазмы.

Вольтамперные характеристики кристалла полуизолирующего арсенида галлия ($\rho \approx 10^7 \text{ Ом}\cdot\text{см}$) толщиной 0,5 мм приведены на рис. 3а при разных значениях интенсивности освещения F . Остаточное давление воздуха составляет в системе 0,2 атм. Ток в системе до напряжения примерно 600 В отсутствует. При указанном напряжении происходит пробой газоразрядных зазоров и увеличение тока с повышением напряжения. Напряжение с постоянной скоростью поднималось до некоторого фиксированного значения (V_1, V_2, V_3), затем подъем напряжения резко прекратился и с этого момента происходило самопроизвольное нарастание тока с одновременным уменьшением напряжения на исследуемом материале. При остановке подъема напряжения ниже значения, соответствующего точке V_1, V_2, V_3 , изменение тока во времени не происходило. Самопроизвольный рост тока при переходе в нестационарный режим происходит в виде участка с отрицательным дифференциальным сопротивлением и с наклоном, в точности соответствующим внутреннему сопротивлению источника тока. Значения токов и напряжений точек V_1, V_2, V_3 по существу являются нестационарными. На вид вольтамперных характеристик существенное влияние оказывает интенсивность внешнего освещения. Полупроводниковые материалы из арсенида галлия являются одним из немногих чувствительных фотоприемников к ультрафиолетовым и коротко-волновым излучениям плазмы. Подобные материалы

вызывают значительный интерес в отношении перспективности их использования в новом качестве элементов в полупроводниковой фотографической системе. Поэтому материалы из арсенида галлия более детально нами экспериментально исследованы.

Кристаллы теллурида кадмия выращивались из расплава методом горизонтальной направленной кристаллизации и легировались в процессе выращивания хлором. Монокристаллические пластины имели p -тип проводимости с концентрацией акцепторных примесей $\rho \cong 10^8 \text{ см}^{-3}$, подвижностью электронов и дырок соответственно: $\mu_n = 800 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и $\mu_p = 40 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$, временами жизни $\tau_n = \tau_p \approx 5 \cdot 10^{-7} \text{ с}$.

Вольтамперные характеристики кристалла теллурида кадмия представлены на рис. 3в и рис. 3г при толщине материала 2,5 мм, 1,5 мм и 0,5 мм соответственно и при разных значениях интенсивности внешнего света. Как видно из кривых, при увеличении напряжения в системе не наблюдается самопроизвольное нарастание тока. Напротив, начальные участки ВАХ имеют линейный характер и при больших напряжениях происходит насыщение тока, причем, чем меньше толщина материала, тем меньше напряжение насыщения. Величина напряжения, соответствующая линейному участку ВАХ, при толщине полупроводникового материала 0,5 мм приблизительно в 5 раз меньше, чем при толщине 2,5 мм, т. е. насыщение связано прямо с напряженностью поля. Для объяснения насыщения тока может быть привлечено явление эксклюзии носителей. С увеличением напряженности L_E электрического поля значение эффективной длины по формуле (5) становится близким к толщине полупроводника L , при этом выполняется условие $T_L \approx \tau$ т. е. время пролёта носителем тока всей длины полупроводника в системе достигает времени жизни.

Действительно, если бы прохождение тока определялось контактными областями, то линейные участки ВАХ вообще не наблюдались бы. Однако, в начальном участке ВАХ реализуется линейная зависимость общего тока от напряжения. Эксклюзия происходит в условиях высокого уровня оптического возбуждения, когда величина

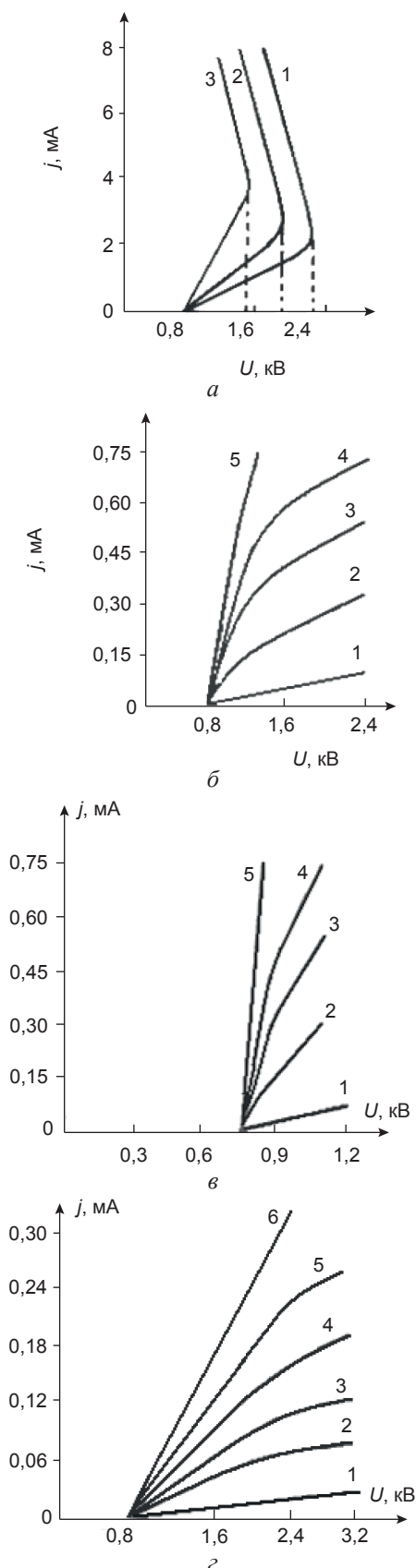


Рис. 3. ВАХ системы с разными фотоприемниками и при разных интенсивностях освещения: *a, б* — фотоприемник — GaAs, интенсивность освещения — $1,5 \cdot 10^{-5}$ Вт/см²; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $9 \cdot 10^{-4}$; *в, з* — фотоприемник — CdTe, толщиной *б* — 2,5 мм, *в* — 1,5 мм, *з* — 0,5 мм, интенсивность освещения: 1 — темновая; 2 — $2 \cdot 10^{-4}$; 3 — $9 \cdot 10^{-4}$; 4 — $1,5 \cdot 10^{-3}$; 5 — $2,5 \cdot 10^{-3}$; 6 — $4 \cdot 10^{-3}$

фототока значительно превосходит темновой ток. В этом случае дрейфовая подвижность неравновесных носителей, как известно, определяется формулой

$$\mu_{др} = \frac{n - p}{n / \mu_p + p / \mu_n}, \quad (6)$$

где n и p — концентрации электронов и дырок, μ_n и μ_p — их подвижности соответственно.

Если бы реализовалась простая модель подвижности, определяемая формулой (6), то можно было ожидать сильную зависимость напряжения насыщения от интенсивности света. Однако эксперименты показали, что с повышением интенсивности света напряжение, соответствующее насыщению, меняется довольно слабо. Можно предположить, что один из типов носителей сильно захватывается в неподвижные состояния на ловушках и тогда в формулу (6) должна быть введена концентрация только подвижных носителей. Если концентрация захваченных носителей велика, то дрейфовая подвижность относительно мало зависит от интенсивности освещения. На присутствие прилипания косвенно указывают некоторые особенности ВАХ, в частности, насыщение выражено менее отчетливо и имеется определенный наклон кривых.

Таким образом, преобладающим механизмом насыщения фототока в фотоприемнике из теллурида кадмия с двумя плазменными контактами в полупроводниковой фотографической системе является эксклюзия, проходящая в необычных условиях высокого уровня оптического возбуждения с малой величиной подвижности и при наличии прилипания носителей тока. Усложняющим эксклюзию фактором является также существенное перераспределение напряженности поля в полупроводнике по мере уменьшения концентрации носителей за счёт вытягивания их полем в плазменный контакт.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, на основе приведенных результатов опыта можно отметить, что полупроводниковые материалы из арсенида галлия являются исключительно универсальными в отношении работоспособности их полупроводниковой

фотографической системы. В частности, их стабилизирующее свойство фототока с плазменными контактами в фотографической системе открывает возможности создания нового класса приборов для регистрации инфракрасных излучений.

ЛИТЕРАТУРА

1. Юлдашев Х. Т., Касымов Ш. С., Хайдаров З. Фотопреобразователь ИК — изображений со сверхтонкой газоразрядной ячейкой и люминофором // Прикладная физика. — 2016. — № 2. — С. 94–99.
2. Лодыгин А. Н., Астров Ю. А., Порцель Л. М., Берегулин Е. В. Динамика таунсендовского разряда в аргоне // ЖТФ. — 2015. — Т. 85(5). — С. 27–31.
3. Астров Ю. А., Лодыгин А. Н., Порцель Л. М. Гексагональные структуры тока в системе полупроводник-газоразрядный промежуток // ЖТФ. — 2011. — Vol. 81(2). — С. 42–47.
4. Юлдашев Х. Т. Исследование процессов усиления в системе полупроводник-газоразрядный промежуток. // 8th International conference on Eurasian scientific development. — Вена. — 2016. — С. 178–183.
5. Юлдашев Х. Т., Касымов Ш. С., Хайдаров З. Усилительные процессы в узкой ионизационной системе с полупроводниковым электродом // Труды международной конференции. «Современные проблемы физики». — Минск. — 2016. — С. 116–122.
6. Юлдашев Х. Т., Касымов Ш. С. Исследование характеристики преобразователя изображений в сверхтонкой газоразрядной ячейке с полупроводниковым электродом // ФИП. — 2015. — № 2. — С. 218–225.
7. Парицкий Л. Г. Особенности фототока в полупроводнике с плазменными контактами (Деп. в ВИНТИ.: № 4902–82). — М., 1982. — 14 с.
8. Лодыгин А. Н., Парицкий Л. Г., Хайдаров З. Некоторые особенности фототока в полупроводнике с плазменными контактами (Деп. в ВИНТИ.: № 4903–82). — М., 1982. — 17 с.

LITERATURA

1. Yuldashev Kh. T., Kasymov Sh. S., Khaydarov Z. Fotopreobrazovatel' IK — izobrazhenij so sverhtonkoj gazorazryadnoj yachejkoj i lyuminoфором // Prikladnaya fizika. — 2016. — No. 2. — P. 94–99.
2. Lodygin A. N., Astrov Yu. A., Portsel' L. M., Beregunin E. V. Dinamika taunsendovskogo razryada v argone // ZhTF. — 2015. — Vol. 85(5). — P. 27–31.
3. Astrov Yu. A., Lodygin A. N., Portsel' L. M. Geksagonal'nye struktury toka v sisteme poluprovodnik-gazorazryadnyj promezhutok // ZhTF. — 2011. — Vol. 81(2). — P. 42–47.
4. Yuldashev Kh. T. Issledovanie processov usileniya v sisteme poluprovodnik-gazorazryadnyj promezhutok // 8th International conference on Eurasian scientific development. — Vena. — 2016. — P. 178–183.
5. Yuldashev Kh. T., Kasymov Sh. S., Khaydarov Z. Usilitel'nye processy v uzkoj ionizacionnoj sisteme s poluprovodnikovym elektrodom // Trudy mezhdunarodnoj konferencii. «Sovremennye problemy fiziki». — Minsk. — 2016. — P. 116–122.
6. Yuldashev Kh. T., Kasymov Sh. S. Issledovanie harakteristiki preobrazovatelya izobrazhenij v sverhtonkoj gazorazryadnoj yachejke s poluprovodnikovym elektrodom // FIP. — 2015. — No. 2. — P. 218–225.
7. Paritskiy L. G. Osobennosti fototoka v poluprovodnike s plazmennymi kontaktami (Dep. v VINITI.: No. 4902–82). — M., 1982. — 14 p.
8. Lodygin A. N., Paritskiy L. G., Khaydarov Z. Nekotorye osobennosti fototoka v poluprovodnike s plazmennymi kontaktami (Dep. v VINITI.: No. 4903–82). — M., 1982. — 17 p.

ПЕРСПЕКТИВИ ТА ПРОБЛЕМИ ВПРОВАДЖЕННЯ РАДІАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В ТЕХНОЛОГІЇ МОДИФІКАЦІЇ ВУГЛЕЦЬМІСТКОГО ПАЛИВА

С. Є. Донець, В. Ф. Клепиков, Г. В. Кирик¹, В. В. Литвиненко, Є. О. Спиридонов²

Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України,

Харків, Україна,

¹*Концерн «НІКМАС»,*

м. Суми, Україна,

²*Філія ДП «АНТОНОВ» Серійний завод «АНТОНОВ»,*

м. Київ, Україна

Надійшла до редакції 25.08.2016

Розглянуто напрями використання джерел електрофізичного і радіаційного випромінювання в технологіях переробки вуглецьмісткого палива. Обґрунтовано актуальність даного технологічного напрямку для паливно-енергетичного комплексу України. Показано, що шляхами оптимізації технологій є використання ефектів збудження коливальних станів молекул та урахування експлуатаційної стійкості конструкційних матеріалів. Визначено підходи до впровадження радіаційних технологій в енергетичну галузь.

Ключові слова: радіаційні процеси, електронна підсистема, шахтний метан, синтез газ.

ПЕРСПЕКТИВЫ И ПРОБЛЕМЫ ВНЕДРЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В ТЕХНОЛОГИИ МОДИФИКАЦИИ УГЛЕРОДСОДЕРЖАЩЕГО ТОПЛИВА

С. Е. Донец, В. Ф. Клепиков, Г. В. Кирик, В. В. Литвиненко, Е. А. Спиридонов

Рассмотрены направления использования источников электрофизического и радиационного излучений в технологиях переработки углеродсодержащего топлива. Обоснована актуальность данного технологического направления для топливно-энергетического комплекса Украины. Показано, что путями оптимизации технологий является использование эффектов возбуждения колебательных состояний молекул и учет эксплуатационной стойкости конструкционных материалов. Определены принципы внедрения радиационных технологий в энергетическую отрасль.

Ключевые слова: радиационные процессы, электронная подсистема, шахтный метан, синтез газ.

THE PERSPECTIVES AND PROBLEMS OF RADIATION PROCESSES IMPLEMENTATION TO THE TECHNOLOGIES FOR MODIFICATION OF CARBON CONTAINING FUEL

S. E. Donets, V. F. Klepikov, G. V. Kirik, V. V. Lytvynenko, Ye. O. Spirydonov

The main direction of electrophysical and radiation sources usage for the carbonaceous fuel processing technologies is considered. The relevance of such technological direction for fuel and energy complex of Ukraine is substantiated. It is shown that main approach to the optimization of these technologies is usage the excitation of vibrational state of molecules and taking into account operating resistance of the construction materials. The principles of radiation technologies integration within the energy sector are determined.

Keywords: radiation processes, electron shell, mine methane, syngas.

ВСТУП

На теперішній час є актуальною проблема забезпечення енергетики та промисловості вуглецьмістким паливом, яке за своїми показниками відповідало б проектним потужностям діючих теплових електростанцій,

підприємств металургії та багатотоннажної хімії. З огляду на те, що відбувається виснаження родовищ високосортного вугілля, легкої нафти та газу, постає питання адаптації менш якісної сировини до наявних виробничих та енергетичних потужностей, а також

підвищення рентабельності видобутку вуглеводнів з важкодоступних родовищ. Треба зазначити, що використання низькоякісного палива супроводжується такими негативними наслідками, як забруднення атмосферного повітря оксидами сірки та азоту, пришвидшеним зносом обладнання, низьким рівнем економічної та технологічної ефективності.

Серед широкого спектру технологій, які дозволяють ефективно адаптувати низькосортне вуглецьмістке паливо до існуючих технологічних процесів, суттєве місце обіймають електрофізичні радіаційні процеси, такі як плазмовий підпал повітряно-вугільної суміші [1, 2], радіаційна деструкція компонентів димових газів [3], радіаційно-термічний крекінг важких нафтових фракцій [4], виробництво синтез газу з метану [5] та ін. Таким чином складається певний напрям інтеграції радіаційних процесів до теплової енергетики, який дозволяє зменшити її вплив на довкілля та підвищити техніко-економічні показники. Разом з тим на шляху до впровадження радіаційних процесів виникає комплекс проблем, які властиві для ядерно-радіаційних технологій. Перш за все це проблема обґрунтування зв'язку між одержуваним радіаційно-стимульованим ефектом та параметрами поля опромінення. Важливою є задача стійкості конструкційних матеріалів до дії радіаційних, температурних та хімічних чинників. Також істотною є задача забезпечення норм радіаційної безпеки та забезпечення електромагнітної сумісності з суміжними електронними приладами. Вирішення цієї низки задач дозволить зробити перші кроки до керованості радіаційних процесів, а отже їх інтеграції та впровадження до технологічних схем.

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

Розглядаючи питання застосування радіаційних ефектів до процесів переробки вуглецьмісткої сировини, слід зазначити, що для активації молекули достатньо взаємодії з частинкою, що має енергію декількох еВ. Більш високі значення енергії первинного випромінювання потрібні для забезпечення рівномірності розподілу поглиненої дози в опромінену об'єкті. Отже у випадку опромінення газоподібних середовищ, які

мають невисокі значення гальмівної здатності, можна застосовувати джерело з низькими значеннями енергії частинок, наприклад, коронний розряд. Відомо, що в радіаційних технологіях важливим є спосіб передачі дози. За даними роботи [6] імпульсний режим активації найбільш ефективно збуджує коливальні стани молекули, що робить їх реакційно-здатними. Ефективність імпульсного характеру передачі енергії в реакційну зону полягає в створенні нерівноважного стану в плазмі і, відповідно, більш ефективному збудженні молекул, що реагують між собою. Інструментами імпульсного збудження можуть бути імпульсні пучки заряджених частинок та імпульсні електромагнітні поля [7]. В ракурсі зазначених проблем ми розглянемо випадок електрофізичного радіаційного впливу на газовий потік імпульсним коронним розрядом на супутні йому технологічні складові: оцінку просторового розподілу поля енергетичного впливу, стійкість матеріалів електродів до дії експлуатаційних чинників а також напрями впровадження до технологій видобутку та паливопідготовки.

1. Формування зони електрофізичного впливу

Застосування електрофізичних активаторів фізико-хімічних перетворень має на меті зниження енергетичного бар'єру E_a в рівнянні Арреніуса на величину αE_v , внаслідок чого воно набуває такого вигляду [6]

$$k(T, E) = A \exp\left(-\frac{E_a - \alpha E_v}{RT}\right), \quad (1)$$

де $k(T, E)$ — константа швидкості хімічної реакції, T — температура, A — характеризує частоту зіткнень молекул, що реагують, R — універсальна газова стала, частота зіткнень молекул, що реагують E_v — коливальна енергія молекули, набута внаслідок зовнішнього впливу, α — коефіцієнт використання коливальної енергії. Таким чином, саме завдяки безпосередньому збудженню коливальної енергії шляхом електрофізичного або радіаційного впливу ми можемо очікувати зниження температури реакції, підвищення її ефективності, керованості та збільшення ресурсу роботи робочої камери.

Однією з визначальних характеристик є просторовий розподіл зони радіаційного впливу, оскільки через його нерівномірність не всі молекули в потоці газу одержать необхідну дозу.

При коаксіальній геометрії електродів з застосуванням насадок для загострення поля на внутрішній електрод поле буде радіально-симетричним. Для розрахунку просторового розподілу поля в площині, що проходить через загострюючі вставки та утворюється віссю внутрішнього електроду і твірною зовнішнього у випадку, коли один електрод заземлений, а інший має деякий потенціал скористаємося методом інтегральних рівнянь [8].

Інтегральне рівняння Фредгольма першого роду для поверхневої густини заряду може бути представлено у вигляді:

$$\frac{1}{\varepsilon\pi} \int \sigma(M) \sqrt{\frac{r_M}{r_P}} \cdot k \cdot K(k) dl_M = \begin{cases} \varphi = 0, & P \in l_1 \\ \varphi = U_0, & P \in l_2 \end{cases}, (2)$$

де r_M, r_P, z_M, z_P — відповідно циліндричні координати поточної точки і точки спостереження;

φ — потенціал електроду, якому належить точка P ;

dl_M — елемент контура меридіанного перетину електродів.

$K(k)$ — повний еліптичний інтеграл першого роду модуля k . Він представляється у вигляді:

$$K(k) = \int_0^{\pi/2} \frac{d\vartheta}{\sqrt{1-k^2 \sin^2 \vartheta}}, (3)$$

$$k = 2 \sqrt{\frac{r_M r_P}{(r_M + r_P)^2 + (z_P - z_M)^2}}.$$

Далі приведемо це інтегральне рівняння до безрозмірного вигляду, використовуючи як базові величини:

$$r_\sigma = R_H,$$

$$\varphi_\sigma = U_0.$$

Тоді знайдемо, що

$$\sigma_\sigma = \frac{2\varepsilon U_0}{R_H}.$$

Остаточне інтегральне рівняння в безрозмірному вигляді:

$$\frac{1}{\pi} \int \sigma^*(M) \sqrt{\frac{r_M^*}{r_P^*}} \cdot k \cdot K(k) dl_M^* = \begin{cases} \varphi^* = 0, & P \in l_1 \\ \varphi^* = 1, & P \in l_2 \end{cases}. (4)$$

Далі перетворюємо вихідне формулювання завдання в чисельне. При цьому інтегральне рівняння необхідно перетворити в систему лінійних алгебраїчних рівнянь (СЛАР) [9]. Розіб'ємо контури меридіанних перетинів електродів на елементи з центрами в точках $M_k (k = 1, 2, 3 N), N$ — загальне число елементів. В межах кожного елемента поверхнева щільність заряду вважається постійною і рівною $\sigma(M_k)$. СЛАР, що апроксимує рівняння (4), має вигляд:

$$\sum_{k=1}^{k=N} a_{ik} \tilde{\sigma}(M_k) = F(P_i), (5)$$

де

$$a_{ik} = \int_{\Delta k} K(P_i, M) dl_M, (6)$$

$$\tilde{\sigma}(M_k) = \sigma^*(M_k) \sqrt{r_M^*},$$

$$K(P_i, M) = k \cdot K(k),$$

$$F(P_i) = \varphi^* \cdot \sqrt{r_P^*},$$

$K(P_i, M)$ — ядро інтегрального рівняння; Δk — k -ий елемент контура меридіанного перерізу; $F(P_i)$ — права частина.

Вважаємо, що крапка P_i в рівняннях (5) і (6) послідовно займає положення центрів елементів Δk , тоді в деякий момент, задаючи матриці лівій частині СЛАР, ядро рівняння матиме особливість логарифмічного вигляду, пов'язану із збігом точок P і M ($K(k)$ необмежено зростає при $k \rightarrow 1$). Відомо, що при $k \rightarrow 1$

$$\int_{\Delta k} K(k) dl_M \approx \Delta k \ln \frac{16r_P \cdot e}{\Delta k}.$$

Таким чином, коефіцієнти матриці лівій частини розраховуються по формулах:

$$a_{ik} = \begin{cases} k \cdot K(k) \cdot \Delta k, & i \neq k \\ \Delta k \ln \frac{16r_P \cdot e}{\Delta k}, & i = k \end{cases}. (7)$$

Розв'язуючи (6) знайдемо щільність розподілу заряду, по значеннях якої знайдемо напруженість електричного поля.

Для того, щоб розрахувати значення напруженості електричного поля в проміжку необхідно скористатися зв'язком між потенціалом і напруженістю

$$\vec{E} = -\nabla\phi. \quad (8)$$

У циліндричних координатах, з урахуванням того, що форма електродів представляє тіло обертання навколо своєї осі, структура вектора напруженості має вигляд $\vec{E}(E_r, 0, E_z)$, тоді

$$\nabla = \frac{\partial}{\partial r_p} \vec{1}_r + \frac{\partial}{\partial z_p} \vec{1}_z. \quad (9)$$

Знайдемо окремо кожен із складових напруженості поля:

$$E_r = -\frac{1}{\pi_l} \int \sigma(M) \frac{d}{dr_p} \left(\sqrt{\frac{r_M}{r_p}} \cdot k \cdot K(k) \right) dl_M, \quad (10)$$

$$E_z = -\frac{1}{\pi_l} \int \sigma(M) \sqrt{\frac{r_M}{r_p}} \frac{d}{dz_p} (k \cdot K(k)) dl_M. \quad (11)$$

Для обчислення похідних від еліптичного інтегралу скористаємося наступними відомими співвідношеннями:

$$\frac{dK(k)}{dk} = \frac{E(k)}{k(1-k^2)} - \frac{K(k)}{k}, \quad (12)$$

$$\frac{\partial k}{\partial z_p} = -\frac{(z_p - z_M) k^3}{4r_p \cdot r_M}, \quad (13)$$

$$\frac{\partial k}{\partial r_p} = \frac{k^3}{4r_p} \left(\frac{2}{k^2} - \frac{r_p}{r_M} - 1 \right), \quad (14)$$

де $E(k)$ — повний еліптичний інтеграл другого роду модуля k .

Далі можна знайти модуль значення напруженості електричного поля в проміжку між електродними, як модуль вектора по складових:

$$E = \sqrt{E_r^2 + E_z^2}. \quad (15)$$

Використовуючи раніше визначені певні базисні величини знайдемо, що:

$$E_\sigma = \frac{U_0}{R_n}. \quad (16)$$

Далі врахуємо, що розподіл заряду по поверхні електродів не є безперервною функцією від координат, а є дискретною величиною, яка рівномірно розподілена на елементарних ділянках.

Оскільки поверхня електродів утворює еквіпотенціали, то силові лінії перпендикулярні до них. Тоді для визначення напруженості на ділянці Δl_i використаємо формулу:

$$E_i = \frac{\sigma_i}{\epsilon_0}, \quad (17)$$

де ϵ_0 — діелектрична проникність вакууму.

У безрозмірному вигляді вираз (17) має вигляд

$$E_i^* = 2 \cdot \sigma_i^*. \quad (18)$$

Як видно з рис. 1, напруженість поля буде найвищою в околі електродних насадок, але згідно цих розрахунків ми визначимо область, де напруженість є достатньою для активації молекул, і, таким чином, визначимо область ефективної активації.

Значення напруженості поля повинно бути достатнім для створення коронного розряду при подачі певної газової суміші і, відповідно здійснення іонізації в приелектродній області з генерацією частинок, енергія яких перевищує E_v , що здатно підвищити константу швидкості реакції. Викладена процедура

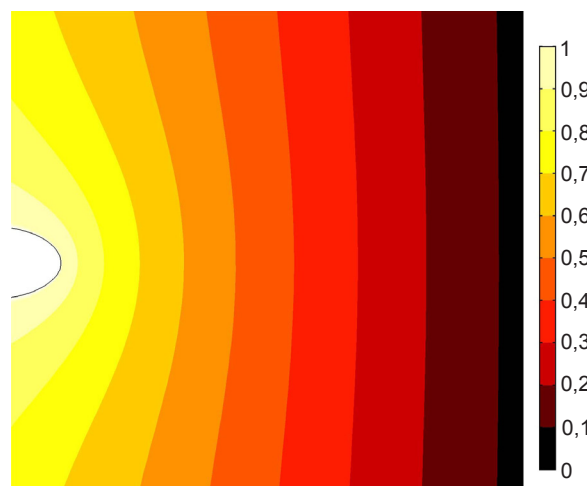


Рис. 1. Розподіл напруженості поля в околі приелектродної вставки (розрахунок в безрозмірних одиницях)

розрахунку дозволяє визначати розподіл напруженості поля при певних значеннях розмірів камери обробки, радіусу зовнішнього електроду, геометричних розмірів електродних насадок, відстані між ними.

2. Стійкість матеріалів електродної системи

Слід також брати до уваги, що в процесі експлуатації робоча частина електроду піддається впливові експлуатаційних чинників, через що відбувається винос матеріалу з поверхні електроду і, відповідно, зміна напруженості поля. Особливо інтенсивно це може відбуватись на початковій стадії, коли залишаються технологічні нерівності внаслідок контакту з різальним інструментом. Нами були досліджені зразки фрагментів зовнішньої частини електродів, які виготовлялись з алюмінію. Як видно з рис. 2 відбувається вирівнювання поверхні внаслідок більш інтенсивного електроерозійного виносу

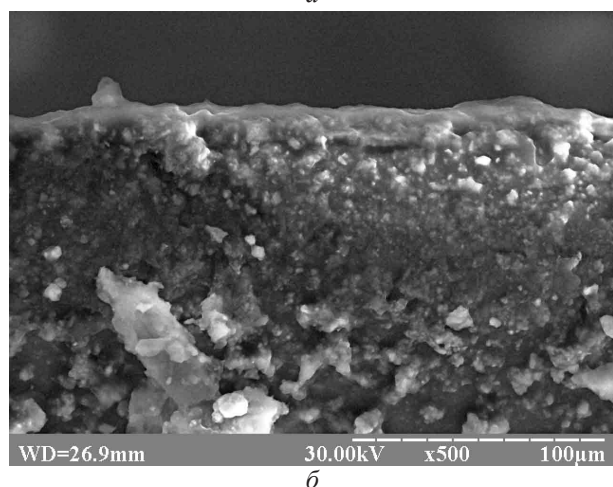
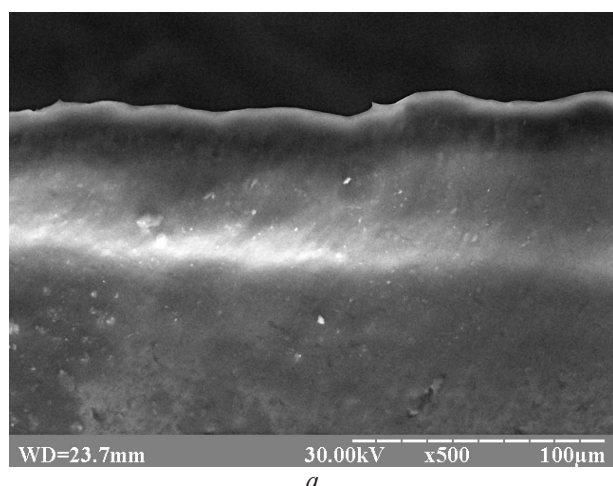


Рис. 2. РЕМ знімки поверхонь електродів: *а* — початковий стан; *б* — після роботи протягом 5 годин в камері коронного розряду

матеріалу в місцях загострення напруженості електричного поля.

Емісія матеріалу електроду при цьому відбувається переважно по границі зерна, про що свідчить розвиненість поверхні. Це зумовлено в свою чергу відмінностями в значеннях електропровідності на границі і в об'ємі зерен. Напрямом підвищення стійкості до електроерозії може бути обробка сильнотривомим електронним пучком [10, 11]

3. Шляхи інтеграції до існуючих технологічних процесів

Проблема виробництва модифікованого вуглецьмісткого палива, в тому числі з застосуванням електрофізичних інструментів інтенсифікації, має постійну складову, яка полягає в обґрунтуванні стратегічної економічної доцільності. Тобто їх промислове впровадження в великих масштабах одночасно стикається з фактом мінливості цін на ринку вуглеводневого палива і відповідно коливання точки прибутковості самої технології. У зв'язку з цим природним шляхом їх інтеграції могло б бути сполучення з новими технологіями видобутку та одержання вуглеводневої сировини. До таких технологій належить, наприклад, видобуток шахтного метану [12]. Слід зазначити, що окрім енергетичної цінності, шахтний метан становить загрозу для довкілля, оскільки його внесок в парниковий ефект в 20 разів більш за вуглекислий газ а також є одним з визначальних чинників для безпеки гірничого виробництва. Слід зазначити, що синтез-газ може також застосовуватись для процесів відновлення в металургії, заміщуючи доменне виробництво [13]. В той же час його поклади в Україні є достатніми для масштабних обсягів освоєння. Промислове впровадження даної технології передбачає наявність комплексу обладнання для стимулювання виділення метану з підземних покладів вугілля та прилеглої до вугільних пластів породи. Грунтуючись на тому, що пропонувані технологічний цикл повинен виключати навантаження на довкілля хімічними сполуками, стимулювання виділення метану повинно відбуватись тільки через створення полів повітряного або газового тиску,

які потім трансформуються в розподілені механічні навантаження на породу [12, 14]. При цьому значення тиску будуть залежати від структури, зокрема, пористості породи. Так, відомо, що пісковик, в залежності від глибини залягання має відмінні значення пористості а також метаноємності [15]. На рис. 3 показано РЕМ знімки зламів зразків породи пісковика, відібраних з глибин 500 м та 600 м. Можемо спостерігати суттєву відмінність зеренної будови в наведених зразках, що потребує дослідження особливостей метановіддачі на кожному горизонті. З роботи [16] відомо, що кінетика виходу метану залежить від співвідношення закритих та відкритих пор, температури та вологості мінералу.

Зазначимо, що радіаційні методи також є ефективним інструментом дослідження

поведінки гірських порід в умовах дії на них зовнішніх чинників, як це, наприклад, описано в роботі [17]. Таким чином, радіаційні технології можна застосовувати для попереднього дослідження елементів породи, з яких передбачається одержувати метан.

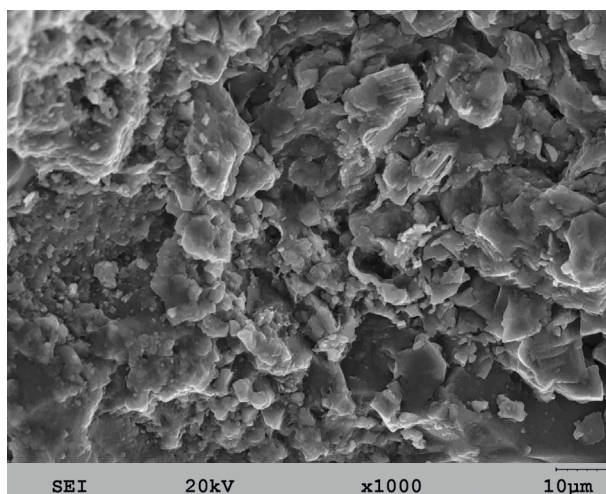
ВИСНОВКИ

Імпульсні джерела електрофізичного радіаційного впливу дозволяють перевести на якісно новий рівень технології модифікації вуглецьмісткого палива та підвищення рентабельності видобутку з нетрадиційних родовищ вуглеводнів. Проектування камер для радіаційної обробки паливної вуглецево-водневої сировини потребує урахування стійкості матеріалів до дії експлуатаційних чинників. Одним з перспективних підходів до впровадження цих технологій в виробництво в умовах України доцільно здійснювати на установках з видобутку шахтного метану.

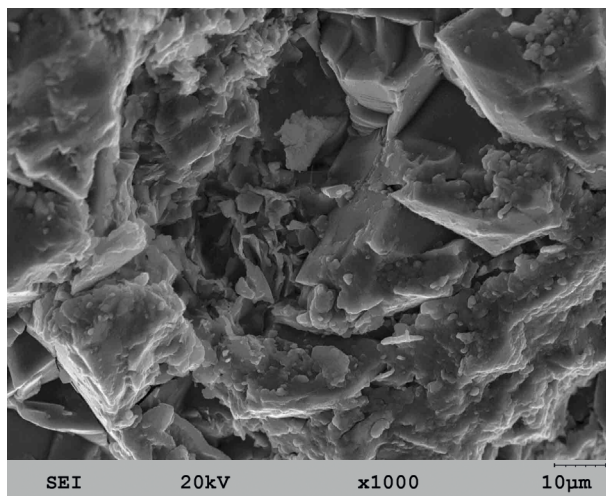
Робота виконана при підтримці проекту НАН України Об. 5.6. –16.

ЛІТЕРАТУРА

1. Мессерле В. Е., Устименко А. Б. Радиационно-плазменная технология переработки угля // KazNU Buletin. Chemical series. — 2012. — № 4(68). — С. 107–112.
2. Котляров О. Л., Яценко В. П. Числове дослідження плазмохімічної обробки пилу низько реакційного вугілля перед спалюванням у топці котла // Проблеми загальної енергетики. — 2007. — № 16. — С. 87–95.
3. Chmielewski A. G. Technological development of EB flue gas treatment based on physics and chemistry of the process // Radiat. Phys. Chem. — 1995. — No. 46. — P. 1057–1062.
4. Клепиков В. Ф., Базалесев М. І., Литвиненко В. В., Касаткін Ю. О., Молев О. С., Корда В. Ю., Прохоренко Є. М., Робук В. М. Розробка та впровадження радіаційних технологій модифікації твердих тіл та обробки конденсованих середовищ // Східно-європейський журнал передових технологій. — 2013. — Т. 2/5(62). — С. 4–9.
5. Boyko M. I., Yevdoshenko L. S., Zarochentsev O. I., Ivanov V. M., Koniaga S. F. The high-voltage complex with two high-frequency pulse generators for regulating the modes of corona discharges and barrier ones during a treatment



a



b

Рис. 3. РЕМ знімки зразків пісковика, видобутого з глибини: *a* — 500 м; *b* — 600 м

- of gas hydrocarbons // Technical Electrodynamics. — 2012. — No. 2. — P. 105–106.
6. Пушкарев А. И., Ремнев Г. Е. Прикладная плазмохимия: учебное пособие — Томск: Изд-во Томского политехнического университета, 2011. — 258 с.
 7. Boyko M. I., Bortsov A. V., Yevdoshenko L. S., Ivanov V. M. Generators of high-voltage pulses with a repetition rate of up to 50,000 pulses per second // Instruments and experimental techniques. — 2011. — No. 4. — P. 92–101.
 8. Sadiku, Matthew N. O. Numerical techniques in electromagnetics. — N. -Y.: CRC press, 2001. — 750 p.
 9. Тозони О. В. Расчет электромагнитных полей на вычислительных машинах. — К.: Техніка, 1967. — 252 с.
 10. Batracov A. B. et al. The particularities of the high current relativistic electron beams influence on construction materials targets // Problems of Atomic Science and Technology. ser. Nucl. Phys. Inv. (61). — 2013. — No. 6(88). — P. 225–229.
 11. Kobets A. G., Horodek P. R., Lytvynenko V. V., Startsev O. A., Lonin Yu. F., Ponomarev A. G., Uvarov V. T. Melting effect on high current electron beam on aluminum alloy 1933 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. — 2015. — Vol. 51, No. 5. — P. 478–482.
 12. Булат А. Ф., Кирик Г. В. Энергоэффективные компрессорные машины в процессах добычи угля и метана // Геотехнічна механіка. — 2014. — № 115. — С. 3–15.
 13. Tsvetkov Yu. V. Plasma metallurgy: current state, problems and prospects // Pure Appl. Chem. — 1999. — Vol. 71, No. 10. — P. 1853–1862.
 14. Булат А. Ф., Кирик Г. В., Шевченко В. Г. Комплексное решение проблем безопасности при разработке месторождений углеводородов с применением компрессорного оборудования // Геотехнічна механіка. — 2014. — № 119. — С. 3–14.
 15. Абрамов Ф. А., Шевелев Г. А. Свойства выбросоопасных песчаников как породы-коллектора. — К.: Наук. думка, 1972. — 98 с.
 16. Стариков Г. П., Завражин В. В., Мельников Д. В., Бойко А. Н. Сорбционные исследования выбросоопасного песчаника // Физико-технические проблемы горного производства: 36. науч. пр. — 2009. — Вып. 12. — С. 108–112.
 17. Bazaleev N. I., Banduryan B. B., Ivankina T. I., Klepikov V. F., Lytvynenko V. V., Lonin Yu. F., Nikitin A. N., Ponomarev A. G., Robuk V. N., Uvarov V. V., Uvarov V. T. Simulating the radiation transformations in rocks: potential media for radioactive waste disposal // Physics of Particles and Nuclei Letter. — 2009. — Vol. 6, No. 5. — P. 417–423.
- ## LITERATURA
1. Messerle V. E., Ustimenko A. B. Radiacionno-plazmennaya tehnologiya pererabotki uglya // KazNU Buletin. Chemical series. — 2012. — No. 4(68). — P. 107–112.
 2. Kotlyarov O. L., Yacenko V. P. Chislove doslidzhennya plazmohimichnoї obrobki pilu niz'ko reakciynogo vugillya pered spalyvannyam u topci kotla // Problemi zagal'noї energetiki. — 2007. — No. 16. — P. 87–95.
 3. Chmielewski A. G. Technological development of EB flue gas treatment based on physics and chemistry of the process // Radiat. Phys. Chem. — 1995. — No. 46. — P. 1057–1062.
 4. Klepikov V. F., Bazaleev M. I., Litvinenko V. V., Kasatkin Yu. O., Molev O. S., Korda V. Yu., Prohorenko Є. M., Robuk V. M. Rozrobka ta vprovadzhennya radiacijnih tehnologij modifikacij tverdih til ta obrobki kondensovanih sereдовisch // Shidno-evropejs'kij zhurnal peredovih tehnologij. — 2013. — Vol. 2/5(62). — P. 4–9.
 5. Boyko M. I., Yevdoshenko L. S., Zarochen-tsev O. I., Ivanov V. M., Koniaga S. F. The high-voltage complex with two high-frequency pulse generators for regulating the modes of corona discharges and barrier ones during a treatment of gas hydrocarbons // Technical Electrodynamics. — 2012. — No. 2. — P. 105–106.
 6. Pushkarev A. I., Remnev G. E. Prikladnaya plazmohimiya: uchebnoe posobie. — Tomsk: Izd-vo Tomskogo politehnicheskogo universiteta, 2011. — 258 p.
 7. Boyko M. I., Bortsov A. V., Yevdoshenko L. S., Ivanov V. M. Generators of high-voltage pulses with a repetition rate of up to 50,000 pulses per second // Instruments and experimental techniques. — 2011. — No. 4. — P. 92–101.
 8. Sadiku, Matthew N. O. Numerical techniques

- in electromagnetics. — N. -Y.: CRC press, 2001. — 750 p.
9. Tozoni O. V. Raschet elektromagnitnyh polej na vychislitel'nyh mashinah. — K.: Tehnika, 1967. — 252 p.
 10. Batracov A. B. et al. The particularities of the high current relativistic electron beams influence on construction materials targets // Problems of Atomic Science and Technology. ser. Nucl. Phys. Inv. (61). — 2013. — No. 6(88). — P. 225–229.
 11. Kobets A. G., Horodek P. R., Lytvynenko V. V., Startsev O. A., Lonin Yu. F., Ponomarev A. G., Uvarov V. T. Melting effect on high current electron beam on aluminum alloy 1933 // Surface Engineering and Applied Electrochemistry. — 2015. — Vol. 51, No. 5. — P. 478–482.
 12. Bulat A. F., Kirik G. V. Energoeffektivnye kompressornye mashiny v processah dobychi uglya i metana // Geotekhnichna mehanika. — 2014. — No. 115. — P. 3–15.
 13. Tsvetkov Yu. V. Plasma metallurgy: current state, problems and prospects // Pure Appl. Chem. — 1999. — Vol. 71, No. 10. — P. 1853–1862.
 14. Bulat A. F., Kirik G. V., Shevchenko V. G. Kompleksnoe reshenie problem bezopasnosti pri razrabotke mestorozhdenij uglevodorodov s primeneniem kompressornogo oborudovaniya // Geotekhnichna mehanika. — 2014. — No. 119. — P. 3–14.
 15. Abramov F. A., Shevelev G. A. Svoystva vybrosoopasnyh peschanikov kak porodykolektora. — K.: Nauk. dumka, 1972. — 98 p.
 16. Starikov G. P., Zavrazhin V. V., Mel'nikov D. V., Bojko A. N. Sorbcionnye issledovaniya vybrosoopasnogo peschanika // Fiziko-tehnicheskie problemy gornogo proizvodstva: Zb. nauk. pr. — 2009. — Vup. 12. — P. 108–112.
 17. Bazaleev N. I., Banduryan B. B., Ivankina T. I., Klepikov V. F., Lytvynenko V. V., Lonin Yu. F., Nikitin A. N., Ponomarev A. G., Robuk V. N., Uvarov V. V., Uvarov V. T. Simulating the radiation transformations in rocks: potential media for radioactive waste disposal // Physics of Particles and Nuclei Letter. — 2009. — Vol. 6, No. 5. — P. 417–423.

ЛЮМИНЕСЦЕНЦИЯ КВАРЦЕВОГО СТЕКЛА, ИНДУЦИРОВАННАЯ РЕНТГЕНОВСКИМ ИЗЛУЧЕНИЕМ

**И. Н. Мисюра¹, С. И. Кононенко¹, О. В. Калантарьян¹, В. П. Журенко¹,
Р. В. Скиба¹, С. С. Авотин², Н. Я. Рохманов²**

¹Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
г. Харьков, Украина,

²Харьковский национальный аграрный университет им. В. В. Докучаева,
г. Харьков, Украина

Поступила в редакцию 22.09.2016

В работе была исследована люминесценция кварцевого стекла, которая возбуждалась рентгеновским излучением с энергиями фотонов до 60 кэВ. В измеренных спектрах было зафиксировано наличие двух интенсивных полос люминесценции кварца с максимумами 3,1 эВ (голубая полоса) и 4,3 эВ (УФ полоса), которые связаны с известными типами собственных дефектов. Положение максимума голубой полосы отличается от случая ионолюминесценции. Мощное влияние высокой удельной энергии, которую ионы теряют в веществе, приводит к модификации собственного дефекта кварца и смещению максимума голубой полосы с 3,1 эВ до 2,7 эВ. Экспериментальные спектры радиолюминесценции хорошо фитируются тремя функциями Гаусса.

Ключевые слова: кварцевое стекло, люминесценция, рентгеновское излучение.

ЛЮМІНЕСЦЕНЦІЯ КВАРЦЕВОГО СКЛА, ІНДУКОВАНА РЕНТГЕНІВСЬКИМ ВИПРОМІНЮВАННЯМ

**І. М. Мисюра, С. І. Кононенко, О. В. Калантарьян, В. П. Журенко,
Р. В. Скиба, С. С. Авотін, М. Я. Рохманов**

У роботі була досліджена люмінесценція кварцевого скла, яка збуджувалася рентгенівським випромінюванням з енергіями фотонів до 60 кеВ. У вимірних спектрах було зафіксовано наявність двох інтенсивних смуг люмінесценції кварцу з максимумами 3,1 еВ (блакитна смуга) та 4,3 еВ (УФ смуга), які пов'язані з відомими типами власних дефектів. Положення максимуму блакитної смуги відрізняється від випадку іонолюмінесценції. Потужний вплив високої питомої енергії, яку іони втрачають у речовині, призводить до модифікації власного дефекту кварцу і зміщенню максимуму блакитної смуги з 3,1 еВ до 2,7 еВ. Експериментальні спектри радіолюмінесценції добре фітуються трьома функціями Гауса.

Ключові слова: кварцове скло, люмінесценція, рентгенівське випромінювання.

LUMINESCENCE OF QUARTZ GLASS INDUCED BY X-RAYS

**I. Mysiura, O. Kalantaryan, S. Kononenko, V. Zhurenko,
R. Skiba, S. Avotin, N. Rokhmanov**

The paper was investigated luminescence of quartz glass excited by X-rays with photon energies up to 60 keV. In the measured luminescence spectra of quartz was observed presence of two intense bands at 3.1 eV (blue) and 4.3 eV (UV) related to its own defects. Position of maximum blue band different from the case ion luminescence. Effect of high energy that ions lose in substance, leading to modifications of quartz defect and maximum of blue band shifting from 3.1 eV to 2.7 eV. The experimental radioluminescence spectra can be well fitted by three Gaussian function.

Keywords: quartz glass, luminescence, X-rays.

ВВЕДЕНИЕ

Кварц широко распространенный конструкционный и технологический материал во многих отраслях современной науки и техники. Он активно применяется в условиях, когда ионизирующие излучения различной

природы воздействуют на его поверхность и объем. Облучение ионизирующим излучением кварца происходит в процессе эксплуатации его в плазменных установках (термоядерных, плазмо-химических и пр.) [1], в космическом пространстве, при

проведении различных технологических процессов, таких как имплантация, распыление и т. п. [2]. Кроме того, оптические волноводы, изготовленные из кварца, имеют малое затухание и высокую пропускную способность и широко используются в современной науке и технике [3]. Они используются для передачи больших объемов данных, полученных в физике высоких энергий на современных установках, таких как большой адронный коллайдер (LHC) [4]. Низкий вес и объем, связанный с этими линиями передачи, являются ключевыми преимуществами для их использования в космическом корабле [5, 6] или для диагностики плазмы в термоядерных установках, таких как JET или строящийся ITER [7, 8].

Воздействие ионизированного излучения на кварц приводит к изменению его структуры. Направленное изменение свойств кварца может быть целью технологического процесса. Наиболее существенно изменяется структура кварцевого стекла при облучении его ионными пучками. При движении быстрого иона в твердом теле происходят процессы образования как точечных дефектов, так и каскадов дефектов, их отжиг, рекомбинация и т. п. Кроме того, процесс дефектообразования сопровождается различными сопутствующими явлениями (распылением материала, электронной эмиссией, генерацией фотонов различных энергий, в том числе в оптическом диапазоне) [9, 10].

Сопутствующим эффектом процессу дефектообразования является люминесценция [11]. Оптическое излучение возникает при перестройке структуры твердого тела под воздействием частицы, движущейся в веществе. Эта перестройка может проявляться в виде непосредственного создания дефектов (как точечных, так и дефектов электронной структуры), либо в виде генерации частиц и квазичастиц, которые могут распространяться по твердому телу [11]. Распад квазичастицы может также привести к образованию дефектов. Для обоих каналов диссипации энергии частицы релаксационные процессы могут привести к генерации электромагнитной волны. Источник энергии в обоих случаях это

ионизирующее излучение. В случае возбуждения люминесцентного излучения заряженной частицей, движущейся в веществе, энергия в электронную систему твердого тела в основном передается непосредственно за счет кулоновского взаимодействия.

Идеальная структура кварца изображена на рис. 1 [12]. В процессе производства возникают дефекты структуры, влияющие на свойства вещества. Весьма существенно эти дефекты влияют на люминесцентные процессы, индуцированные ионизирующим излучением. Люминесценцию кварца вызывает облучение образца потоками заряженных частиц (электронами и ионами), нейтронами, фотонами различных энергий.

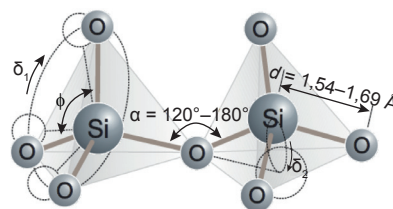


Рис. 1. Трехмерная схема фрагмента идеальной структуры кварца. Структура определяется несколькими параметрами: длина связи Si-O (d), угол при вершине тетраэдра (ϕ), угол между тетраэдрическими структурами (α) и углы закручивания связей (δ_1 , δ_2)

Кварц прозрачен в видимом и ближнем УФ диапазоне длин волн и поэтому свет, который генерируется во всей области облучения, выходит из образца и может быть зарегистрирован. В оптическом диапазоне длин волн зарегистрировано ряд люминесцентных полос, которым соответствует наличие в образце различных дефектов [14]. Наиболее интенсивные из них возбуждаются при кулоновском взаимодействии заряженных частиц с атомами вещества. На рис. 2 приведен спектр люминесценции плавленого кварца индуцированной протонами с энергиями 1, 6 МэВ [15]. Спектр состоит из трех широких полос:

- ультрафиолетовая полоса с максимумом около 285 нм (УФП);
- голубая полоса с максимумом около 456 нм (ГП);
- красная полоса с максимумом около 650 нм (КП).

В настоящее время генерацию этих полос в люминесцентных спектрах связывают

с наличием в кварце собственных дефектов [9, 10, 16]. Эти дефекты создаются еще на стадии производства кварцевого стекла и есть в любом образце. Кроме того, они дополнительно создаются при движении ионов в веществе мишени за счет кулоновского взаимодействия с его атомами. Излучение в УФП и ГП чаще всего связывают с собственными дефектами кварца — E' центрами или кислородно-дефицитными центрами (КДЦ) (oxygen-deficiency centers — ODC). Это либо кислородная вакансия, либо двухкоординированный кремний, либо временно образующийся атом кремния с одной разорванной связью с кислородом за счет распада автолокализованного экситона $\equiv\text{Si}\cdot$ [8, 10]. УФП связывается с ODC (I), а ГП — ODC (II) [14].

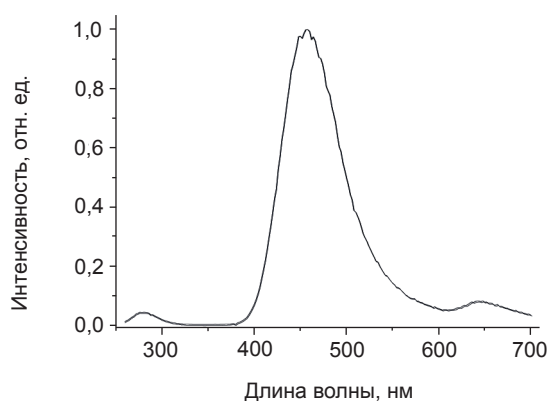


Рис. 2. Спектр люминесценции кварцевого стекла, возбужденной ионами водорода с энергией 1,6 МэВ, угол наблюдения 45°

Излучение в КП с максимумом на длине волны около 650 нм все исследователи связывают с собственным дефектом другого типа – немостиковым кислородом (НМКЦ) (non-bridging oxygen hole center — NBOHC) [8, 10, 16]. Это атом кислорода с одной разорванной связью $\equiv\text{Si}-\text{O}\cdot$. НМК образуются при производстве кварцевого стекла, особенно активно при наличии групп ОН в образце (см. рис. 3 [14]). Количество групп ОН в кварцевом стекле является важным параметром и обязательно указывается в паспорте.

Однако эта реакция не является единственным способом создания НМКЦ.



Рис. 3. Возможный процесс создания НМКЦ в кварце

Оборванные связи кислорода могут быть созданы во влажных и в сухом (незначительное количество ОН-групп) кварцевом стекле с помощью разрыва деформированной (напряженной) Si-O связи ($\equiv\text{Si}\cdots\text{O}-\text{Si}\equiv$) в его структуре (рис. 4 [14]).

Интенсивность ЛИ напрямую связана с плотностью (числом) активных дефектов в кварце. Дефекты в образце можно разделить на следующие группы:

- первичные дефекты образца;
- дефекты, созданные ионами;
- пассивированные (модифицированные) дефекты.

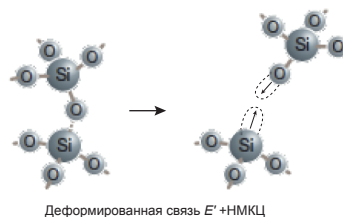


Рис. 4. Схематическая модель E' -центра в чистом SiO_2 , стрелками обозначен неспаренный спин, пунктиром — орбитали

Суммарный вклад каждой из этих групп дефектов определяет интенсивность ЛИ. Кроме того, происходят процессы отжига (рекомбинации) дефектов, влияющие на интенсивность ЛИ.

Процессы возбуждения и создания дефектов существенно интенсифицируются при наличии внешнего воздействия. Достаточно хорошо изучена люминесценция кварцевого стекла, возбужденная движущимися в веществе ионами и электронами. Радиолюминесценция и влияние рентгеновских квантов на структуру и свойства кварцевого стекла изучены значительно меньше.

В работе исследуется люминесценция кварцевого стекла, индуцированная рентгеновским излучением с энергией до 60 кэВ. Рассмотрены возможные причины отличия спектров радиолюминесценции от спектров ионо- и катодолюминесценции.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ УСТАНОВКА И МЕТОДИКА ИЗМЕРЕНИЙ

Экспериментальные работы по изучению радиолюминесценции кварцевого стекла проводились на установке, блок-схема которой приведена на рис. 5. Эксперименты проводились с использованием в качестве источника

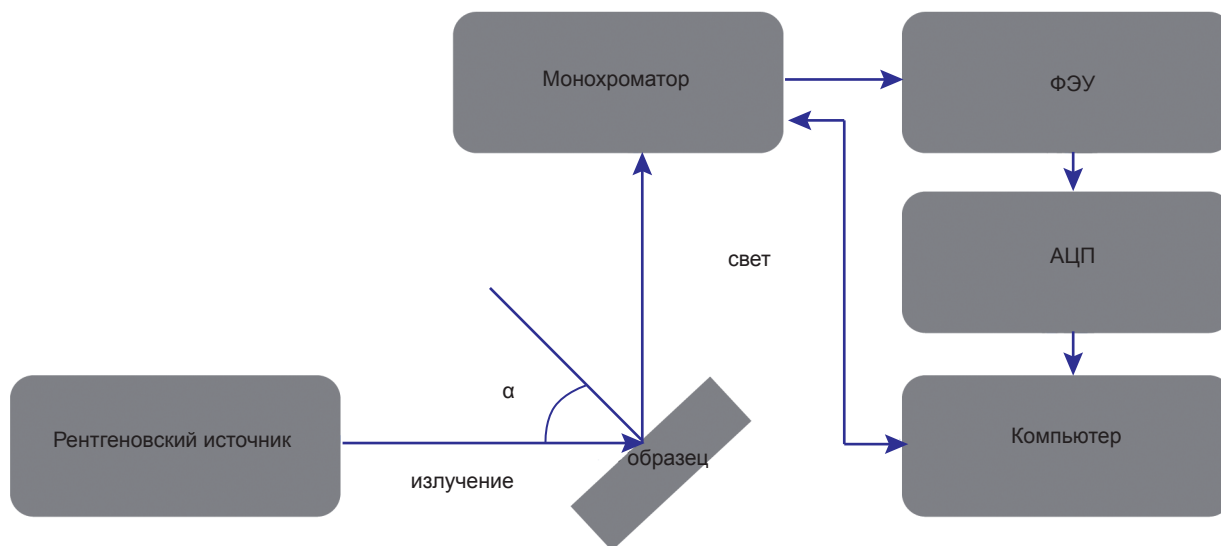


Рис. 5. Блок-схема экспериментальной установки по исследованию радиолуминесценции кварцевого стекла

рентгеновского излучения установки УРС-60 (рентгеновская трубка с медным анодом БСВ-4). Рабочее напряжение трубки до 60 кВ, ток — до 10 мА. Анод располагался под углом 90° к электронному пучку и к бериллиевому окну. Спектр рентгеновского излучения состоял из характеристического рентгеновского излучения медного анода и тормозного излучения электронов.

Люминесцентное излучение образца фокусировалось кварцевым конденсором на входную щель монохроматора МДР-23. Оптический сигнал преобразовывался фотоэлектронным умножителем типа ФЭУ-100, выход которого подключался к входному усилителю блока АЦП, соединенного с компьютером. При помощи компьютера осуществлялось управление экспериментом, а также накопление и обработка экспериментальных данных.

Экспериментальные образцы представляли собой плоскопараллельные пластины с полированной поверхностью диаметром 21 мм и толщиной 1 мм, изготовленные из кварцевого стекла марки КУ-1.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ДИСКУССИЯ

На рис. 6 приведен спектр люминесценции кварцевого стекла, индуцированной рентгеновским излучением. В спектре наблюдается широкая полоса с максимумом около 395 нм (3,1 эВ) и шириной на полувысоте 85 нм. В спектре также наблюдается менее

интенсивная УФП с максимумом около 290 нм. На красном крыле спектра наблюдается особенность в районе 570 нм.

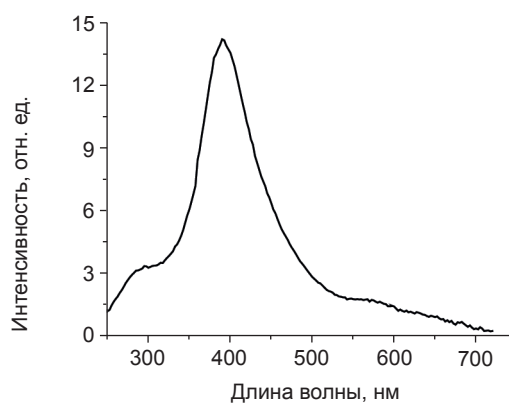


Рис. 6. Спектр люминесценции кварца, индуцированной рентгеновским излучением

Люминесценция — это процесс случайных равновесных переходов электронов между уровнями в твердом теле, поэтому функция распределения случайной величины — энергии фотонов, часто аппроксимируется функцией Гаусса. Корректно процесс фитирования спектров проводить с графиками, построенными в энергетических единицах. Наилучший результат показывает аппроксимация тремя функциями Гаусса. Это указывает на наличие еще одной слабой полосы люминесценции кварцевого стекла помимо обсуждаемых ранее. Результаты фитирования экспериментальных данных приведены на рис. 7.

В экспериментах по ионолюминесценции максимум ГП располагался в области 2,7 эВ

(450 нм) [15]. Наличие полосы люминесценции с максимумом 3,1 эВ в некоторых работах связывалось с присутствием в образце примесных атомов германия, которые создают центры люминесценции в этой области длин волн [10]. Однако в экспериментах по фотолюминесценции, проведенных с кварцевыми образцами, допированными германием (до 2 %) и беспримесными, было показано, что спектры люминесценции, измеренные в обоих случаях, практически не отличаются [17].

Возбуждение люминесценции в кварцевом стекле при облучении рентгеновским излучением происходит через «электронный канал»: генерацию электронов за счет поглощения энергии фотонов. Существуют три основных механизма создания таких электронов: комптоновское и рэлеевское рассеяние рентгеновских фотонов, а также фотоэффект [11]. Как показывают оценки, основным механизмом возбуждения люминесценции в нашем случае является фотоэффект. Таким образом, ситуация подобна катодолюминесценции при средних энергиях электронов до 60 кэВ. Исследование дозовой зависимости катодолюминесценции плавленого кварца показало, что существует интервал времени в начале облучения, когда существуют одновременно обе полосы КДЦ: 3,1 эВ и 2,7 эВ [19]. Кроме того, для недопированной пленки кварца методом фотолюминесценции было показано, что короткое время существуют в окрестности 3,1 эВ две полосы 3,08 эВ ($\tau \sim 100$ мкс) и 3,15 эВ ($\tau \sim 10$ мс) [20].

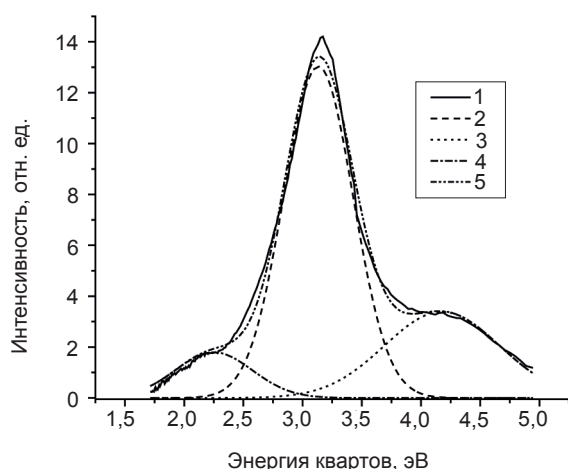


Рис. 7. Спектр излучения кварца, фитированный функциями Гаусса: 1 — экспериментальная кривая; 2–4 гауссианы с центрами в 3,1, 4,2 и 2,2 эВ соответственно; 5 — сумма 2–4 гауссиан

Наличие полосы собственной люминесценции кварцевого стекла с максимумом 3,1 эВ (2,7 эВ) связывается с наличием кислородно-дефицитных центров в образце [10, 21]. В начале воздействия ионизирующего излучения энергия, соответствующая максимуму ЛИ, равна 3,1 эВ. Интенсивное воздействие заряженных частиц приводит к модификации этого центра и, соответственно, уменьшению максимального значения энергии эмитированных фотонов до 2,7 эВ.

Существенные отличия в прохождении через вещество заряженных частиц и фотонов заключаются в значительной разнице величины плотности поглощенной веществом (потерянной частицей) энергии. 1,6 МэВ-е ионы, возбудившие люминесценцию, спектр которой представлен на рис. 2, полностью отдают всю свою энергию в слое толщиной 30,61 мкм с начальными удельными потерями на входе в вещество 3,349 эВ/Å (данные получены в пакете SRIM). Большая часть рентгеновских фотонов со значительно меньшей энергией (40–60 кэВ) пронизывают образец насквозь. Меньшая часть их отдает свою энергию в точечных местах, равномерно распределенных во всем облучаемом объеме образца. Энергия, поглощенная кварцевым стеклом при ионной имплантации, приводит к модификации КДЦ дефекта, при этом максимум люминесцентной полосы заметно смещается из района 400 нм (3,1 эВ) на длину волны 450 нм (2,7 эВ).

ВЫВОДЫ

В работе изучалась радиолюминесценция кварцевого стекла, индуцированная рентгеновским излучением с энергией до 60 кэВ. В измеренных спектрах зафиксировано наличие двух полос люминесценции кварца, которые связываются с наличием в образце собственных дефектов типа КДЦ (ODC (I) и ODC (II)). Отмечено, что длина волны максимума ГП равнялась 400 нм (3,1 эВ), что характерно для фото- и радиолюминесценции и для катодолюминесценции в начале облучения. Это можно объяснить тем, что воздействие на кислородно-дефицитный центр излучения с большой плотностью поглощенной энергией (ионо- и катодолюминесценция) приводит к модификации его

с изменением положения максимума с 400 нм (3,1 эВ) на 450 нм (2,7 эВ). В предположении о стохастичности процесса люминесценции проведено фиттирование полученных спектров двумя функциями Гаусса, центры которых достаточно хорошо совпадают с максимумами полос люминесцентного излучения.

ЛИТЕРАТУРА

1. Brichard B., Fernandez A., Ooms H. Radiation-hardening techniques of dedicated optical fibres used in plasma diagnostic systems in ITER // *Journal of Nuclear Materials*. — 2004. — Vol. 329–333. — P. 1456–1460.
2. Goorsky M. Ion Implantation. InTech, 2012. — P. 330–335.
3. Girard S., Kuhnhen J., Gusarov A., Brichard B., Van Uffelen M. Radiation Effects on Silica-Based Optical Fibers: Recent Advances and Future Challenges // *IEEE Transactions on Nuclear Science*. — 2013. — Vol. 60, No. 3. — P. 2015–2036.
4. Troska J., Cervelli G., Faccio F., Gill K., Grabit R., Jareno R. M., Sandvik A. -M., Vasey F. Optical readout and control systems for the CMS tracker // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* — 2003. — Vol. 50, No. 4. — P. 1067–1072.
5. Marshall P. W., Dale C. J., LaBel K. A. Space radiation effects in high performance fiber optic data links for satellite data management // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* — 1996. — Vol. 43, No. 2. — P. 645–653.
6. Barnes C., Dorsky L., Johnston A., Bergman L., Stassinopoulos E. Overview of fiber optics in the natural space environment // *Proc. SPIE Fiber Optics Reliability: Benign and Adverse Environments IV*. — 1990. — Vol. 1366. — P. 9–16.
7. Kakuta T., Shikama T., Nishitani T., Brichard B., Krassilnikov A., Tomashuk A., Yamamoto S., Kasai S. Round-robin irradiation test of radiation resistant optical fibers for ITER diagnostic application // *J. Nucl. Mater.* — 2002. — Vol. 307–311. — P. 1277–1281.
8. Ermolaeva G. M., Eronyan M. A., Dukelskii K. V., Komarov A. V., Kondratev Y. N., Serkov M. M., Tolstoy M. N., Shilov V. B., Shevandin V. S., Powell H. T., Thompson C. E. Low-dispersion optical fiber highly transparent in the UV spectral range // *Opt. Eng.* — 2004. — Vol. 43. — P. 2896–2903.
9. Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *Journal of Non-Crystalline Solids*. — 1998. — Vol. 239. — P. 16–48.
10. Griscom D. L. A Minireview of the Natures of Radiation-Induced Point Defects in Pure and Doped Silica Glasses and Their Visible/Near-IR Absorption Bands, with Emphasis on Self-Trapped Holes and How They Can Be Controlled // *Physics Research International*. — 2013. — Vol. 2. — P. 1–14.
11. Силинь А. Р., Трухин А. Н. Точечные дефекты и элементарные возбуждения в кристаллическом и стеклообразном SiO₂. — Рига: Зинатне, 1985. — 244 с.
12. Галунов Н. З., Семиноженко В. П., Радиолюминесценция органических конденсированных сред. — Киев: «Наукова думка», 2015. — С. 72–75.
13. Henderson G. S., Baker D. R. Synchrotron Radiation: Earth, Environmental and Material Sciences Applications // *Short Course Series* — 2002. — Vol. 30. — P. 159–178.
14. Salh R. Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review / *Crystalline Silicon-Properties and Uses* / editor Basu S. — Rijeka, Croatia: InTech, 2011. — P. 137–150.
15. Kononenko S. I., Kalantaryan O. V., Muratov V. I. Quartz investigation under fast proton irradiation by luminescence method // *Func. Mat.* — 2003. — Vol. 10. — P. 1–7.
16. Trukhin A. N. Self-trapped exciton luminescence in α -quartz // *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B*. — 1994. — Vol. 91. — P. 334–337.
17. Corazza A., Crivelli B., Martini M., Spinolo G. The double nature of the 3.1 eV emission in silica and in Ge-doped silica // *Journal of Physics: Condensed Matter*. — 1995. — Vol. 7, No. 33.
18. Koyama H. Cathodoluminescence study of SiO₂ // *J. Appl. Phys.* — 1980. — Vol. 51. — P. 2228–2235.
19. Colin E. J., Embree D. Correlations of the 4.77–4.28 eV luminescence band in silicon dioxide with the oxygen vacancy // *J. Appl. Phys.* — 1976. — Vol. 47. — P. 5365.
20. Sakurai Y. The 3.1 eV photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass // *J Non-Cryst. Solids*. — 2000. — Vol. 271. — P. 218–223.

21. Kononenko S. I., Kalantaryan O. V., Muratov V. I., Zhurenko V. P. Silica luminescence induced by fast light ions // *Radiat. Meas.* — 2007. — Vol. 42. — P. 751–754.

LITERATURA

1. Brichard B., Fernandez A., Ooms H. Radiation-hardening techniques of dedicated optical fibres used in plasma diagnostic systems in ITER // *Journal of Nuclear Materials.* — 2004. — Vol. 329–333. — P. 1456–1460.
2. Goorsky M. Ion Implantation. InTech, 2012. — P. 330–335.
3. Girard S., Kuhnhen J., Gusarov A., Brichard B., Van Uffelen M. Radiation Effects on Silica-Based Optical Fibers: Recent Advances and Future Challenges // *IEEE Transactions on Nuclear Science.* — 2013. — Vol. 60, No. 3. — P. 2015–2036.
4. Troska J., Cervelli G., Faccio F., Gill K., Grabit R., Jareno R. M., Sandvik A. -M., Vasey F. Optical readout and control systems for the CMS tracker // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* — 2003. — Vol. 50, No. 4. — P. 1067–1072.
5. Marshall P. W., Dale C. J., LaBel K. A. Space radiation effects in high performance fiber optic data links for satellite data management // *IEEE Trans. Nucl. Sci.* — 1996. — Vol. 43, No. 2. — P. 645–653.
6. Barnes C., Dorsky L., Johnston A., Bergman L., Stassinopoulos E. Overview of fiber optics in the natural space environment // *Proc. SPIE Fiber Optics Reliability: Benign and Adverse Environments IV.* — 1990. — Vol. 1366. — P. 9–16.
7. Kakuta T., Shikama T., Nishitani T., Brichard B., Krassilnikov A., Tomashuk A., Yamamoto S., Kasai S. Round-robin irradiation test of radiation resistant optical fibers for ITER diagnostic application // *J. Nucl. Mater.* — 2002. — Vol. 307–311. — P. 1277–1281.
8. Ermolaeva G. M., Eronyan M. A., Dukelskii K. V., Komarov A. V., Kondratev Y. N., Serkov M. M., Tolstoy M. N., Shilov V. B., Shevandin V. S., Powell H. T., Thompson C. E. Low-dispersion optical fiber highly transparent in the UV spectral range // *Opt. Eng.* — 2004. — Vol. 43. — P. 2896–2903.
9. Skuja L. Optically active oxygen-deficiency-related centers in amorphous silicon dioxide // *Journal of Non-Crystalline Solids.* — 1998. — Vol. 239. — P. 16–48.
10. Griscom D. L. A Minireview of the Natures of Radiation-Induced Point Defects in Pure and Doped Silica Glasses and Their Visible/Near-IR Absorption Bands, with Emphasis on Self-Trapped Holes and How They Can Be Controlled // *Physics Research International.* — 2013. — Vol. 2. — P. 1–14.
11. Silin' A. R., Truhin A. N. *Tochechnye defekty i elementarnye vzbuzhdeniya v kristallicheskom i stekloobraznom SiO₂.* — Riga: Zinatne, 1985. — 244 p.
12. Galunov N. Z., Seminozhenko V. P., Radiolyuminescenciya organicheskikh kondensirovannyh sred. — Kiev: «Naukova dumka», 2015. — P. 72–75.
13. Henderson G. S., Baker D. R. *Synchrotron Radiation: Earth, Environmental and Material Sciences Applications* // Short Course Series — 2002. — Vol. 30. — P. 159–178.
14. Salh R. *Defect Related Luminescence in Silicon Dioxide Network: A Review / Crystalline Silicon-Properties and Uses / editor Basu S.* — Rijeka, Croatia: InTech, 2011. — P. 137–150.
15. Kononenko S. I., Kalantaryan O. V., Muratov V. I. Quartz investigation under fast proton irradiation by luminescence method // *Func. Mat.* — 2003. — Vol. 10. — P. 1–7.
16. Trukhin A. N. Self-trapped exciton luminescence in *a*-quartz // *Nucl. Instr. and Meth. Phys. Res. B.* — 1994. — Vol. 91. — P. 334–337.
17. Corazza A., Crivelli B., Martini M., Spinolo G. The double nature of the 3.1 eV emission in silica and in Ge-doped silica // *Journal of Physics: Condensed Matter.* — 1995 — Vol. 7, No. 33.
18. Koyama H. Cathodoluminescence study of SiO₂ // *J. Appl. Phys.* — 1980. — Vol. 51. — P. 2228–2235.
19. Colin E. J., Embree D. Correlations of the 4.77–4.28 eV luminescence band in silicon dioxide with the oxygen vacancy // *J. Appl. Phys.* — 1976. — Vol. 47. — P. 5365.
20. Sakurai Y. The 3.1 eV photoluminescence band in oxygen-deficient silica glass // *J Non-Cryst. Solids.* — 2000. — Vol. 271. — P. 218–223.
21. Kononenko S. I., Kalantaryan O. V., Muratov V. I., Zhurenko V. P. Silica luminescence induced by fast light ions // *Radiat. Meas.* — 2007. — Vol. 42. — P. 751–754.

PACS: 621.715:539.376

ИЗМЕНЕНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ КОНСТРУКЦИОННОГО СПЛАВА АК8 В РЕЗУЛЬТАТЕ ВОЗДЕЙСТВИЯ ЭЛЕКТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ

**В. Ф. Клепиков¹, Е. М. Прохоренко¹, В. В. Литвиненко¹, В. В. Брюховецкий¹,
С. Е. Донец¹, В. Н. Борискин², А. Н. Довбня², Н. А. Шульгин², Т. Г. Прохоренко³**

¹*Институт электрофизики и радиационных технологий НАН Украины,*

²*ІНЦ Харківський фізико-технічний інститут НАН України,*

³*Харьковский национальный автомобильно-дорожный университет*

Поступила в редакцию 10.10.2016

Изучалась эффективность применения электронных пучков для исследования воздействия ионизирующего излучения на конструкционные сплавы 2014 (АК8). Измерялись механические характеристики (твердость, предельная прочность, условный предел текучести) образцов до и после облучения. Исследовалось изменение структуры конструкционных сплавов, которое произошло в результате воздействия пучка электронов.

Ключевые слова: алюминиевый сплав, механические характеристики, выделения на границах зерен.

ЗМІНА СТРУКТУРИ І ВЛАСТИВОСТЕЙ КОНСТРУКЦІЙНОГО СПЛАВУ АК8 В РЕЗУЛЬТАТІ ДІЇ ЕЛЕКТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ

**В. Ф. Клепиков, Є. М. Прохоренко, В. В. Литвиненко, В. В. Брюховецький,
С. Є. Донець, В. М. Борискін, А. М. Довбня, М. А. Шульгін, Т. Г. Прохоренко**

Вивчалася ефективність застосування релятивістських електронних пучків для дослідження впливу іонізуючого випромінювання на конструкційні сплави 2014 (АК8). Вимірювалися механічні характеристики (твердість, гранична міцність, умовна границя плинності) зразків до і після опромінення. Досліджувалася зміна структури конструкційних сплавів, яка відбулась в результаті впливу пучка електронів.

Ключові слова: алюмінієвий сплав, механічні характеристики, виділення на границях зерен.

I CHANGE OF STRUCTURE AND PROPERTIES OF CONSTRUCTION ALLOY OF AK8 AS A RESULT OF INFLUENCE OF ELECTRONIC IRRADIATION

**V. F. Klepikov, E. M. Prokhorenko, V. V. Lytvynenko, V. V. Bryukhovetskiy,
S. Ye. Donets, V. N. Boriskin, A. N. Dovbnya, N. A. Shul'gin, T. G. Prokhorenko**

We studied the efficacy of relativistic electron beams for the study of the effects of ionizing radiation on structural alloys 2014 (AK8). Mechanical characteristics (hardness, ultimate strength, conditional limit of fluidity) of samples were measured before and after irradiation. We studied the changes in the structure of structural alloys, which occurred as a result of influence of the electron beam.

Keywords: aluminum alloy, mechanical properties, allocation at grain boundaries.

ВВЕДЕНИЕ

Алюминиевые сплавы получили широкое распространение в авиастроении, электротехнической промышленности, энергетике. Расширяется перспектива их использования в автомобилестроении. Успешность их применения обусловлена высокими значениями отношения прочности к массе, а также электропроводности и теплопроводности.

Вместе с тем их практическое использование связано с необходимостью учета

ряда фактов: при воздействии напряжения и при наличии влаги проявляются коррозия в области контакта с медью, молибденом, вольфрамом. В кислородосодержащей газовой среде на поверхности образуется высокоомная пленка с повышенной твердостью. При длительной эксплуатации могут происходить твердофазные превращения, приводящие к миграции легирующих элементов к границам зерен и последующему развитию трещин. Представляется интересным провести исследование влияния

радиационно-термических процессов на технологические свойства алюминиевых сплавов. Радиационно-термические процессы предполагают сравнимое по значимости воздействие радиационного и температурного факторов, при этом повышение температуры достигается в результате облучения. Понимание особенностей поведения материалов в условиях радиационно-температурных нагрузок может представлять интерес, как моделирование стрессового тестового воздействия на конструкционный ядерный материал.

Ранее нами было установлено, что облучение импульсными электронными пучками промышленных алюминиевых сплавов приводит к изменению ряда их характеристик. В работе [1] определены условия облучения сплавов алюминия в режиме предплавления с появлением участков жидкой фазы. Это способствовало появлению в материале сплава мелкодисперсных кристаллитов, которые повышали его поверхностную твердость.

В работе [2] показано увеличение относительного удлинения до разрушения образцов дюралюминия, которые деформируются в режиме сверхпластичности. Образцы предварительно прошли обработку сильнооточным релятивистским пучком.

Механизмы влияния облучения на свойства сплавов могут заключаться как в радиационно-термических эффектах, приводящих к образованию новых фаз и выделению легирующих элементов на границах зерен, так и в радиационно-акустических эффектах, также способных воздействовать на дислокационную структуру [3].

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

Известно, что в результате облучения в сплавах возможно протекание ряда процессов, которые в итоге приводят к изменению их характеристик: упрочнению, высоко- и низкотемпературному радиационному охрупчиванию, радиационному росту, радиационной ползучести, радиационному распуханию, наведенной активности [4].

Следует отметить, что полученные образцами флюенсы облучения порядка 10^{14} – 10^{15} эл/см² недостаточны для эволюционного накопления радиационных дефектов,

способных привести к изменениям свойств. Однако действие температурного фактора в результате нагрева образцов до 420–500 °С способно привести к иницированию выделения вторичных фаз, а электронное облучение способствовало интенсификации этих процессов в результате активации электронной подсистемы, создания температурного градиента в объеме образца. С целью прогнозирования развития общих закономерностей изменения структуры и физико-механических свойств сплавов необходимо изучить вопросы зарождения различных нарушений и дефектов, а также проследить динамику их развития.

ПРОВЕДЕНИЕ ИССЛЕДОВАНИЙ, ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В качестве источника излучения использовался ускоритель ЛУЭ-10 ННЦ ХФТИ НАН Украины [5]. Обработка проводилась при следующих значениях пучка: энергия электронов ~ 8,2–8,3 МэВ, ток пучка — 0,8 мА. Система сканирования пучка обеспечивала равномерное облучение образцов с размерами 4 см × 30 см. Толщина образцов 3 мм. Время обработки составляло 210–290 с, что обеспечивало флюенсы порядка 10^{15} эл/см². После обработки образцы выдерживались в течение 1 года для соблюдения норм радиационной безопасности.

Температура образцов регистрировалась системой дистанционной диагностики в оптическом и инфракрасном диапазоне [6]. Облучались образцы сплава АК 8. Сплавы на основе системы Al-Mg-Cu-Si классифицируются как сплав 2014. Аналогами являются сплавы марки АК4, АК6, АК8. При их изготовлении в состав дополнительно вводится марганец (Mn). Также в сплаве присутствует железо в виде примесей.

Образцы после обработки были обследованы посредством различных методов.

Для выявления зеренной структуры были изготовлены шлифы. Их приготовление осуществлялось по следующей схеме. Из облученных заготовок сплава вырезаны образцы необходимых размеров. После этого осуществлялась шлифовка. На следующем этапе производилась механическая

полировка с использованием алмазной пасты различной зернистости. Доводку шлифов проводили алмазной пастой зернистости 0,25/0. После этого шлифы подверглись химическому травлению. Для травления применяли 22 % кислотный реактив. В его составе 78 % воды (H_2O), 17 % азотной кислоты (HNO_3), и 5 % плавиковой кислоты (HF). Размер зерна определяли по методу секущей. Это позволяет получить относительную погрешность в измерениях не более, чем 10 % при доверительной вероятности 0,95. Структуру поверхностного слоя алюминиевого сплава исследовали с использованием оптических микроскопов МИМ-6, МБС-9, BRESSER-NV-1200. Измерения микротвердости проводили по методу Виккерса на микротвердомере «LECO» LM700AT с приложенной нагрузкой 25 г.

В исходном состоянии сплава размер зерна составлял 29 мкм. Зерна в основном разномзернистые. По равноосности наблюдается 30 % разброс (рис. 1).

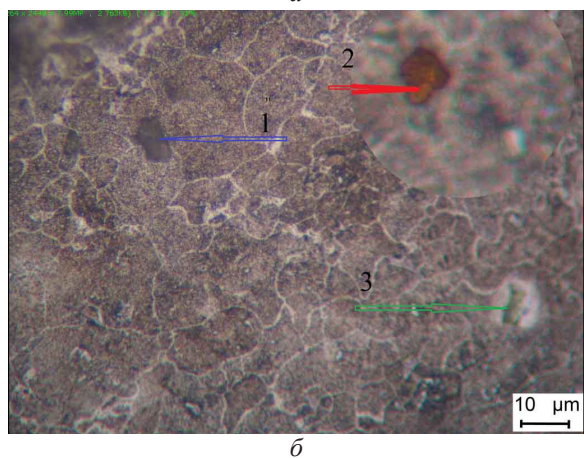
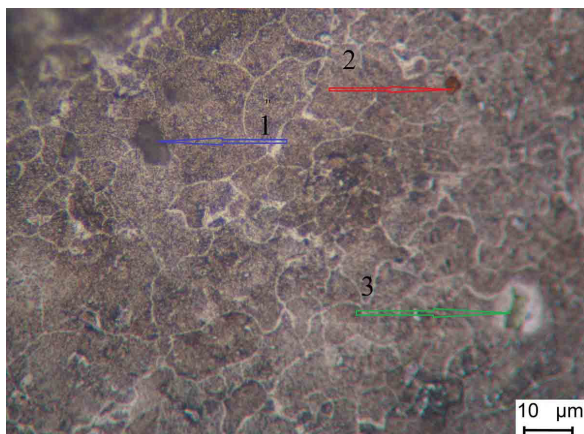


Рис. 1. Зеренная микроструктура исходного образца сплава 2014 (AK8). На рис. 1б приведена увеличенная фотография включения Al_2Cu_2Fe

Микротвердость необлученного образца имела значение 136 кг/мм^2 . На поверхности материала были обнаружены вкрапления различных включений. Установлено, что вкрапление, обозначенное стрелкой 1 (синий цвет), является пластинкой $(MnFe)Al_6$ [7]. Также найдены вкрапления фазы Al_2Cu_2Fe , которая не растворяется в алюминии (стрелка 2, красный цвет). Снимок с большим увеличением приведен на рис. 1б. Обнаружены и вкрапления алюмосиликатов, которые образуют фазы $W(Al_xMg_5Cu_6Si_4)$ [8]. На рисунке они обозначены зеленой стрелкой с номером 3.

Механические макрохарактеристики были получены в результате проведенных испытаний на разрывной машине. Предел прочности (временное сопротивление разрушению) $\sigma_b = 48,4 \text{ кг/мм}^2$, предел текучести $\sigma_{0,2} = 36 \text{ кг/мм}^2$. Максимальное удлинение до разрушения 20 %.

После обработки сплава ускоренными электронами была выполнена аналогичная процедура. Фотография поверхности обработанного ускоренными электронами образца представлена на рис. 2.

Микротвердость имела величину 118 кг/мм^2 . Макрохарактеристики отличались от предыдущего случая в меньшую сторону. Предел прочности (временное сопротивление разрушению) $\sigma_b = 31 \text{ кг/мм}^2$, предел текучести $\sigma_{0,2} = 20 \text{ кг/мм}^2$. Максимальное удлинение до разрушения снизилось до значения 15 %. Таким образом, в результате облучения снизилась прочность сплава. Особенно сильно снижается пластичность сплавов. На срезе были обнаружены включения аналогичные тем, что были и в необлученном образце. Так стрелками 1 (синий цвет) обозначены включения $(MnFe)Al_6$, стрелкой 4 (розовый цвет) фаза Mn_3Al_2 (рис. 2б). Данные включения являются упрочняющими. Стрелкой 5 (желтый цвет) отмечены силикаты Mg_2Si .

Как следует из рис. 2а часть алюмосиликатов являются межзеренными включениями. Это снижает твердость сплава. При этом твердость отдельных включений алюмосиликата составляет значение $400 - 430 \text{ кг/мм}^2$. Наличие включений после облучения свидетельствует о том, что для их растворения

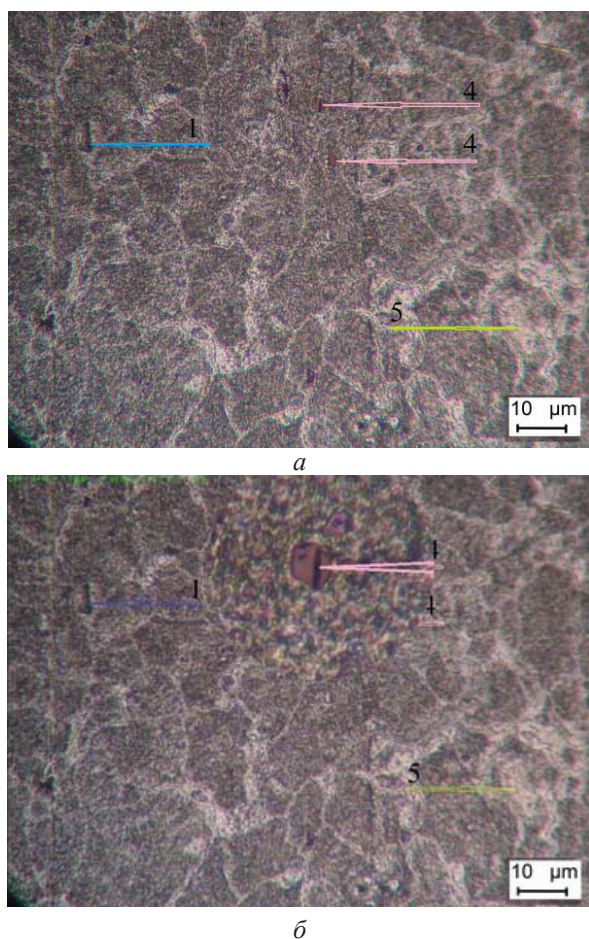


Рис. 2. Микроструктура облученного образца сплава 2014 (AK8). На рис. 2б приведено увеличенное изображение включения Mn_3Al_2

необходимы большие значения энергий и поглощенных доз.

Для образцов, облученных более высокой дозой, значения механических характеристик составили следующие значения: предел прочности (временное сопротивление разрушению) $\sigma_b = 24,4 \text{ кг/мм}^2$, предел текучести $\sigma_{02} = 15 \text{ кг/мм}^2$. Максимальное удлинение до разрушения 6 %.

После облучения наблюдаем увеличение зерен до значения 33 мкм. Появляются крупные зерна, окруженные более мелкими. Это вызвано процессом собирательной рекристаллизации. Аналогичные результаты получаем и при обследовании образцов, которые облучались с большей экспозицией времени.

Следовательно, в случае облучения ускоренными электронами с приведенными выше характеристиками, наблюдается деградация сплава 2014. С увеличением дозы ухудшаются механические, прочностные и твердостные характеристики.

Для проведения механических испытаний были изготовлены тимплеты длиной 35 мм, шириной 2 мм и толщиной 4 мм. Измерения проводили при температуре 300 °С.

Разрывы располагались в центральной части тимплеты. Фотографии разрывов приведены на рис. 3.



Рис. 3. Фотография формы разрывов тимплет

Все тимплеты имеют различные направления разрыва. Однако, для всех разрывов существует общая закономерность. Из рисунка видно, что нет сужения шеек тимплет. По своим характеристикам все разрывы были хрупкими.

На следующем этапе провели анализ снимков, которые были получены на растровом электронном микроскопе. Они приведены на рис. 4.

На поверхности зерен (рис. 4б) наблюдаем значительное количество кратеров, воронок с вытянутыми стенками. Они образовались в точках нахождения различных включений интерметаллидных соединений. При разрыве осуществлялось несколько механизмов. Основную площадь занимал межзеренный хрупкий разрыв. Его образец отмечен желтым цветом (индекс А). Он имеет плоскую поверхность с незначительным количеством ямок различного типа. Вторым по занимаемой площади есть хрупкий разрыв, который проходит по субгранице (зеленый цвет, индекс В). На его поверхности находится несколько небольших равноосных ямок с нормальными границами. Их количество значительно больше, чем в других точках. Одной из причин их повышенной концентрации на поверхности зерен могут быть особенности прохождения собирательной рекристаллизации в алюминиевых сплавах [11, 12]. При радиационной обработке сплава

происходит образование подвижных границ зерен. В микроскопическом рассмотрении наблюдается процесс повышения подвижности дислокаций, усиливаются процессы миграции вакансий. При этом образуются субзерна (кристаллиты с малыми различиями в ориентировке, меньше 10°) и стенки отдельных кристаллов превращаются в псевдо плоские субграницы. Под псевдо плоскими (subboundary) субграницами подразумеваются стенки кристаллов большой кривизны и повышенной подвижности, сформированные плоскими скоплениями дислокаций. При этом различные примеси, интерметаллидные частицы, включения движутся на фронте субграницы. Это способствует повышению их концентрации на границе. С повышением накопления различных включений изменяется и сила сцепления отдельных частиц с матрицей сплава, что дает увеличение количества кратеров на разрыве.

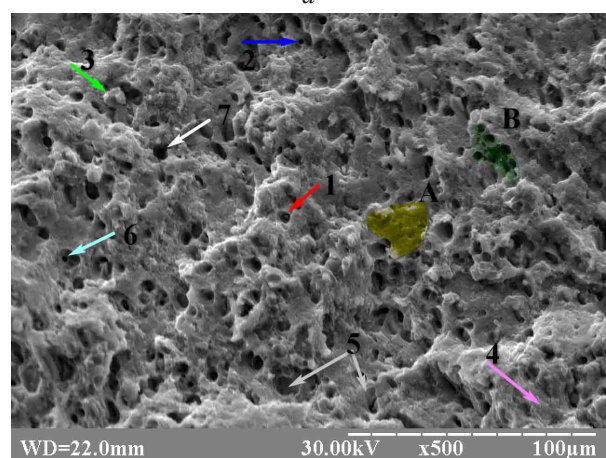
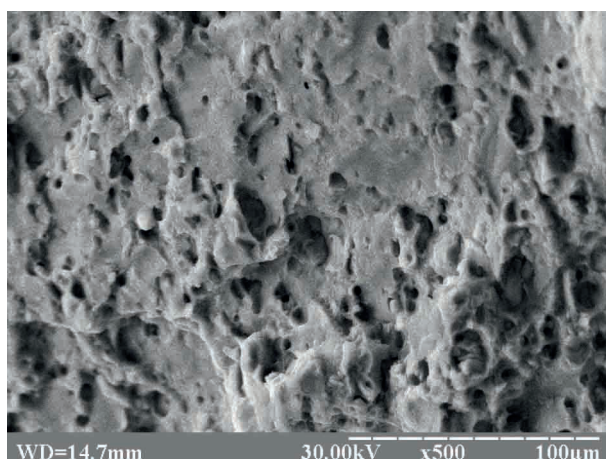


Рис. 4. Фотография (увеличение $\times 500$) структуры разрывов тимплет: *а* — до облучения, *б* — после облучения

В материале обнаружены различные включения. Так красной стрелкой (индекс один) обозначены ямки, в которых находится богатое железом включение. Этим включением является фаза Al_2Cu_2Fe , которая не растворяется в сплаве АК8. Ямки образуются вокруг данного включения. Они являются симметричными и имеют ровные верхние края. Так как ямки имеют характерную форму и структуру (язычковая сердцевина), то их обнаружение позволяет определить структуру включения.

Синей стрелкой (индекс 2) отмечены характерные ямки. Они имеют глубину 3–5 мкм. Ямки расположены в местах сосредоточении микропор. Микропоры зарождаются в области сосредоточения различных несовершенств матрицы материала. Одним из типов несовершенств могут быть микропоры и микротрещины. В условиях объемного трехмерного усилия, необходимого для разрыва границы раздела матрицы материала, происходит накопление микропор и сползание микропор к отдельным областям. Во время этого процесса наблюдается рост и слияние микропор. В дальнейшем происходит разрыв с образованием ямок. Форма и глубина ямок зависит от схемы разрушения, вида разрушения (хрупкое или вязкое) и от чистоты матрицы материала.

Стрелкой 3 зеленого цвета обозначены фазы алюмосиликатов $W(Al_xMg_5Cu_6Si_4)$. Алюмосиликаты имеют значительную твердость, но слабо связаны с матрицей сплава. При разрыве они отрываются целым комком. Их наличие снижает прочность и пластичность сплава.

Розовой стрелкой (индекс 4) отмечен хрупкий скол. Скол имеет структуру ручья и распространялся по вертикали вглубь образца. Сколы появляются в случае неоднородности движения поверхности разрыва. В нашем случае разрыв двигался снизу вверх по фотографии. Следовательно, на начальной части разрыва он проходил по сколовой форме. На рис. 4*а* мы наблюдаем только одну область скола. После облучения их уже три. Т. е. с увеличением дозы, времени обработки возможно увеличение хрупкости. Данное утверждение хорошо согласуется

с тем, что в нашем случае происходит увеличение зерен в результате собирательной рекристаллизации.

Серой стрелкой (маркер 5) отмечены внутризеренные разрывы. В этих точках сосредоточены включения $(\text{MnFe})\text{Al}_6$, которые имеют меньшую твердость и при растяжении могут разрушиться.

Стрелками 6 и 7 обозначены ямки, которые имеют правильную форму и значительные размеры. Их диаметр 8 мкм, глубина 5–8 мкм. Данные ямки образовались в области включений на основе марганца (Mn_3Al_2) [10, 11]. По-видимому, участок с добавкой Mn_3Al_2 остается прикрепленным к основной матрице, а вытягиваются края сплава. Так как марганец является легирующей добавкой, то увеличенное количество таких ямок свидетельствует о повышенной прочности в этой области. В точке, отмеченной стрелкой 6, на дне большой ямки присутствует маленькая сферическая ямка. Основой её образования служило увеличение микропор. Кроме этого, причиной образования кратеров может быть вытягивание зерен в процессе разрыва. При этом образуются равноосные округлые воронки.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Облучение конструкционного сплава 2014 (AK8) электронным пучком в режиме нагрева до 420–500 °С приводит к накоплению микровключений на границах зерен посредством механизма собирательной рекристаллизации. Локальные изменения концентраций легирующих элементов приводят к разупрочнению сплава.

Для тестирования конструкционных материалов к устойчивости их эксплуатационных характеристик в условиях действия экстремальных факторов целесообразно использовать технологические ускорители электронов.

Наблюдаемые изменения механических характеристик могут служить признаком изменения коррозионной стойкости, о чем свидетельствует, в том числе, обнаруженная фаза Mg_2Si . Процессы под облучением во многом аналогичны процессам старения, сопровождающимся образованием модулированных структур, однако происходят за значительно меньшие периоды времени.

REFERENCES

1. Bryukhovetskiy V. V., Bazaleev N. I., Klepikov V. F., Litvinenko V. V., Bryukhovetskaia O. E., Prokhorenko E. M., Uvarov V. T., Ponomar'ov A. G. Features of structure of industrial aluminum alloy surfaces 6111 in the area of influence of a pulsed electron beam in a premelting mode // *Problems of Atomic Science and Technology*. — 2011. — No. 2/(72). — P. 28–32.
2. Bryukhovetskiy V. V., Litvinenko V. V., Klepikov V. F., Kuznetsova R. I., Poyda V. P., Kivshik V. F., Uvarov V. T. Effect of pulsed electron irradiation on the parameters of superplasticity duralumin // *Physics and chemistry of materials processing*. — 2002. — No. 4. — P. 33–38.
3. Uvarov V. T., Uvarov V. V., Robuk V. N., Bazaleev N. I., Ponomarev A. G., Nikitin A. N., Lonin Yu. F., Ivankina T. I., Klepikov V. F., Lytvyneko V. V., Donets S. Ye. Radiation acoustic control over the thermal parameter of construction materials irradiated by intense relativistic electron beam // *Phys. of Part. and Nucl. Latter*. — 2014. — Vol. 11, No. 3. — P. 274–281.
4. Voevodin V. N., Nekludov I. M. Problems of the radiation resistance of structural materials of nuclear power // *Bulletin of the Kharkov University a series of physical: Nuclei, particles, fields*. — 2006. — Vol. 4/(32), No. 746. — P. 3–22.
5. Ayzatsky N. I., Boriskin V. N., Dovbnya A. N., Zykov A. I., Zlunitsyn E. S., Karasev S. P., Krasnogolovets M. A., Popenko V. A., Pugachev G. D., Tour Yu. D., Uvarov V. L., Fursov G. L. Radiation technology with the use of electron and bremsstrahlung // *Problems of Atomic Science and Technology. Series: nuclear physics research*. — 1999. — Vol. 1/(33). — P. 61–63.
6. Boriskin V. N., Romanovsky S. K., Momot V. A., Titarenko Yu. A., Titov D. V., Uvarov V. L., Shevchenko V. A., Shelepko S. V. Optical monitoring the temperature of objects irradiated at an electron accelerator // *Problems of atomic science and technologies*. — 2015. — No. 6(100). — P. 105–107.
7. Fellows J. *Fractography and Atlas of Fractographs*. — Ohio: Metals Park, 1980. — 490 p.
8. Lucio F. Mondolfo. *The structure and properties of aluminum alloys*. — University of Michigan: Butterworths, 1976. — 971 p.
9. Troeger L. P., Starke E. A. Jr. Microstructural and mechanical characterization of a superplastic 6xxx aluminum alloy // *Mater. Sci. and Eng. A*. — 2000. — Vol. 277. — P. 102–113.

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ЖИДКОЙ ФАЗЫ ЛЕГКОПЛАВКОГО КОМПОНЕНТА В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЕНКАХ С РАЗЛИЧНЫМ ХАРАКТЕРОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОНТАКТНЫХ ПАР

С. И. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. Н. Сухов

*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 11.10.2016

Проведено исследование переохлаждения при кристаллизации жидкой фазы олова и индия в многослойных пленках на основе меди и молибдена. При помощи *in situ* метода измерения электросопротивления определены величины переохлаждений в данных системах. Показано, что метод измерения электросопротивления чувствителен ко многим процессам, происходящим в многослойных бинарных системах, однако уверенное определение температур фазовых переходов плавление-кристаллизация возможно только для контактных пар с простым типом взаимодействия и отсутствием химических соединений.

Ключевые слова: переохлаждение при кристаллизации, многослойные пленки, плавление-кристаллизация.

ПЕРЕОХОЛОДЖЕННЯ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ РІДКОЇ ФАЗИ ЛЕГКОПЛАВКОГО КОМПОНЕНТУ У БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКАХ З РІЗНИМ ХАРАКТЕРОМ ВЗАЄМОДІЇ КОНТАКТНИХ ПАР

С. І. Петрушенко, С. В. Дукаров, В. М. Сухов

Проведено дослідження переохолодження під час кристалізації розплаву олова та індію у багатошарових плівках на основі міді та молибдену. За допомогою *in situ* методу вимірювання електричного опору визначені величини переохолодження у цих системах. Показано, що метод вимірювання електричного опору є чутливим до багатьох процесів, що спостерігаються у багатошарових бінарних системах, але надійно визначати температури фазових перетворень плавлення-кристалізація можливо лише у контактних парах з простим типом взаємодії та відсутністю хімічних сполук.

Ключові слова: переохолодження при кристалізації, багатошарові плівки, плавлення-кристалізація.

SUPERCOOLING DURING THE CRYSTALLIZATION OF THE LIQUID PHASE OF THE FUSIBLE COMPONENT IN MULTILAYER FILMS WITH DIFFERENT NATURE OF CONTACT PAIRS INTERACTION

S. I. Petrushenko, S. V. Dukarov, V. N. Sukhov

The study of supercooling during the crystallization of the liquid phase of tin and indium in multilayer films based on copper and molybdenum has been carried out. Using the *in situ* method of measuring the electrical resistance, the values of supercooling have been determined in the given systems. It is shown that the electrical resistance measurement method is sensitive to many processes occurring in multilayered binary systems, however, a reliable determination of phase transition temperature melting-crystallization is possible only for the contact pairs with a simple type of interaction and the absence of chemical compounds.

Keywords: supercooling during the crystallization, multilayer films, melting-crystallization.

ВВЕДЕНИЕ

Интерес исследователей к изучению вопросов, связанных с переохлаждением при кристаллизации жидкой фазы различных веществ, имеет многолетнюю историю [1–5] и обусловлен как прикладным значением данного явления, так и стремлением

к фундаментальному пониманию особенностей вещества, находящегося в метастабильном состоянии. В последнее время особый интерес стали привлекать системы типа «частица в матрице» и иные композитные материалы, состоящие из веществ с существенно различными физическими

свойствами: электрическими, механическими, химическими, а также значительно отличающимися температурами фазовых переходов. Результаты ряда работ [6, 7, 8] позволили установить, что плавление и кристаллизация слоев легкоплавкого компонента в многослойных пленках (которые зачастую рассматриваются как модель системы «легкоплавкая частица в тугоплавкой матрице») сопровождаются значительным изменением электрических свойств всего образца. Отметим, что данное явление имеет два аспекта, которые могут заинтересовать исследователей и практиков. Так, с одной стороны, изменение сопротивления при фазовых переходах может быть использовано для регистрации их температуры в тех случаях, когда применение других, в частности, прямых методов затруднительно, либо вообще невозможно. С другой стороны, такие системы представляют самостоятельный интерес как активные компоненты перспективных датчиков, элементов памяти, переключателей и других электронных устройств с характерным размером, исчисляемым нанометрами.

Однако большинство работ, в которых для исследования переохлаждения при кристаллизации частиц жидкой фазы в контакте с кристаллической матрицей использовался метод измерения электросопротивления, посвящены изучению систем с фазовыми диаграммами типа простая эвтектика, либо тем контактными парам, фазовые диаграммы которых, ввиду крайне слабого взаимодействия компонент, в литературе отсутствуют. В то же время с точки зрения прикладных исследований весьма перспективными могут оказаться контактные пары с более сложным характером фазовых диаграмм. Кроме того, сопротивление пленок обладает высокой чувствительностью к процессам, происходящим на межфазных поверхностях (границах кристаллитов, элементов и фаз). Так, в ряде работ [9, 10] измерение электросопротивления использовано для изучения влияния размерного эффекта на растворимость и диффузию в тонких пленках. Также разумно предположить, что сопротивление окажется чувствительным не только к плавлению и кристаллизации легкоплавкого компонента, но и к другим фазовым переходам, которые могут реализовываться в различных контактных парах.

Подобные эффекты, которые несут дополнительную информацию о процессах, протекающих в многослойных структурах, очевидно, могут быть интересны исследователям, однако они значительно усложняют регистрацию собственно плавления и кристаллизации легкоплавкого компонента в таких структурах. В связи с этим представляется целесообразным изучение температурной зависимости сопротивления многослойных пленок, компоненты которых образуют различные фазовые диаграммы, с целью установления возможности использования метода измерения электросопротивления для регистрации переохлаждения при кристаллизации легкоплавкого компонента в контактных парах с существенно различным типом взаимодействия.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования были выбраны двух- и трехслойные пленки бинарных систем Mo-In, Mo-Sn, Cu-In и Cu-Sn, в которых слой легкоплавкого компонента находился либо на поверхности, либо между сплошными слоями более тугоплавкого. Образцы получались методом послойной вакуумной конденсации при давлении остаточных газов 10^{-6} мм рт. ст. путем испарения компонент из молибденовых (In, Cu), танталовых (Sn) или вольфрамовых (Mo) испарителей. Контроль толщины осаждаемых компонент осуществлялся при помощи кварцевого резонатора.

Для определения температур фазовых переходов пленки конденсировались на измерительные ячейки, представляющие собой стеклянные пластинки с нанесенными электрическими контактами, обеспечивающими регистрацию сопротивления по четырехточечной схеме. Измерение температуры ячейки осуществлялся при помощи хромель-алюмелевой термопары, а её нагрев — излучением вольфрамовой спирали, расположенной с тыльной стороны ячейки и питаемой стабилизированным источником тока. Для автоматической регистрации температуры и соответствующей величины сопротивления использовался оригинальный программно-аппаратный комплекс на базе прецизионного АЦП.

Образцы для электронографических исследований осаждались на свежие сколы монокристаллов КС1 и исследовались в электронном микроскопе ЭМВ 100БР, оснащенный разработанной в лаборатории приставкой для *in situ* электронографических исследований образцов при их нагреве и охлаждении. Электроноскопические исследования проводились в растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

Выбранные для исследования системы кардинально различаются по характеру взаимодействия компонент. Так, в литературе отсутствуют построенные фазовые диаграммы контактной пары молибден-индий, однако отмечается, что компоненты этой системы не образуют химических соединений, а их взаимная растворимость чрезвычайно мала. Взаимодействие остальных контактных пар оказывается значительно более сложным и для них характерно образование сплавов, химических соединений и существенная взаимная растворимость компонент.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 1 представлены результаты измерения зависимости сопротивления от температуры однокомпонентных пленок меди и молибдена, составляющих основу исследуемых объектов. Установлено, что в первом цикле нагрева, начиная с температуры около 100 °С (Cu) и 150–200 °С (Mo), их электросопротивление необратимо снижается, что свидетельствует о совершенствовании изначально дефектной структуры конденсата. В дальнейшем нагрев

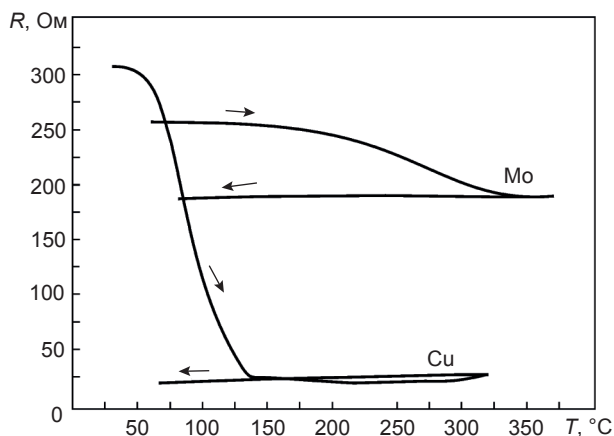


Рис. 1. Зависимость сопротивления пленок меди и молибдена от температуры в первом цикле нагрев-охлаждение

и охлаждение пленок меди и молибдена сопровождается закономерным линейным изменением их электросопротивления и не обнаруживает никаких особенностей. Соответственно все особенности, которые могут быть обнаружены в многослойных пленках, будут однозначно обусловлены влиянием легкоплавкого компонента.

Результаты исследования температурной зависимости сопротивления пленок Mo-In-Mo представлены на рис. 2. Начиная со второго цикла нагрев-охлаждение на графиках зависимости сопротивления от температуры наблюдаются особенности, которые заключаются в достаточно резком и обратимом, в рамках всего цикла нагрев-охлаждение, увеличении (нагрев) и снижении (охлаждение) сопротивления трехслойных пленок. Что же касается первого нагрева, то в нём, также как и в случае однослойных пленок молибдена, происходит необратимое снижение электросопротивления, что делает особенность, обусловленную наличием легкоплавкого компонента, практически незаметной. Согласно результатам [6, 7, 8] подобные скачки электросопротивления многослойных пленок могут быть обусловлены плавлением и последующей кристаллизацией переохлажденного индия. Определенная таким способом величина переохлаждения в данной контактной паре составила 65 К. Стоит обратить внимание, что для данной слабо-взаимодействующей контактной пары после завершения отжига молибдена общий вид термической зависимости сопротивления остается постоянным от цикла к циклу. Так, относительное значение скачков практически не меняется от цикла к циклу и составляет около 1 %, что хорошо согласуется со значением, которое следует из модели параллельных проводников [6]. Отметим, что представленные на рис. 2 графики соответствуют пленке, которая уже подверглась одному циклу нагрев-охлаждение, при котором произошел отжиг молибденовой пленки. Избежать «потери» первого цикла нагрева, обусловленной отжигом, можно путем использования пленок Mo-In, в которых слой молибдена перед конденсацией индия подвергся предварительному отжигу. Температурные зависимости сопротивления

таких пленок также обнаруживают скачки, соответствующие плавлению и кристаллизации индия.

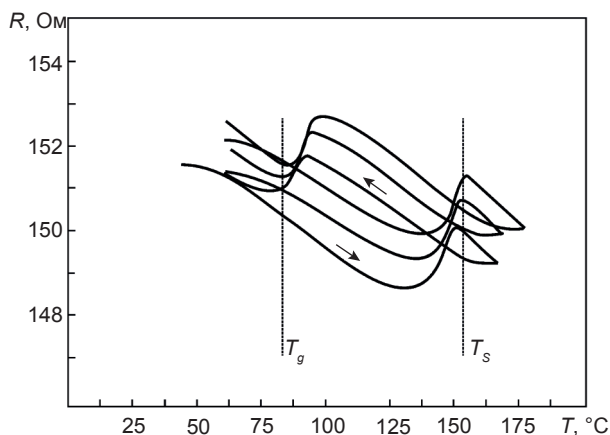


Рис. 2. Сопротивление пленок Mo-In-Mo в зависимости от их температуры

Отметим, что кристаллизация расплава в данной контактной паре происходит в достаточно широком интервале температур — около 10 К. Следовательно, в изучаемых пленках не формируется единая система включений, на существование которой указывается в работе [6] для пленок висмута между слоями металлов. Действительно, при растровых электронно-микроскопических исследованиях было установлено (рис. 3), что индий в пленках Mo-In после цикла нагрев-охлаждение собирается в отдельные частицы, форма которых близка к сферической.

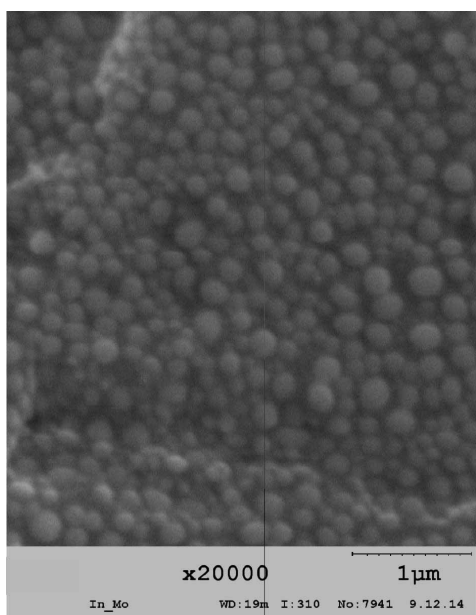


Рис. 3. Электронно-микроскопическое изображение пленки молибден-индий

Следующим объектом исследования стали пленки Mo-Sn. Поскольку фазовая диаграмма данной контактной пары имеет сложный вид и для неё характерно наличие различных фаз, формирование которых возможно уже при первом нагреве, вместо трехслойных пленок Mo-Sn-Mo были использованы двухслойные образцы Mo-Sn, в которых слой молибдена перед осаждением олова подвергался отжигу. На рис. 4 представлены зависимости сопротивления от температуры в пленках Mo-Sn, соответствующие различным циклам нагрев-охлаждение. В первом цикле нагрева (рис. 4, кривая *a*) как на графике нагрева, так и охлаждения имеются скачки электросопротивления. Однако оба этих скачка приводят к увеличению сопротивления пленки, т. е. происходят в одном направлении и соответственно даже в рамках всего цикла нагрев-охлаждение не являются обратимыми. Кроме того, их величина, особенно при охлаждении, многократно превышает значения, которые следует ожидать исходя из модели параллельных проводников. Соответственно не представляется возможным сопоставить их с плавлением и особенно кристаллизацией легкоплавких включений. Во втором цикле нагрева (рис. 4, кривая *б*) на графиках имеются достаточно четкие и в целом обратимые скачки сопротивления, которые, однако, противоположны по направлению скачкам удельного сопротивления олова. По-видимому, такое поведение связано с образованием и возможно распадом

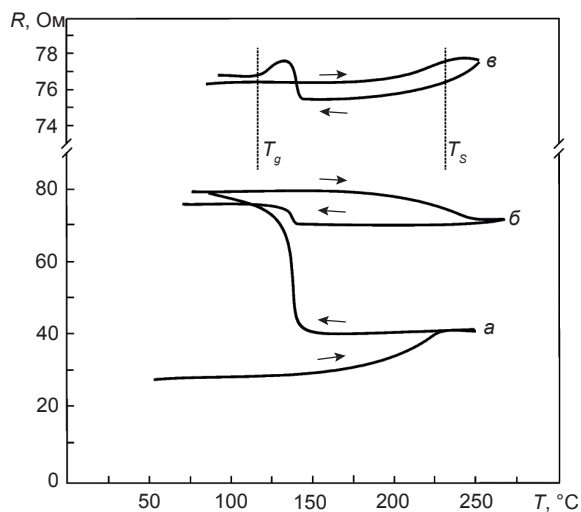


Рис. 4. Зависимость сопротивления от температуры для пленок Mo-Sn в первом (*a*), втором (*б*) и пятом (*в*) циклах нагрев-охлаждение

в образцах в течение нескольких первых циклов нагрев-охлаждение различных фаз и твердых растворов. Это сопровождается контактными эффектами, аналогичными тем, которыми в работе [7] объясняются скачки сопротивления в пленках на основе углерода. Переход свободного олова в жидкое состояние, вероятно, интенсифицирует процесс фазообразования, что объясняет появление существенного скачка, температура которого совпадает с температурой плавления олова.

В третьем, четвертом и пятом циклах нагрев-охлаждение происходит уменьшение относительной величины скачка, соответствующего температуре плавления олова, и последующее изменение его направления с убывания на рост (рис. 4 кривая *в*). При этом скачок, наблюдающийся на графиках охлаждения, приобретает сложную структуру. Так, при охлаждении вначале наблюдается рост сопротивления, который оканчивается при температуре 133 °С, что совпадает со значением, полученным в предыдущих циклах. За ним следует спад электросопротивления, что соответствует изменению удельного сопротивления олова при его кристаллизации. Примерно с пятого цикла характер температурной зависимости электросопротивления качественно перестает меняться от цикла к циклу. Вероятно, лишь начиная с этого цикла мы имеем возможность регистрировать собственно плавление и кристаллизацию легкоплавкого компонента в пленках Mo-Sn. Окончание этого участка и полная кристаллизация олова в пленках происходит при температуре 115 °С.

Восходящий участок на кривой охлаждения, вероятно, может быть сопоставлен с распадом соединения Mo₃Sn, которое согласно литературным данным образуется в этой контактной паре перитектическим путем при температуре 300 ± 100 °С [11, 12].

Результаты исследования температурной зависимости электросопротивления в трехслойных пленках Cu-In-Cu представлены рис. 5 (кривая *а*). Как видим, сопротивление данных образцов после завершения отжига меди линейно зависит от температуры и не имеет существенных особенностей, которые могли бы быть использованы для

идентификации температуры плавления и кристаллизации легкоплавких включений.

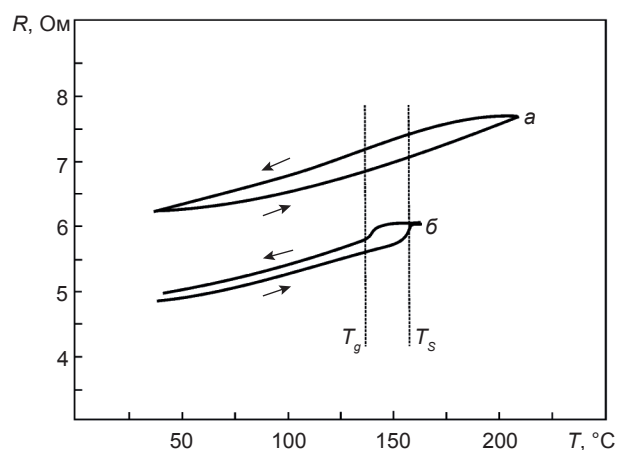


Рис. 5. Зависимость сопротивления в циклах нагрев-охлаждение от температуры для пленок Cu-In-Cu до (*а*) и после (*б*) нагрева до 350 °С

Указанная ситуация реализуется до тех пор, пока образцы нагреваются до температур, несколько выше температуры плавления индия. Однако после нагрева до 350 °С на графиках нагрева и охлаждения начинают наблюдаться обратимые особенности, направления которых совпадают с направлением скачков удельного сопротивления индия при фазовых переходах. Эти скачки, вероятно, соответствуют плавлению и кристаллизации индия. Отметим, что согласно электронографическим исследованиям (рис. 6) подобный нагрев сопровождается появлением и стабилизацией химического соединения Cu₁₁In₉, которое образуется согласно [13] при 310 °С и, вероятно, сосредоточено в зоне контакта индия с окружающей его медью. Соответствующее переохлаждение оказывается равно 20 К, что совпадает с величиной, полученной авторами [2, 4] с использованием метода смены механизма конденсации. Вероятно, именно появление

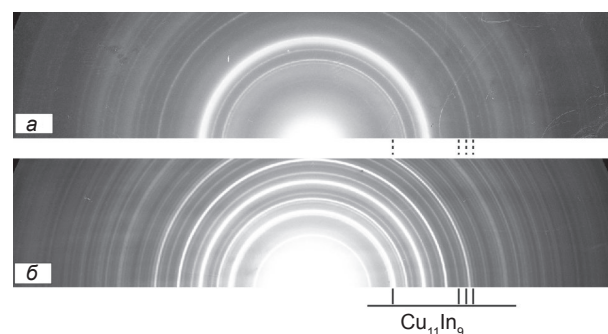


Рис. 6. Электронограммы пленок Cu-In до (*а*) и после (*б*) нагрева до 350 °С

на границе индия и меди данного химического соединения позволяет сделать фазовые переходы наблюдаемыми, однако механизм этого явления требует отдельного изучения. Таким образом, в пленках медь-индий метод измерения электросопротивления, скорее всего, позволяет получить значение переохлаждения для индия, находящегося в контакте не с медью, а с $Cu_{11}In_9$. Малая величина переохлаждения указывает на хорошее смачивание в данной контактной паре.

При исследовании переохлаждения в пленках медь-олово установлено следующее. В случае, если массовая концентрация олова в меди составляет менее 20 %, электросопротивление при нагреве и охлаждении многослойных пленок (за исключением первого цикла нагрева) меняется линейно, и, как и в пленках Cu-In-Cu, не обнаруживает никаких особенностей. В первом же цикле нагрева характер изменения сопротивления в данной системе напоминает отжиг меди, сопровождается необратимым снижением сопротивления и не содержит иных особенностей.

В том же случае, если содержание олова превышает 20 %, то первый цикл нагрева сопровождается рядом особенностей на кривых сопротивления, которые вероятно обусловлены образованием в системе новых фаз (рис. 7а). Во время последующих циклов нагрев-охлаждение зависимость сопротивления от температуры имеет практически линейный характер, но на ней обнаруживаются небольшие особенности, направление которых совпадает с направлением скачка удельного сопротивления олова при фазовом переходе (рис. 7б). Этот факт, а также обратимый характер этих особенностей позволяет соотнести их с плавлением и кристаллизацией оставшегося несвязанного олова. Определенное таким образом значение переохлаждения в пленках Cu-Sn составляет 45 К, что несколько превышает величину $\Delta T \approx 35$ К, известную из литературы [2, 4]. Отметим, что при нагреве образцов до температуры более 300 °С наблюдается быстрый рост электросопротивления. Потеря проводимости свидетельствует о том, что изначально сплошная пленка распадается при данной температуре на отдельные островки.

Дальнейшее повышение концентрации олова ещё больше стимулирует распад пленок, который происходит уже при температуре плавления олова.

Вероятно, такое поведение образцов Cu-Sn можно объяснить следующим. Как следует из [14], при осаждении пленок Cu-Sn путем послойной конденсации на подложку комнатной температуры в зоне контакта металлов образуется соединение Cu_6Sn_5 , разделяющее слои меди и олова. Получить чистые интерфейсы медь-олово удастся лишь при конденсации образцов на подложки, поддерживаемые при температуре жидкого азота. Поэтому в наших образцах непосредственно после осаждения оставшееся свободное олово находится в контакте не с медью, а с Cu_6Sn_5 . Однако, согласно [14], отжиг образцов при температуре 150 °С вызывает постепенный распад Cu_6Sn_5 с высвобождением свободного олова и образованием Cu_3Sn . По-видимому, особенность, обнаруживаемая в первых

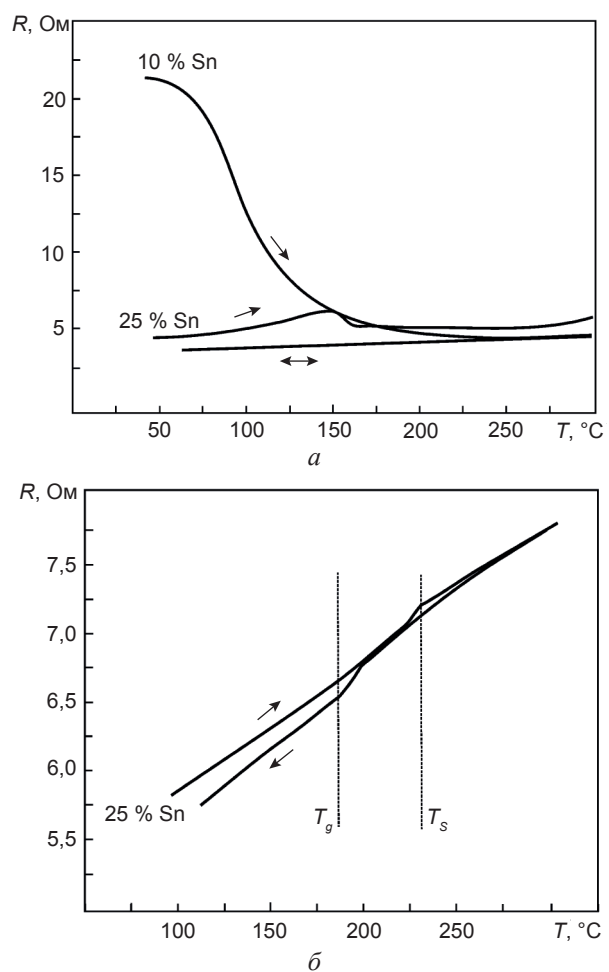


Рис. 7. Температурная зависимость сопротивления пленок Cu-Sn в первом (а) и четвертом (б) циклах нагрева

циклах нагрева образцов, содержащих 25 % Sn, обусловлена указанным процессом. Так, согласно [15], при этой температуре при первом нагреве образцов, содержащих Cu_6Sn_5 , на температурной зависимости температурного коэффициента расширения имеется протяженная особенность, которая, наряду с разницей в удельных сопротивлениях Cu_6Sn_5 , Cu_3Sn и чистых компонент, может объяснить изменение электросопротивления, наблюдаемое в наших экспериментах. Появление в последующих циклах нагрева-охлаждения на температурных зависимостях электросопротивления скачков, идентифицирующих плавление и кристаллизацию олова, вероятно, можно связать с высвобождением достаточного для регистрации количества олова, которое находится в контакте как с Cu_3Sn , так и с медью. Однако, поскольку согласно [16] вследствие конкуренции между Cu_3Sn и Cu_6Sn_5 на границе контакта жидкого олова с медью снова происходит образование интерметаллида Cu_6Sn_5 , которое занимает заведомо меньшее время, чем охлаждение образца до температуры кристаллизации [17], также в контакте с переохлажденным оловом будет находиться вновь возникшее после распада соединения Cu_6Sn_5 . Таким образом, наблюдаемое в многослойных пленочных системах Cu-Sn переохлаждение легкоплавкого компонента соответствует олову, находящемуся в контакте как с медью, так и с интерметаллическими соединениями.

ВЫВОДЫ

При помощи исследования зависимости сопротивления от температуры в циклах нагрева-охлаждения определены величины переохлаждения при кристаллизации легкоплавкого компонента в пленках Mo-In, Mo-Sn, Cu-In, Cu-Sn.

Установлено, что обнаруженная величина переохлаждения в пленках Cu-In и Cu-Sn соответствует переохлаждению легкоплавкого компонента, находящегося в контакте не только с медью, но и с различными химическими соединениями.

Показано, что, несмотря на то, что метод регистрации электросопротивления может быть использован для *in situ* регистрации переохлаждения в системах с различным

типом фазовых диаграмм, он оказывается наиболее перспективным для контактных пар с простым характером взаимодействия компонент.

REFERENCES

- Hollomon J. H., Turnbull D. Nucleation // *Progress in Metal Physics*. — 1953. — Vol. 4. — P. 333–388.
- Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Kryshal O. P., Larin V. I., Sukhov V. N., Bogatyrenko S. I., Poverkhnostnye yavleniya i fazovye prevrashcheniya v kondensirovannykh plenках (Surface Phenomena and Phase Transformations in Condensed Films). — Kharkiv: V. N. Karazin Kharkiv National University, 2004.
- Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Sukhov V. N., Churilov I. G. Condensation mechanism of AgCl and NaCl island films on a nickel substrate // *Functional Materials*. — 2001. — Vol. 18, No. 4. — P. 529–533.
- Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Sukhov V. N. Supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates // *Zeitschrift fuer Metallkunde*. — 1996. — Vol. 87. — P. 233–239.
- Gladkikh N. T., Dukarov S. V., Sukhov V. N. Overcooling on metal crystallization in island-like vacuum deposited films // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. — 1994. — Vol. 78, No. 3. — P. 87–93.
- Petrushenko S. I., Dukarov S. V., Sukhov V. N. Formation and thermal stability of liquid phase in layered film systems // *Vacuum*. — 2015. — Vol. 122, No. A. — P. 208–214.
- Petrushenko S. I., Dukarov S. V., Sukhov V. N. Supercooling during crystallization of fusible metal particles in multilayer «carbon-metal-carbon» films // *Problems of atomic science and technology*. — 2016. — Vol. 4, No. 104. — P. 118–124.
- Bogatyrenko S. I., Voznyj A. V., Gladkikh N. T., Kryshal A. P. Supercooling upon crystallization in layered Al/Bi/Al film system // *Fizika Metallov i Metallovedenie*. — 2004. — Vol. 97, No. 3. — P. 273–281.
- Minenkov A. A., Bogatyrenko S. I., Sukhov R. V., Kryshal A. P. Size dependence of the activation energy of diffusion in multilayer

- Cu-Ni films // *Physics of the Solid State*. — 2014. — Vol. 56, No. 4. — P. 790–793.
10. Bogatyrenko S. I., Gladkikh N. T., Krysh-tal' A. P., Samsonik A. L., Sukhov V. N. Dif-fusion in nanodisperse layered film systems // *Physics of Metals and Metallography*. — 2010. — Vol. 109, No. 3. — P. 276–283.
 11. Thomas Studnitzky, Rainer Schmid-Fetzer. Phase formation and reaction kinetics in M-Sn systems (M = Zr, Hf, Nb, Ta, Mo) // *Zeitschrift für Metallkunde*. — 2002. — Vol. 93, No. 9. — P. 894–903.
 12. Leo Brewer, Lamoreaux R. H. The Mo-SN (Molybdenum-Tin) system // *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. — 1980. — Vol. 1, No. 2. — P. 96–97.
 13. Lyakishev N. P. (ed.). *Diagrammy sostoyaniya dvoynykh metallicheskih sistem: spravochnik (Phase diagrams of binary metallic systems: a handbook)*. — Moscow: Mashinostroenie, 1996.
 14. Tu K. N., Thompson R. D. Kinetics of interfacial reaction in bimetallic Cu-Sn thin films // *Acta Metallurgica*. — 1982. — Vol. 30, No. 5. — P. 947–952.
 15. Mu D., Read J., Yang Y. F., Nogita K. Thermal expansion of Cu_6Sn_5 and $(\text{Cu, Ni})_6\text{Sn}_5$ // *Journal of Materials Research*. — 2011. — Vol. 26, No. 20. — P. 2660–2664.
 16. Mua D. K., McDonaldb S. D., Readb J., Hu-ang H., Nogita K. Critical properties of Cu_6Sn_5 in electronic devices: Recent progress and a review // *Current Opinion in Solid State and Materials Science*. — 2016. — Vol. 20, No. 2. — P. 55–76.
 17. Lord R., Umantsev A. Early stages of soldering reactions // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Vol. 98, No. 6. — P. 063525–063525-11.

УДК 539.12.04.621

ДИНАМИКА ИНФОРМАЦИОННЫХ ПОТОКОВ ПО ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ НИТРИДНЫМ ПОКРЫТИЯМ, ПОЛУЧЕННЫМ ИСПАРЕНИЕМ ВЫСОКОЭНТРОПИЙНЫХ СПЛАВОВ

И. В. Сердюк, Д. В. Ковтеба, А. Г. Шепелев, В. А. Деревянко

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

Поступила в редакцию 28.10.2016

В статье представлены результаты исследования нового типа покрытий, полученных на основе ВЭС с помощью вакуумно-дугового метода. Получены данные о свойствах этих покрытий, проанализирована динамика публикаций, относительный вклад стран и организаций.

Ключевые слова: вакуумно-дуговое осаждение, высокоэнтропийные сплавы, информационные потоки, нитридные покрытия.

ДИНАМІКА ІНФОРМАЦІЙНИХ ПОТОКІВ ПО ВАКУУМНО-ДУГОВИМ НІТРІДНИМ ПОКРИТТЯМ, ОТРИМАНИМ ВИПАРОВУВАННЯМ ВИСОКОЕНТРОПІЙНИХ СПЛАВІВ

І. В. Сердюк, Д. В. Ковтеба, А. Г. Шепелев, В. А. Деревянко

У статті представлені результати дослідження нового типу покриттів, отриманих на основі ВЕС за допомогою вакуумно-дугового методу. Отримано дані про властивості цих покриттів, проаналізовано динаміку публікацій, відносний внесок країн і організацій.

Ключові слова: вакуумно-дугове осадження, високоентропійні сплави, інформаційні потоки, нитридні покриття.

THE DYNAMICS OF INFORMATION FLOWS ON VACUUM ARC NITRIDE COATINGS OBTAINED BY EVAPORATION OF HIGH ENTROPY ALLOYS

I. V. Serdyuk, D. V. Kovteba, A. G. Shepelev, V. A. Derevyanko

The article presents the results of a study of a new type of coatings derived from high entropy alloys using vacuum-arc method. The data on the properties of these coatings were obtained, the dynamics of the publications, the relative contributions of countries and organizations were analyzed.

Keywords: vacuum arc deposition, high entropy alloys, the flow of information, nitride coatings.

ВВЕДЕНИЕ

Для повышения прочности, износо- и коррозионной стойкости, а также термической стабильности материала была предложена концепция высокоэнтропийных сплавов (ВЭС) [1–4]. Согласно этой концепции, которая была доказана экспериментально на ряде композиций [5–12], высокая энтропия смешения может стабилизировать образование неупорядоченной фазы твердого раствора и предотвратить образование интерметаллических фаз в процессе кристаллизации. Образованные таким образом высокоэнтропийные сплавы могут иметь повышенную прочность в сочетании с хорошей пластичностью, устойчивостью к окислению и коррозии и поэтому они стали

базисом для создания на их основе покрытий, обладающих высокими эксплуатационными характеристиками.

Можно было ожидать, что покрытия из ВЭС тоже могут способствовать повышению свойств изделий. Одним из методов получения покрытий является использование вакуумной дуги. Насколько нам известно, эта деятельность началась недавно [13–15], поэтому представляет интерес кратко изложить основные полученные результаты.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Первые исследования рассматриваемых покрытий [13–15] проводились для пяти и шестиэлементных сплавов, включающих

в себя переходные металлы, имеющие достаточно высокое сродство с азотом, необходимое для образования термостабильных нитридов. В качестве составляющих высокоэнтропийных сплавов были выбраны переходные металлы с высокой величиной выигрыша свободной энергии при образовании нитрида. Это Ti, Nb и Ta с атомным радиусом близким к 0,145 нм, Zr и Hf с атомным радиусом близким к 0,16 нм и V с атомным радиусом 0,132 нм. При этом Nb, Ta и V имеют при комнатной температуре ОЦК-решетку и образуют между собой непрерывный ряд твердых растворов, а Hf, Zr и Ti тоже образуют непрерывные твердые растворы друг с другом и имеют ГЦК-кристаллическую решетку при комнатной температуре, но обладают ОЦК-решеткой при высоких температурах. Одновременно Hf, Zr, Nb и V являются β -стабилизаторами для титана.

Методом вакуумно-дугового испарения были получены нанокристаллические сверхтвердые покрытия на основе нитридов высокоэнтропийных сплавов TiVZrNbHf и TiVZrNbHfTa [15–21]. В вакуумно-дуговых нитридных покрытиях, полученных в диапазоне давлений (0,04–0,66) Па, как в случае пятиэлементного состава TiVZrNbHf, так и в случае шестиэлементного TiVZrNbHfTa происходит формирование однофазного состояния материала покрытия с кубической кристаллической решеткой структурного типа NaCl (рис. 1, где H — твердость, E^* — модуль упругости, U_n — потенциал смещения).

Однофазные нитридные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов характеризуются высокими значениями твердости (50–66 ГПа) и модуля упругости (более 600 ГПа). На формирование типа решетки нитридных покрытий наибольшее влияние оказывает теплота образования и преобладание нитридов с одним типом кристаллической решетки. При подаче невысокого отрицательного потенциала смещения (до –100 В) как для пяти-, так и для шестиэлементного сплава кристаллическая структура покрытия формируется без преимущественной ориентации или с преимущественной ориентацией [111] невысокого совершенства, что проявляется в полном спектре пиков от разных

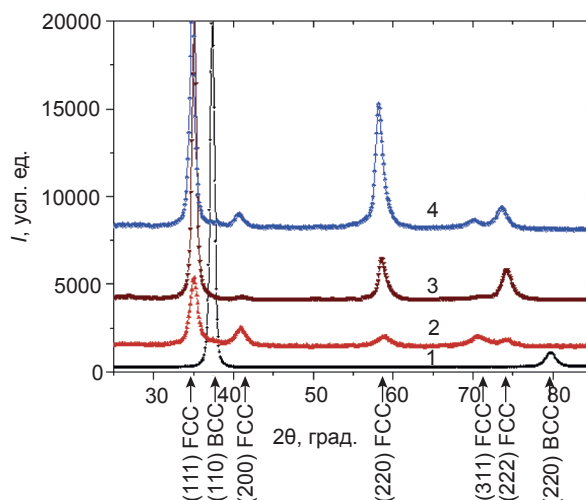


Рис. 1. Участки дифракционных спектров вакуумно-дуговых покрытий на основе высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf, полученных: 1 — при отсутствии азотной атмосферы ($H = 8,1$ ГПа, $E^* = 10^5$ ГПа) и при давлении $P_N = 0,27$ Па и напряжении U_n : 2 — –50 В, 3 — –100 В, 4 — –200 В

плоскостей на дифракционном спектре, но с перераспределенной их интенсивностью [15–17]. При большом потенциале смещения –200 В наличие в сплавах атомов с сильно отличающимися массами (например: Ti, V и Hf, Ta) приводит к формированию битекстурного состояния: [111] + [110] в случае пятиэлементного сплава с высоким удельным содержанием легкой составляющей и [111] + [311] в случае шестиэлементного сплава с высоким удельным содержанием тяжелой составляющей (Hf, Ta) [15–21]. Осаждение покрытий при наибольшем давлении азота 0,66 Па со сверхстехиометрическим содержанием азотных атомов вне зависимости от состава и потенциалов смещения приводит к однокристалльному состоянию с осью [111]. При более низком давлении из-за относительно малой потери энергии на столкновения в промежутке «катод-подложка» за счет увеличения мест зарождения формируется структура с наименьшим размером зерен-кристаллитов. На субструктурном уровне в нитридных покрытиях на основе высокоэнтропийных сплавов повышение давления азота приводит к увеличению размеров кристаллитов и релаксации микродеформации. По абсолютной величине микродеформация в таких покрытиях выше, чем для моонитридов. Это связано с наличием в кристаллической решетке этих покрытий

нескольких элементов с существенно отличающимися атомными радиусами. Увеличение потенциала смещения $U_{\text{п}}$ приводит к росту микродеформации и уменьшению среднего размера кристаллитов в нитридных покрытиях на основе высокоэнтропийных сплавов. При наибольшем давлении 0,65 Па с повышением $U_{\text{п}}$ размер кристаллитов увеличивается [17–19].

Исследования адгезионной прочности, термостабильности, трибологических характеристик и радиационной стойкости нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов показали, что нитридные вакуумно-дуговые покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов обладают высокой термостабильностью структуры и механических свойств. Отжиг этих покрытий в вакууме при температуре 1000 °С в течение 1 часа практически не изменяет их твердости, модуля упругости и фазового состояния. Отжиг при температуре 1100 °С в течение 10 часов не вызывает существенного изменения периода решетки и коэффициента текстуры, т. е. фазового состояния, приводит к небольшому снижению твердости, при котором покрытие все равно остается сверхтвердым. Адгезионная прочность нитридных вакуумно-дуговых покрытий на основе высокоэнтропийного сплава Ti-Zr-Hf-V-Nb-Ta в сравнении с покрытиями на основе TiN показывает более высокие характеристики. Так адгезионное разрушение покрытий на основе высокоэнтропийного сплава наблюдается при нагрузке 63,9 Н, а для покрытий TiN при 42,4 Н [18–21]. Нитридные покрытия на основе высокоэнтропийных сплавов обладают высокой устойчивостью к абразивному износу, которая определяется комплексным действием трех факторов: наличием нанозернистого состояния, практически нетекстурированной структурой и высокого уровня микродеформации.

Высокоэнтропийные покрытия при дозах облучения 1×10^{16} ион/см² ионами аргона с энергией 1,8 МэВ в отличие от моонитридов TiN и Mo₂N сохраняют значения твердости и несколько увеличивают модуль упругости на 20–30 ГПа. На субструктурном уровне влияние облучения сказывается на снижении микродеформации и создании более измельченной структуры [21].

ДИНАМИКА ИНФОРМАЦИОННЫХ ПОТОКОВ

Для максимального охвата публикаций по вопросу нитридных покрытий на основе ВЭС были проанализированы 4 международные базы данных за период с 1995 по 2016 гг. Такие как универсальная БД SCOPUS (реферирует 17 тысяч наименований журналов мира), создаваемая международным издательством Elsevier; специализированная БД INSPEC (реферирует 5 тысяч журналов) по физике, электронике и вычислительной технике английского Института Инженерии и Технологии; специализированная БД MSCI (реферировала 500 наименований журналов по материаловедению до 2012 года) американского Института Научной Информации; специализированная БД INIS по мирному использованию атомной энергии, которая создается МАГАТЭ кооперативными усилиями государств-членов МАГАТЭ и 20-ю международными организациями.

Динамика публикаций по вакуумно-дуговым нитридным покрытиям на основе ВЭС и распределение их по странам представлены на рис. 2 и 3.

В известной нам литературе первые публикации по вакуумно-дуговым нитридным покрытиям на основе ВЭС появились в 2010–2012 г [13–15]. Основной вклад в изучение таких покрытий внесли украинские и российские ученые, в основном за счет совместных исследований [15–21]. В табл. 1 приведены организации, занимающиеся данной проблематикой.

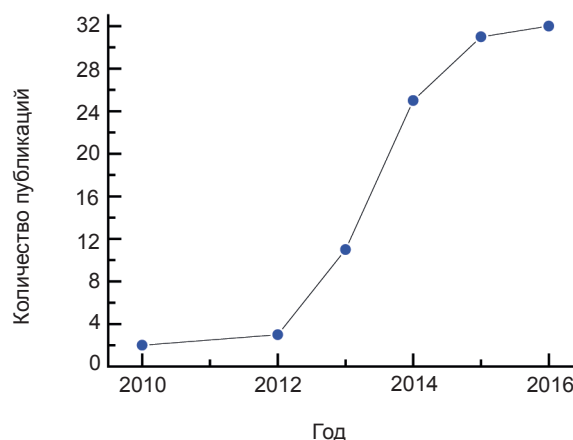


Рис. 2. Кумулятивный рост числа публикаций по вакуумно-дуговым нитридным покрытиям на основе ВЭС

№	Институты, применяющие дуговой разряд	Кол-во публикаций
1	Sumy State University, Ukraine	19
2	Khar'kovs'ii Polytechnic Institute National Technical University, Ukraine	14
3	Karazin Khar'kov National University, Ukraine	13
4	National Science Center Kharkov Institute of Physics and Technology, Ukraine	10
5	Frantsevich Institute for Problems of Materials Science, National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine	10
6	Bakul Institute for Superhard Materials, National Academy of Sciences of Ukraine, Ukraine	1
7	Scientific Physico-Technological Center of the Ministry of Education and National Academy of Science of Ukraine, Ukraine	1
8	Belgorod National Research University, Russian Federation	7
9	Moscow State Technological University 'STANKIN', Russian Federation	4
10	National Research Technology University «MISiS», Russian Federation	2
11	National Institute for Material Science Tsukuba, Japan	10
12	Institute of Tele and Radio Technology, Poland	4
13	Gdansk University of Technology, Poland	2
14	Vacuum Measurement Laboratory Warszawa, Poland	1
15	Lublin University of Technology, Poland	1
16	Institut p', University of Poitiers Chasseneuil-Futuroscope, France	5
17	Kazakh National Pedagogical University, Kazakhstan	4
18	Shakarim Semey State University, Kazakhstan	1
19	Martin-Luther-Universitat Halle-Wittenberg, Germany	4
20	Hohai University, China	2
21	National Key Laboratory for Remanufacturing, China	1
22	Harbin Institute of Technology, China	1
23	Lanzhou Jiaotong University, China	1
24	Belarusian State University Minsk, Belarus	2

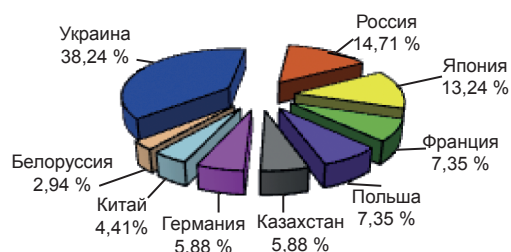


Рис. 3. Относительный вклад стран по публикациям по вакуумно-дуговым нитридным покрытиям на основе ВЭС

Основную долю публикаций по вакуумно-дуговым покрытиям составляют статьи — 84,4 %, труды конференций — 15,6 %. При этом количество работ на английском

составляет 68,8 %, русском — 28,1 % и украинском — 3,1 % языках.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Shun T. T., Tsau C. H., Chang S. Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Advanced Engineering Materials*. — 2004. — Vol. 6. — P. 299–303.
2. Yeh J. W. Recent progress in high-entropy alloys // *Annales de Chimie — Science des Matériaux*. — 2006. — Vol. 31/6. — P. 633–648.

3. Wu W. H., Yang C. C., Yeh J. W. Industrial development of high-entropy alloys // *Annales de Chimie — Science des Matériaux*. — 2006. — Vol. 31/6. — P. 737–747.
4. Zhang Y., Zhou Y. J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys // *Materials Science Forum*. — 2007. — No. 561–565. — P. 1337–1339.
5. Li C., Li J. C., Zhao M., Jiang Q. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2009. — Vol. 475. — P. 752–757.
6. Shun T. T., Hung C. H., Lee C. F. Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2010. — Vol. 493. — P. 105–109.
7. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Печковский Э. П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтروпийных сплавов // *Композиты и наноструктуры*. — 2011. — № 2. — С. 5–20.
8. Фирстов С. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А. и др. Распределение элементов в литых многокомпонентных высокоэнтропийных однофазных сплавах с ОЦК кристаллической решеткой // *Композиты и наноструктуры*. — 2012. — № 3. — С. 48–64.
9. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Miracle D. B., Woodward C. F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2011. — Vol. 509, No. 20. — P. 6043–6048.
10. Xie L., Brault P., Thomann A. L., Bauchire J. M. AlCoCrCuFeNi high entropy alloy cluster growth and annealing on silicon: A classical molecular dynamics simulation study // *Applied Surface Science*. — 2013. — Vol. 285. — P. 810–816.
11. Tsai M. H., Yuan H., Cheng G., Xu W., Tsai K. Y., Tsai C. W., Jian W. W., Juan C. C., Shen W. J., Chuang M. H., Yeh J. W., Zhu Y. T. Morphology, structure and composition of precipitates in $Al_{0.3}CoCrCu_{0.5}FeNi$ high-entropy alloy // *Intermetallics*. — 2013. — Vol. 32. — P. 329–336.
12. Qiu X. W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2013. — Vol. 555. — P. 246–249.
13. Блинков И. В., Волхонский А. О., Аникин В. Н., Петржик М. И., Деревцова Д. Е. Фазовый состав и свойства износостойких Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N покрытий, полученных методом физического осаждения из газовой фазы // *Физика и химия обработки материалов*. — 2010. — № 4. — С. 37–43.
14. Волховский А. О., Блинков И. В., Елютин А. В., Подстяжонко О. Б. Высокоэффективные износостойкие ионно-плазменные покрытия на основе пятикомпонентных нитридов для режущего твердосплавного инструмента, работающего в условиях постоянных нагрузок // *Металлург*. — 2010. — № 6. — С. 55–58.
15. Соболев О. В., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Столбовой В. А., Сердюк И. В., Фильчиков В. Е. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом // *Письма в ЖТФ*. — 2012. — Т. 38, вып. 13. — С. 40–46.
16. Соболев О. В., Андреев А. А., Воеводин В. Н., Горбань В. Ф., Григорьев С. Н., Волосова М. А., Сердюк И. В. Влияние потенциала смещения и давления азота на структурно-напряженное состояние и свойства нитридных покрытий, полученных испарением высокоэнтропийных сплавов вакуумно-дуговым методом // *ВАНТ*. — 2014. — № 1(89). — С. 141–146.
17. Андреев А. А., Соболев О. В., Сердюк И. В., Федоров С. В., Черкасова Н. Ю., Солис Н. В. Стойкость высокоэнтропийных нитридных покрытий к абразивному износу и их структурное состояние // *Перспективные материалы (Россия)*. — 2014. — № 3. — С. 1–9.
18. Григорьев С. Н., Соболев О. В., Береснев В. М., Сердюк И. В., Погребняк А. Д., Колесников Д. А., Немченко У. С. Триботехнические характеристики (TiZrHfNbTa)N покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения // *Трение и износ*. — 2014. — Т. 35, № 5. — С. 539–545
19. Grigoriev S. N., Sobol O. V., Beresnev V. M., Serdyuk I. V., Pogrebnyak A. D., Kolesnikov D. A., Nemchenko U. S. Tribological

- characteristics of (TiZrHfVNbTa)N coatings applied using the vacuum arc deposition method // *Journal of Friction and Wear*, September. — 2014. — Vol. 35, Issue 5. — P. 359–364.
20. Соболев О. В., Андреев А. О., Сердюк И. В., Горбань В. Ф., Пінчук Н. В., Мейлехов А. О., Дума Є. О., Бабец Д. М. Вплив тиску робочої атмосфери на формування вакуумно-дугових покриттів ZrN та (Zr-Ti-Na-Hf-V-Nb)N // *Вісник НТУ «ХПІ»*, сер. «Механіко-технологічні системи та комплекси». — 2014. — № 60(1102). — С. 9–14.
 21. Сердюк И. В., Андреев А. А., В. Ф. Горбань В. Ф., Соболев О. В., Столбовой В. А. Исследование свойств вакуумно-дуговых нитридных покрытий на основе высокоэнтропийных сплавов // *Физическая инженерия поверхности*. — 2015. — Т. 13, № 1. — С. 77–83.
- LITERATURA**
1. Yeh J. W., Chen S. K., Lin S. J., Gan J. Y., Chin T. S., Shun T. T., Tsau C. H., Chang S. Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // *Advanced Engineering Materials*. — 2004. — Vol. 6. — P. 299–303.
 2. Yeh J. W. Recent progress in high-entropy alloys // *Annales de Chimie — Science des Matériaux*. — 2006. — Vol. 31/6. — P. 633–648.
 3. Wu W. H., Yang C. C., Yeh J. W. Industrial development of high-entropy alloys // *Annales de Chimie — Science des Matériaux*. — 2006. — Vol. 31/6. — P. 737–747.
 4. Zhang Y., Zhou Y. J. Solid solution formation criteria for high entropy alloys // *Materials Science Forum*. — 2007. — No. 561–565. — P. 1337–1339.
 5. Li C., Li J. C., Zhao M., Jiang Q. Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2009. — Vol. 475. — P. 752–757.
 6. Shun T. T., Hung C. H., Lee C. F. Formation of ordered/disordered nanoparticles in FCC high entropy alloys // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2010. — Vol. 493. — P. 105–109.
 7. Firstov S. A., Gorban' V. F., Krapivka N. A., Pechkovskij E. P. Uprochnenie i mehanicheskie svojstva lityh vysokoentropijnyh splavov // *Kompozity i nanostruktury*. — 2011. — No. 2. — P. 5–20.
 8. Firstov S. A., Gorban' V. F., Krapivka N. A. i dr. Raspredelenie elementov v lityh mnogo-komponentnyh vysokoentropijnyh odnofaznyh splavah s OCK kristallicheskoj reshetkoj // *Kompozity i nanostruktury*. — 2012. — No. 3. — P. 48–64.
 9. Senkov O. N., Scott J. M., Senkova S. V., Miracle D. B., Woodward C. F. Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2011. — Vol. 509, No. 20. — P. 6043–6048.
 10. Xie L., Brault P., Thomann A. L., Bauchire J. M. AlCoCrCuFeNi high entropy alloy cluster growth and annealing on silicon: A classical molecular dynamics simulation study // *Applied Surface Science*. — 2013. — Vol. 285. — P. 810–816.
 11. Tsai M. H., Yuan H., Cheng G., Xu W., Tsai K. Y., Tsai C. W., Jian W. W., Juan C. C., Shen W. J., Chuang M. H., Yeh J. W., Zhu Y. T. Morphology, structure and composition of precipitates in Al_{0.3}CoCrCu_{0.5}FeNi high-entropy alloy // *Intermetallics*. — 2013. — Vol. 32. — P. 329–336.
 12. Qiu X. W. Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy // *Journal of Alloys and Compounds*. — 2013. — Vol. 555. — P. 246–249.
 13. Blinkov I. V., Volhonskij A. O., Anikin V. N., Petrzehik M. I., Derevcova D. E. Fazovyj sostav i svojstva iznosostojkih Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N pokrytij, poluchennyh metodom fizicheskogo osazhdeniya iz gazovoj fazy // *Fizika i himiya obrabotki materialov*. — 2010. — No. 4. — P. 37–43.
 14. Volhovskij A. O., Blinkov I. V., Elyutin A. V., Podstyzhonok O. B. Vysokoeffektivnye iznosostojkie ionno-plazmennye pokrytiya na osnove pyatikomponentnyh nitridov dlya rezhuschego tverdospavnogo instrumenta, rabotajuschego v usloviyah postoyannyh nagruzok // *Metallurg*. — 2010. — No. 6. — P. 55–58.
 15. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Krapivka N. A., Stolbovoj V. A., Serdyuk I. V., Fil'chikov V. E. O vosproizvodimosti odnofaznogo strukturnogo sostoyaniya mnogoelementnoj vysokoentropijnoj sistemy Ti-V-Zr-Nb-

- Hf i vysokotverdyh nitridov na ee osnove pri ih formirovanii vakuumno-dugovym metodom // Pis'ma v ZhTF. — 2012. — Vol. 38, vyp. 13. — P. 40–46.
16. Sobol' O. V., Andreev A. A., Voevodin V. N., Gorban' V. F., Grigor'ev S. N., Volosova M. A., Serdyuk I. V. Vliyanie potentsiala smescheniya i davleniya azota na strukturno-napryazhennoe sostoyanie i svoystva nitridnyh pokrytij, poluchennyh ispareniem vysokoentropijnyh splavov vakuumno-dugovym metodom // VANT. — 2014. — No. 1(89). — P. 141–146.
 17. Andreev A. A., Sobol' O. V., Serdyuk I. V., Fedorov S. V., Cherkasova N. Yu., Solis N. V. Stojkost' vysokoentropijnyh nitridnyh pokrytij k abrazivnomu iznosu i ih strukturnoe sostoyanie // Perspektivnye materialy (Rossiya). — 2014. — No. 3. — P. 1–9.
 18. Grigor'ev S. N., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Serdyuk I. V., Pogrebnyak A. D., Kolesnikov D. A., Nemchenko U. S. Tribotekhnicheskie harakteristiki (TiZrHfNbTa)N pokrytij, poluchennyh metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya // Trenie i iznos. — 2014. — Vol. 35, No. 5. — P. 539–545.
 19. Grigoriev S. N., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Serdyuk I. V., Pogrebnyak A. D., Kolesnikov D. A., Nemchenko U. S. Tribological characteristics of (TiZrHfVNbTa)N coatings applied using the vacuum arc deposition method // Journal of Friction and Wear, September. — 2014. — Vol. 35, Issue 5. — P. 359–364.
 20. Sobol' O. V., Andreev A. O., Serdyuk I. V., Gorban' V. F., Pinchuk N. V., Mejlehov A. O., Duma E. O., Babec D. M. Vpliv tisku robochoi atmosferi na formuvannya vakuumno-dugovih pokryttiv ZrN ta (Zr-Ti-Na-Hf-V-Nb)N // Visnik NTU «HPI», ser. «Mehaniko-tehnologichni sistemi ta kompleksi». — 2014. — No. 60(1102). — P. 9–14.
 21. Serdyuk I. V., Andreev A. A., V. F. Gorban' V. F., Sobol' O. V., Stolbovoj V. A. Issledovanie svoystv vakuumno-dugovyh nitridnyh pokrytij na osnove vysokoentropijnyh splavov // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2015. — Vol. 13, No. 1. — P. 77–83.

CRYSTALLINE STRUCTURE AND POLYMORPHISM IN POWDERS AND THIN FILMS OF DIBENZOTETRAAZA[14]ANNULENE

V. G. Udovitskiy

*Scientific Center of Physical Technologies MES and NAS of Ukraine,
Ukraine*

Received 29.09.2016

The increasing interest in dibenzotetraaza[14]annulene (TAA) is motivated by the demonstrated perspectives for using this organic semiconductor in actively progressive now spintronics and in other fields of electronics. This work is the first study on polymorphism, which may occur in powder and in thin TAA films. The results of this study showed that the initial TAA powder synthesized by chemical methods are both now known polymorphic forms of TAA which were registered at Cambridge Crystallographic Data Centre as GAGVAL and GAGVAL01. It was also found that at the condensation of thin films G-form initially formed while after increasing the film thickness the G01-form will forms also and a continuous films have twophases and contain both known polymorphs — G and G01. The X-ray diffraction pattern indicated also that crystallites in thin TAA films show a strong preferred orientation (texture) with the (100) plane (for G-polymorph) and (002) plane (for G01-polymorph) parallel to the surface of the substrate.

Keywords: organic semiconductors, thin films, dibenzotetraaza[14]annulene, polymorphism.

КРИСТАЛЛИЧЕСКАЯ СТРУКТУРА И ПОЛИМОРФИЗМ В ПОРОШКЕ И В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИБЕНЗОТЕТРААЗА[14]АННУЛЕНА

В. Г. Удовицкий

Увеличение интереса к дибензотетрааза[14]аннулену (ТАА) обусловлено перспективами использования этого органического полупроводника в активно развивающейся сейчас спинтронике, а также и в других областях электроники. Данная работа является первым исследованием, касающимся полиморфизма, который может иметь место в кристаллах ТАА как в порошкообразном виде, так и в его тонких пленках. Установлено, что в порошкообразном веществе ТАА, синтезированном химическими методами, присутствовали обе известные полиморфные формы ТАА, зарегистрированные в Кембриджском центре кристаллоструктурных данных под шифрами GAGVAL и GAGVAL01 (G и G01). Обнаружено, что при конденсации тонких пленок ТАА вначале преимущественно образуются кристаллиты G-формы. По мере увеличения толщины пленки образуется и G01-форма, а сплошная пленка является двухфазной, т. е. содержит оба известных полиморфа. Рентгенодифракционным методом установлено, что пленки ТАА обладали преимущественной ориентацией кристаллитов (текстурой) плоскостью (100), параллельной подложке для G-формы, и, соответственно, плоскостью (002) для G01-формы.

Ключевые слова: органические полупроводники, тонкие пленки, дибензотетрааза[14]аннулен, полиморфизм.

КРИСТАЛІЧНА СТРУКТУРА ТА ПОЛІМОРФІЗМ В ПОРОШКУ І ТОНКИХ ПЛІВКАХ ДИБЕНЗОТЕТРААЗА[14]АНУЛЕНУ

В. Г. Удовицький

Зростання інтересу до дибензотетрааза[14]анулену (ТАА) обумовлено перспективами використання цього органічного напівпровідника в спинтроніці, яка зараз активно розвивається, а також і в інших областях електроніки. Ця робота є першим дослідженням, що стосується поліморфізму, який може мати місце в кристалах ТАА як в порошкоподібному стані, так і в його тонких плівках. Виявлено, що в порошкоподібній речовині ТАА, синтезованій хімічними методами, були присутні обидві відомі поліморфні форми ТАА, зареєстровані в Кембриджському центрі кристаллоструктурних даних під шифрами GAGVAL та GAGVAL01 (G і G01). Встановлено, що при конденсації тонких плівок ТАА спочатку переважно утворюються кристаліти G-форми. Зі зростанням товщини плівки утворюється також і G01-форма, а суцільна плівка є двохфазною, тобто містить обидва відомі поліморфи. Рентгенодифракційним методом встановлено, що плівки ТАА мали переважну орієнтацію кристалітів (текстуру) площиною (100), паралельною до підкладки для G-форми, і, відповідно, площиною (002) для G01-форми.

Ключові слова: органічні напівпровідники, тонкі плівки, дибензотетрааза[14]анулен, поліморфізм.

INTRODUCTION

At the present time there is a great interest for development of molecular (organic) electronics (ME), based on using of various organic molecular materials for creating electronic devices. ME is now often referred to as the next-generation electronics that will enable to implement a number of significant advantages over the traditional electronics based on the using of inorganic materials, the main of which is Si. The main advantages of organic materials and electronic devices based on it are: solubility in many solvents, the possibility for a relatively simple and inexpensive manufacture of flexible elements on the large area, opportunities for obtaining materials with desired electronic properties by purposeful synthesis or physicochemical modification of already synthesized materials, environmental friendliness etc. [1, 2].

One of the main problem which influence on the successful development of the ME is the creation and comprehensive study of molecular materials with the desired properties (semiconductors, conductors, dielectrics). During creation of the active functional elements of ME (diodes, transistors, sensors, a variety optoelectronic devices and so on) the mobility of current carriers is the most important properties of used molecular organic semiconductors.

Organic semiconductors (OS) are now divided into two large groups. The first of them is OS with high molecular weight (polymer, i. e., forming a long chain polymer). The second one is OS with low molecular weight, which based on the individual molecules (often called as a «small molecule organic semiconductors»), and can contain from tens to hundreds of atoms [3]. Now the majority of experiments have been performed with polymeric OS and they are much better investigated than OS based on the individual molecules [4]. A large number of different polymeric OS have been synthesized and investigated, so as a result the impressive results about mobility of carriers in them have been achieved. In the work [5], for example in polymeric OS based on modified fragments polypyrrole the mobility of holes with value about $12 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ have been achieved. This carrier mobility is already comparable to the mobility of carriers in amorphous silicon films

($13 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), which is now becoming more widely used in electronics, in particular, for creating thin-film transistors [6].

The molecules with different atomic composition and molecular structure which can form a solids, including thin films with different crystal structure are synthesized and used at the creation of organic semiconductors. Special interest of researchers cause the low-molecular organic semiconductors based on the molecules with macrocyclic structure, for instance such as phthalocyanine (Pc, Fig. 1) and dihydrodibenzotetraaza[14]annulene (TAA, Fig. 2).

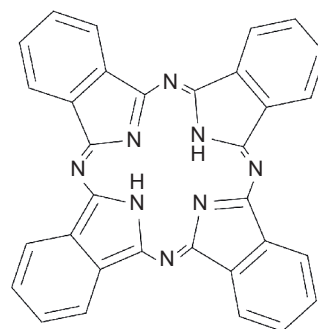


Fig. 1. Phthalocyanine

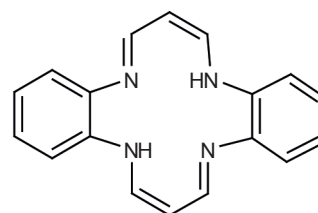


Fig. 2. Dihydrodibenzotetraaza[14]annulene

Due to the nature of its molecular structure and the existence in closed macrocyclic structures the so-called macrocyclic effect, the OS have a high thermal and chemical stability, π -conjugated electronic system as well as good sensitivity of electrical properties for various parameters of chemical and physical nature. This provides wide opportunities of their application for creation of various micro- and nanoelectronic devices, where they are used usually as thin films that can be deposited by various methods.

A characteristic feature of the molecular crystals, especially in the thin film state is the polymorphism, i.e. the existence at least two (and often more) different crystalline phases formed by molecules of the same substance in the solid [7]. This is due to the weak intermolecular forces (Van der Waals forces) that exist

between the individual molecules in a molecular crystal, from which a crystal is formed. The phenomenon of polymorphism in thin films of molecular crystals appears more frequently than in the crystals obtained by different other methods, in particular during crystallization of mono- or polycrystals from the solution. The stable or quasi-stable coexistence of several polymorphic phases is possible in thin films. This is due to significant influence of the substrate on the process of film condensation and the formation of crystalline phases in it [8]. The treatment after condensation of thin films significantly influences on the phase composition of films [9]. At the same time, it was repeatedly found that the phase composition of the films (polymorphism) has a significant effect on their different physicochemical properties, in particular on the movement of charge carriers in them [10], which will determine the main characteristics of the electronic devices that are based on these films.

The phenomenon of polymorphism and its influence on the properties of devices based on phthalocyanine films and its metal complexes have been studied for a long time and it is now well known about close relationship between the phase composition of the films and characteristics of the devices based on them [11–16]. Until recently the TAA (Fig. 2) and materials based on it have been studied and used mainly in chemistry, medicine and pharmacology, however, in the last few years the study about application of this OS in engineering and electronics has intensified significantly. Chemical gas sensors, thin film transistors, compact discs etc. based on TAA have already been created. Questions concerning the properties and using of substances and materials based on TAA was highlighted in our review [17], but now there is a new interesting publications relating to the study of magnetic properties and applications of such materials for spin filters creation [18–21]. The search that aimed for creating new compounds based on TAA molecules is continuing also [22]. This opens new perspectives for using this OS in actively progressive now spin electronics and in other fields of electronics. However, the question about the polymorphic composition of the TAA films currently remains practically not studied. It should be noted that in publications relating

to the development and research of various devices based on TAA and its metal complexes, in particular, field-effect transistors [23], gas sensors [24, 25], compact discs [26], spin filters [18–21] the phenomenon of polymorphism in TAA and its derivatives and its influence on the characteristics of the devices were not analyzed also.

The aim of this work is a review of available scientific publications relating to crystal structure, in particular, polymorphic composition of TAA films and some of its derivatives as well as presentation of author's own experimental results on subject.

A REVIEW OF INFORMATION RELATING TO THE TAA CRYSTAL STRUCTURE AND SOME OF ITS DERIVATIVES IN THE ORIGINAL (POWDERED) STATE

For unsubstituted metal-free ligand of TAA ($C_{18}H_{16}N_4$) according to the data from Cambridge Crystallographic Data Centre, it is known two polymorphous modifications with monoclinic lattice. They are registered in the database as — «GAGVAL» (is briefly denoted by G) and «GAGVAL 01» (is denoted by G01). The main structural parameters of TAA and some of its derivatives obtained by different authors from the XRD results are given in Table 1. The TAA crystals that were grown by the slow sublimation of substances in vacuum have a polymorphic G form [27]. The samples crystallized from a solution of the substance in xylene have a polymorphic G01 form [28]. The question about the thermodynamic range of stability for each of these forms and their interconversion are still unclear. However, we can assume that both these forms are stable enough under normal conditions, because the authors [27, 28] have performed X-ray investigation of samples at room temperatures and atmospheric pressure. Noteworthy, there is marked difference in the unit cell parameters between polymorphic G and G01 forms (Fig. 3) along with a very small difference of their volumes (the volume of the G-shape cell is greater than the volume of the G01-shape cell approximately by 1.5 %). Ni(II)TAA and Co(II)TAA metal complexes have the same monoclinic crystal lattice as the

The structural parameters of TAA and some of its derivatives, taken from the literature

№	Composition	Crystal system	Parameters of unit cell, Å <i>a, b, c</i>	Angles, deg. α, β, γ	Molecular formula	Ref.
1	TAA «GAGVAL»	monoclinic	9,096 10,648 14,915	90 95,93 90	$C_{18}H_{16}N_4$	[27]
2	TAA «GAGVAL 01»	monoclinic	14,926 5,2342 19,570	90 112,195 90	$C_{18}H_{16}N_4$	[28]
3	Ni(II) TAA	monoclinic	19,456 5,228 14,368	90 112,28 90	$Ni(C_{18}H_{16}N_4)$	[29]
4	Co(II) TAA	monoclinic	19,52 5,228 14,84	90 112,46 90	$Co(C_{18}H_{16}N_4)$	[29]
5	Co(III) TAA CN	orthorhombic	6,986 14,662 15,537	90 90 90	$C_{19}H_{14}N_5Co$	[30]
6	Ni(II) TAA I ₂	orthorhombic	20,245 13,416 6,418	90 90 90	$Ni(C_{18}H_{14}N_4)I_2$	[31]
7	Pd(II) TAA I ₂	orthorhombic	20,452 13,430 6,499	90 90 90	$Pd(C_{18}H_{14}N_4)I_2$	[31]

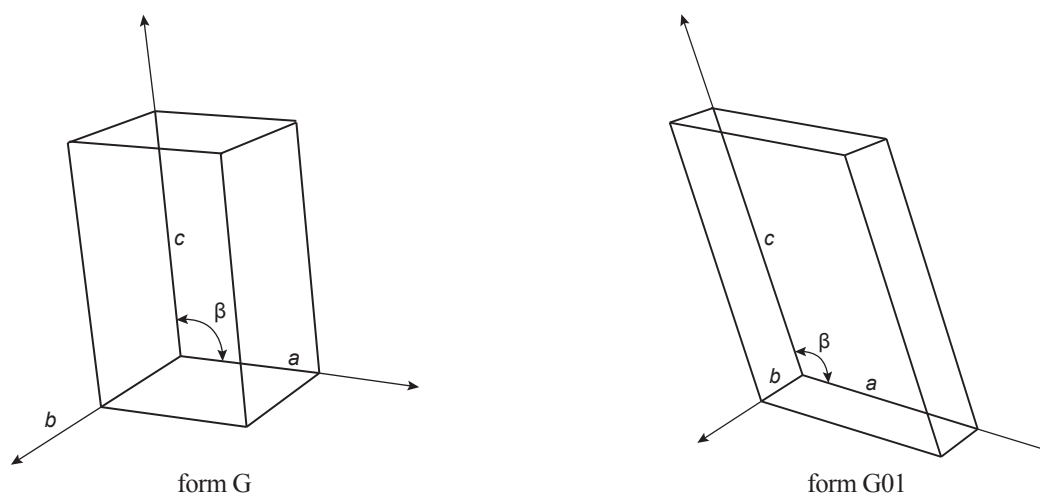


Fig. 3. Unit cells of G and G01 polymorphic forms of TAA

G and G01 polymorphous modifications [29] and, although their crystals were grown by sublimation in a vacuum they were isomorphic to the obtained by crystallization from solution G01 TAA form. Derivatives of TAA metal complexes (Co(III)TAACN [30], Ni(II)TAAI₂ and Pd(II)TAAI₂ [31]) which obtained by introduction of CN-

group ion coordinated with Co(III) or by iodination of molecules on their periphery form a crystal lattice with rhombic symmetry. This is due to changing of steric conditions for dense packing of modified molecules in the lattice and it correlates well with results how iodine influences on the NiPc crystal structure [32].

OPTICAL AND X-RAY DIFFRACTION STUDIES OF TAA IN THE INITIAL POWDERY STATE

The original TAA powder which is then used for thermal evaporation and deposition of thin films have been synthesized at the Department of Organic Chemistry of V. N. Karazin Kharkiv National University by Prof. Orlov V. D. and Prof. Kolos N.N. according to known chemical methods [33, 34]. The synthesized TAA material was further purified by recrystallization in organic solvents and its UV spectra are well correlate with data from literature. At the optical microscope study of the obtained TAA powder we have observed the presence of crystals in two distinctive forms – plates with the rhomboid forms and bricks with elongated shape. The micrograph of one of the observed in optical microscope fragments is shown in Fig.4.

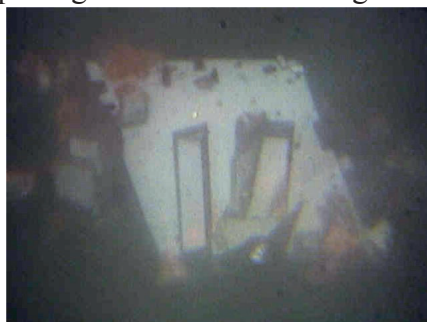


Fig. 4. Micrograph of TAA crystals in the original powder

Phase composition of initial powder and films of TAA was determined using X-Ray diffraction studies. The diffraction pattern of initial TAA powder is shown in Fig. 5. The XRD measurements were performed with help of DRON-3M diffractometer in continuous recording mode and with help of SIEMENS diffractometer in

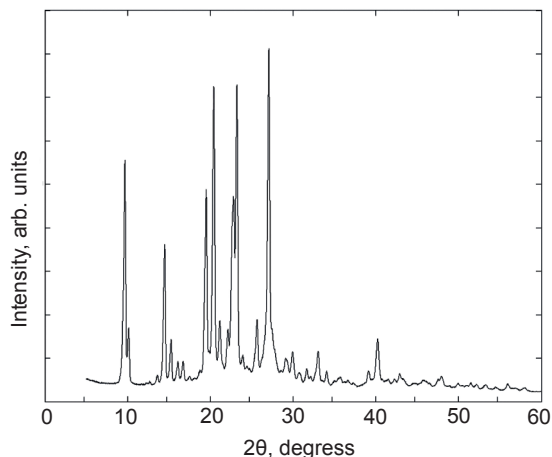


Fig. 5. Diffraction pattern obtained from initial TAA powder, CuK α -radiation

discrete mode with a scanning step of 0.01 deg. with CuK α -radiation.

For accurate identification of diffraction pattern the computer calculation of the diffraction peaks parameters (angle, 2θ , relative intensity I , and the corresponding interplanar spacing, d_{hkl}) for the two polymorphic TAA forms («GAGVAL» and «GAGVAL 01») was performed (see Tab. 1). The calculation showed that in the angles range $2\theta < 60^\circ$ for each of the polymorphic modifications more than 400 of permitted reflections exist. The results of this calculation for a number of the strongest reflexes are given in Tab. 2.

The analysis of the powder diffraction pattern using the data from Table 2 confirmed the presence of both polymorphic modifications in the initial powder. Confirmation of this is in particular that G-polymorphic form characterized by the presence of two closely located diffraction reflexes at $2\theta = 9.768$ degrees (relative intensity — 50.2 %) and $2\theta = 10.217$ degrees (27.5 %), while G01-polymorphic form in this angular range has only one reflex at $2\theta = 9.755$ degrees (100 %). At the same time, G01-polymorphic form has the reflexes of reflection in the diffraction pattern in 2θ angular range from 15 to 16 degrees, but G-form in this angular range has no reflexes.

X-RAY STUDIES OF TAA THIN FILMS

The TAA thin films were prepared by thermal sublimation and condensation of the substance of the OS in a vacuum (at pressure $\sim 10^{-2}$ Pa) with help of VUP-5M setup. Resistive effusion type evaporators have been used. Mandatory requirement for obtaining qualitative films that do not have visible inclusions was very slow temperature rise of the evaporator, which was achieved by fine adjustment of power supplied to the evaporator. The film thickness was regulated by weight of sublimed substance or duration of the period of open shutter position. Monitoring the thickness of thin films was carried out by a quartz resonator and additionally determined by their optical transparency. As substrates for deposition of films we used standard microelectronic substrates such as polished glass ceramic, alumina ceramic, optical glass and the KBr, LiF, NaCl plates (for spectroscopic measurements). The substrate was

The results of computer calculation of XRD reflections for TAA (CuK α -radiation)

G-form						G01-form					
<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ , deg.	<i>I</i> , %	d_{hkl} , Å	<i>h</i>	<i>k</i>	<i>l</i>	2 θ , deg.	<i>I</i> , %	d_{hkl} , Å
1	0	0	9,768	50,2	9,047	0	0	2	9,755	100	9,060
0	1	1	10,217	27,5	8,650	2	0	0	12,801	9,2	6,910
1	1	1	14,575	37,9	6,072	-2	0	2	12,835	6,7	6,891
1	0	2	16,203	5,0	5,466	2	0	1	15,341	42,7	5,771
-1	1	2	16,839	7,7	5,261	-2	0	3	15,398	36,8	5,750
2	0	0	19,608	24,1	4,524	0	1	1	17,623	8,4	5,028
-1	2	1	19,936	4,5	4,450	2	0	2	18,851	5,5	4,704
0	2	2	20,517	100	4,325	-2	0	4	18,921	7,1	4,686
-1	2	2	22,222	12,5	3,997	1	1	1	19,391	6,1	4,574
2	1	1	22,706	14,4	3,913	0	0	4	19,581	51,4	4,530
1	1	3	22,923	18,3	3,876	2	1	0	21,278	50,4	4,172
1	2	2	23,304	74,3	3,814	-2	1	2	21,299	48,8	4,168
-1	2	3	25,764	8,2	3,455	2	1	1	22,920	72,5	3,877
1	0	4	26,884	9,9	3,314	-2	1	3	22,959	72,8	3,870
1	2	3	27,173	83,0	3,279	-3	1	1	24,785	8,5	3,589
-1	3	2	29,145	4,3	3,061	2	1	2	25,439	7,3	3,498
-2	0	4	29,500	5,2	3,025	-2	1	4	25,492	7,9	3,491
1	3	2	29,993	7,1	2,977	3	1	0	25,742	5,4	3,458
1	2	4	31,782	3,1	2,813	4	0	0	25,765	11,1	3,455
1	3	3	33,144	11,9	2,701	-3	1	3	25,781	52,7	3,453
1	4	1	35,823	3,5	2,505	-4	0	4	25,835	11,5	3,446
3	2	3	40,298	6,9	2,236	2	0	4	27,294	5,7	3,265
-4	0	2	40,440	3,8	2,229	-2	0	6	27,377	5,4	3,255
-1	2	6	40,493	4,5	2,226	3	1	1	27,575	58,9	3,232
-4	1	3	43,032	3,0	2,100	-3	1	4	27,637	18,5	3,225
2	4	5	51,575	3,2	1,771	3	1	2	30,138	8,0	2,963
						-3	1	5	30,218	23,0	2,955

arranged normally to the molecular flow. In all processes the substrate is not specifically heated and substrates temperature was $T_s \sim 25$ °C and the increasing in their temperature due to radiation heat from the evaporator and molecular flow does not exceed more than 30 °C.

The diffraction pattern of the TAA film with a thickness about ~ 400 nm which condensed on a non-heated polished substrate from glass ceramic is shown in Fig. 6. As we can see from diffraction pattern the TAA film that condensed on an amorphous substrate without any oriented

sublayer has quite perfect crystallographic texture, i. e. the preferred orientation of particular crystal planes relative to the film substrate. The presence of only two strong peaks in its diffraction pattern (peak 1 at $2\theta \sim 9.77^\circ$ and peak 2 at $2\theta \sim 19.61^\circ$) is evidence about it. The ratio $\sin \theta_2/\sin \theta_1$ for these peaks is equal two and it is reasonable to suppose that these reflexes are first and second order reflections from one system planes of crystal. The ratio of the intensities of these reflexes also confirmed this conclusion. Table 2 shows that these peaks can be either reflections from (100) and (200) planes of G-modification, or (002) and (004) of G01 — modification of TAA. For refinement the question of which of the polymorphic TAA forms (G or G01) belongs to these peaks, the diffraction pattern was recorded in the continuous recording mode with a minimum speed of movement of the detector (1/32 deg./min). This slow registration of XRD pattern allowed to detect a significant modification of the profiles of these peaks and the appearance of noticeable asymmetry of the peaks recorded for thicker films. It was manifested for both peaks recorded from textured films, but for second order reflection peak this feature was more pronounced. The profiles of X-Ray diffraction peaks that recorded in the range of angles $2\theta \sim 19\text{--}20$ deg. for films with various thicknesses and for initial TAA powder are shown in Fig. 7.

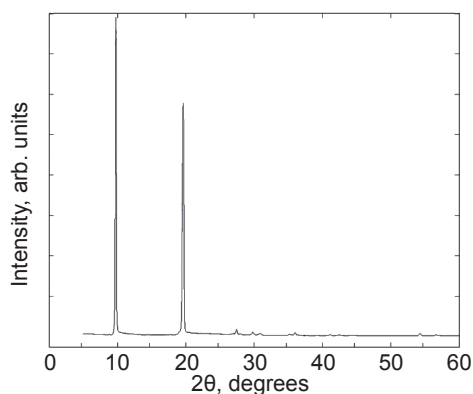


Fig. 6. Diffraction pattern obtained from TAA thin film, CuK α -radiation

As can be seen from fig. 7 the profile of X-ray diffraction peak that recorded from the thinnest investigated film (100nm) is sufficiently symmetrical, but with increasing of film thickness in it from the side of smaller angles the pronounced asymmetry appears and the maximum of peak slightly shifts also to smaller 2θ angles.

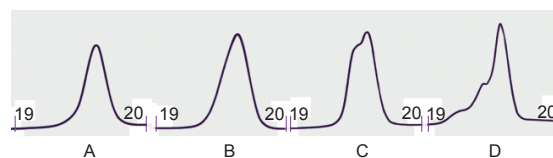


Fig. 7. The profiles of X-Ray diffraction peaks that recorded in the range of angles $2\theta \sim 19\text{--}20$ deg. for films with various thicknesses and initial TAA powder (A — 100 nm, B — 400 nm, C — 1500 nm, D — initial powder)

The observed changes in the profiles of the peaks with increasing the film thickness and in fact its separation in thicker films into 2 close peaks are well explained by the following. Since the initial TAA powder as shown above is two-phase (it contains both polymorphs of TAA — G and G01), therefore we can see the total peak on the diffraction pattern of powder, which is the result of superposition closely spaced peaks and instrumental unresolved peaks from (200) planes of G-modifications ($2\theta = 19.608^\circ$) and (004) planes of G01-modifications ($2\theta = 19.581^\circ$).

It is assumed that during film condensation from steam flow a certain way primarily only one of the polymorphic modifications oriented relative to the surface of the substrate is formed initially. Therefore, the observed X-ray reflections peak from the thinnest of the investigated films is most symmetrical (Fig. 7A). Upon further condensation in the final stage of continuous film formation when there is an overgrowing of «channels» and «filling» of voids and subsequent growth of a continuous layer the conditions of condensation and the crystal growth change significantly.

This can lead to the randomly oriented crystallites formation with already existing modification as well as other polymorphous modification. Another polymorphic modification makes new X-ray reflection peaks which are slightly displaced relative to the peaks of the already existing phase. This is manifested in experimentally observed shift of angular position of the total peak and in occurrence of its asymmetry (Fig. 7 B, C).

Since at increasing of thickness of film the top of a joint peak shifted towards smaller angles and on the same side the asymmetry appears this leads to the supposition that in the first stage of film condensation the G-modification mainly forms (it gives a primary peak at $2\theta = 19.608^\circ$) and at later stages of condensation the

G01-TAA modification will also forms (it adds two closely located peak at $2\theta = 19.581^\circ$ and $2\theta = 19.391^\circ$). In thicker films the randomly oriented crystallites also possible form giving new weak peaks at other angles 2θ .

The reason that the G-polymorphic modification of TAA mainly formed at the initial stage of film condensation can be explained on the basis of thermodynamic approach in the following way. In any mechanism of condensation of thin films the first step in the crystal formation is nucleus formation with crystalline phase. It is clear from total energy considerations that the nucleus formation with new phase is more difficult than with a large change in free energy it is associated. Therefore the nucleus of crystal will arise and increase till to critical size more easily with shape and modification (in case of polymorphic modification) for which the difference between free energies of crystal and initial phase will be minimum. This postulate follows from the thermodynamic theory of nucleation, which is based on the idea that the critical nucleus must have minimum free energy.

The volumes of the unit cells of G and G01 — polymorphic TAA modifications (V_G and V_{G01}) differ very slightly, ($V_G = 1436.0 \text{ \AA}^3$, $V_{G01} = 1415.632 \text{ \AA}^3$, i. e. $V_{G01} \approx 0.986 V_G$). However, the total area of all unit cells surfaces of these polymorphic forms differ significantly ($S_G \approx 781.22 \text{ \AA}^2$, $S_{G01} \approx 899.08 \text{ \AA}^2$, i. e. $S_{G01} \approx 1.151 S_G$). This is clearly seen from the comparison of the geometric dimensions of unit cell parameters of the considered polymorphic TAA modifications (see Fig. 3). This peculiarity plays a decisive role in the fact that at the initial stage of condensation, i.e. when on the free surface of the substrate the nucleus of crystalline phase begins to appear the nucleus of G-modification mainly forms and grows to a critical size. It is energetically more efficient at this stage.

However, the process of nucleation is probabilistic. If at the initial stage of condensation the formation of G-modifications is energetically more favorable (and hence more probable) in the subsequent stages of condensation many factors influencing on the formation change significantly. Therefore, the occurrence of such conditions in local areas of substrate is possible

because it is energetically more favorable and probable for formation of G01-modification and consequently it will be formed in the film, that we have observed in this study.

CONCLUSION

Polymorphism and texture may significantly affect on the electronic properties of thin films of organic semiconductors in organic electronic devices. Therefore, it is important to study the crystal structure and phase composition of thin films and determine the conditions for film deposition and as a result one or another crystal structure and polymorphic form will be formed. This work is the first study on polymorphism, which may occur in powder and in thin TAA films. The results of this study showed that the initial TAA powder synthesized by chemical methods are both now known polymorphic forms of TAA which were registered at Cambridge Crystallographic Data Centre as GAGVAL and GAGVAL01 (denoted by G and G01). It was also found that at the condensation of thin films G-form initially formed while after increasing the film thickness the G01-form will forms also and a continuous films have two-phases and contain both known polymorphs — G and G01. The X-ray diffraction pattern indicated also that crystallites in thin TAA films show a strong preferred orientation (texture) with the (100) plane (for G-polymorph) and (002) plane (for G01-polymorph) parallel to the surface of the substrate. This texture was observed in all thin TAA films, which were deposited on various non-heated polished substrates without any oriented sublayer – glass ceramic, alumina ceramic and optical glass.

This work was partially funded by the topic of science research, funding by Ministry of Education and Science of Ukraine, the state registration number 0115U003165.

REFERENCES

1. Launay J. -P., Verdaguer M. *Electrons in Molecules. From Basic Principles to Molecular Electronics*. — New York: Oxford University Press, 2014. — 491 p.
2. *Applications of Organic and Printed Electronics. A Technology-Enabled Revolution / Eugenio Cantatore (editor)*. — New York: Springer Science + Business Media, 2013. — 180 p.

3. Thorsten U. Kampen Low Molecular Weight Organic Semiconductors. — Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2010. — 175 p.
4. Organic Optoelectronic Materials / Yongfang Li (editor). — Springer International Publishing Switzerland, 2015. — 392 p.
5. Kang I., Yun H. J., Chung D. S. et al. Record High Hole Mobility in Polymer Semiconductors via Side-Chain Engineering // *Journal of American Chemical Society*. — 2013. — Vol. 135, Issue 40. — P. 14896–14899.
6. Jaehong L., Seunghyun J., Jaeho L. et al. Extraction of Electron Band Mobility in Amorphous Silicon Thin-Film Transistors // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2012. — Vol. 51, No. 2R. — P. 021402.
7. Bernstein J. Polymorphism in Molecular Crystals. — New York: Oxford University Press Inc, 2002. — 410 p.
8. Jones A. O. F., Chattopadhyay B., Geerts Y. H. et al. Substrate-Induced and Thin-Film Phases: Polymorphism of Organic Materials on Surfaces // *Advanced Functional Materials*. — 2016. — Vol. 26, Issue 14. — P. 2233–2255.
9. Hiszpanski A. M., Baur R. M., Kim B. et al. Tuning Polymorphism and Orientation in Organic Semiconductor Thin Films via Post-deposition Processing // *Journal of American Chemical Society*. — 2014. — Vol. 136, Issue 44. — P. 15749–15756.
10. Jurchescu O. D., Mourey D. A., Subramanian S. et al. Effects of polymorphism on charge transport in organic semiconductors // *Physical Review, B*. — 2009. — Vol. 80, Issue 8. — P. 085201.
11. Achar, B. N., Lokesh, K. S. Studies on polymorphic modifications of copper phthalocyanine // *Journal of Solid State Chemistry*. — 2004. — Vol. 177, Issue 6. — P. 1987–1993.
12. Hassan A. K., Gould R. D. Structural Studies of Thermally Evaporated Thin Films of Copper Phthalocyanine // *Physica status solidi (a)*. — 1992. — Vol. 132, Issue 1. — P. 91–101.
13. Hussein M. T., Nasir E. M., Kasim T. et al. Study the Effect of Annealing Temperature on the Structural, Morphology and Electrical Properties CoPc Thin Films // *International Journal of Current Engineering and Technology*. — 2014. — Vol. 4, Issue 5. — P. 3263–3269.
14. Heutz S., Bayliss S. M., Middleton R. L. et al. Polymorphism in Phthalocyanine Thin Films: Mechanism of the $\alpha \rightarrow \beta$ Transition // *The Journal of Physical Chemistry, B*. — 2000. — Vol. 104, Issue 30. — P. 7124–7129.
15. Vasseur K., Rand B. P., Cheyons D. et al. Correlating the Polymorphism of Titanyl Phthalocyanine Thin Films with Solar Cell Performance // *The Journal of Physical Chemistry Letters*. — 2012. — Vol. 3, Issue 17. — P. 2395–2400.
16. Kobayashi T., Furukawa C., Ogawa T. et al. Structures of germanium and silicon phthalocyanine thin films: polymorphism and isomorphism // *Journal of Porphyrins and Phthalocyanines*. — 1997. — Vol. 1, Issue 3. — P. 297–304.
17. Orlov V. D., Udovitskiy V. G. The dibenzotetraaza[14]annulene-based compounds and materials: properties and applications // *Physical Surface Engineering*. — 2014. — Vol. 12, Issue 3. — P. 372–385.
18. Wu Q. H., Zhao P., Su Y. et al. Spin transport of dibenzotetraaza[14]annulene complexes with first row transition metals // *RSC Advances*. — 2015, Issue 5. — P. 52938–52944.
19. Wu Q. H., Zhao P., Chen G. Magnetic transport properties of DBTAA-based nanodevices with graphene nanoribbon electrodes // *Organic Electronics*. — 2015. — Vol. 25 — P. 308–316.
20. Natanael de Sousa Sousa, Roberto Batista de Lima, Adilson Luis Pereira Silva et al. Theoretical study of dibenzotetraaza[14]annulene complexes with first row transition metals // *Computational and Theoretical Chemistry*. — 2015. — Vol. 1054. — P. 93–99.
21. Raba  H., Khaledi H., Olmstead M. et al. Computational Studies of a Paramagnetic Planar Dibenzotetraaza[14]annulene Ni(II) Complex // *The Journal of Physical Chemistry, A*. — 2015. — Vol. 119, Issue 21. — P. 5189–5196.
22. Zwoliński K.M., Eilmes J. New developments in porphyrin-like macrocyclic chemistry: a novel family of dibenzotetraaza[14]annulene-based cofacial dimers // *Chemical Communications*. — 2016. — Vol. 52, Issue 21. — P. 4084–4087.
23. Whyte A. M., Shuku Y., Nichol G. S. et al. Planar Ni(II), Cu(II) and Co(II) tetraaza[14]annulenes: Structural, electronic and magnetic properties and application to field effect

- transistors // *Journal of Materials Chemistry*. — 2012. — Vol. 22, Issue 34. — P. 17967–17975.
24. Slipchenko N. I., Udovitskiy V. G., Orlov V. D. Thin films of organic semiconductors for gas sensors development // *Functional Materials*. — 2003. — Vol. 10, No. 3. — P. 559–564.
 25. Yamana M., Shinozaki M., Kashiwazaki N. Gas-sensing properties of Cu-tetraazaannulene thin films // *Sensors and Actuators, B*. — 2000. — Vol. 66, Issue 1. — P. 299–302.
 26. Bin Y., Zhao F., Huang L. et al. Dibenzotetraaza[14]annulene materials for recordable blue laser optical disk // *Proceeding of SPIE*. — 2007. — Vol. 6827, Quantum Optics, Optical Data Storage, and Advanced Microlithography. — P. 682712(1–4).
 27. Sister E., Gottfried V., Capon M. et al. Structural characterization of the product of oxidation of a macrocyclic cobalt(II) complex in pyridine solution // *Inorganic Chemistry*. — 1988. — Vol. 27, Issue 4. — P. 600–604.
 28. Azuma N., Tani H., Ozawa T. et al. A crystal modification of dibenzo(b, i)(1, 4, 8, 11)tetraaza[14]annulene: X-Ray molecular structure and proton tautomerism of the highly *n*-conjugated form // *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions, II*. — 1995. — Issue 2. — P. 343–348.
 29. Weiss M. C., Gordon G., Goedken V. L. Crystal and molecular structure of macrocyclic nickel(II) complex $\text{Ni}(\text{C}_{18}\text{H}_{14}\text{N}_4)$:dibenzo(b, i)(1, 4, 8, 11)tetraaza[14]annulene-nickel(II) // *Inorganic Chemistry*. — 1977. — Vol. 16, Issue 2. — P. 305–310.
 30. Deger S., Hanack M., Hiller W., Strahle J. Synthese und Struktur von cyano(dihydrodibenzo[b, i][1, 4, 8, 11]tetra-azacyclotetradecinato)cobalt(III) // *Justus Liebigs Annalen der Chemie*. — 1984. — Issue 11. — P. 1791–1797.
 31. Hunziker M., Hiltli B., Rihs G. Metallic conductivity in metal tetraaza[14]iodides the crystal structures of dibenzo[b, i][1, 4, 8, 11]tetraazacyclotetra-decinenickel and palladium iodides // *Helvetica Chimica Acta*. — 1981. — Vol. 64, Issue 1. — P. 82–89.
 32. Kobayashi T., Yase K., Uyeda N. Direct observation of structure change in Ni-phthalocyanine caused by iodine doping // *Acta Crystallographica, B*. — 1984. — Vol. 41, Issue 3. — P. 263–271.
 33. Mountford P. Dibenzotetraaza[14]annulenes: versatile ligands for transition and main group metal chemistry // *Chemical Society Reviews*. — 1998. — Vol. 27, Issue 2. — P. 105–115.
 34. Orlov V. D., Udovitskiy V. G., Shishkin O. V., Kolos N. N. Peculiarities of complexes based on dibenzo[b, i]-1, 4, 8, 11-tetraaza[14]annulene. The crystal and molecular structure of nickel(II) complex 5, 7, 12, 14-tetramethyl-6, 3-dibenzoyl-dibenzo[b, i]-1, 4, 8, 11-tetraaza[14]annulene // *Kharkov University Bulletin. Chemical series*. — 2014. — No. 1136, Issue 24(47). — P. 74–81.

УДК:669.295.539.121

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ ПЕРИОДА МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ MoN/CrN НА ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В. А. Столбовой

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

Поступила в редакцию 30.09.2016

В работе рассмотрено влияние периода слоев на увеличение микротвердости до 39 ГПа многослойного вакуумно-дугового покрытия MoN/CrN. Показано, что ионная очистка хромом и молибденом поверхности подложки приводит к образованию зоны взаимной диффузии, улучшающей адгезионные свойства. Многослойные MoN/CrN покрытия при осаждении на поверхность подложки с потенциалом -20 В приводят к образованию нетекстурированного покрытия с коэффициентом трения около 0,15. Производственные испытания показали увеличение ресурса работы инструмента с вакуумно-дуговым покрытием MoN/CrN до 6 раз по сравнению с инструментом без покрытия.

Ключевые слова: многослойное покрытие MoN/CrN, наноструктура, содержание азота, микротвердость, давление рабочего газа, упрочнение поверхности режущего инструмента.

ВПЛИВ ТОВЩИНИ ПЕРІОДУ БАГАТОШАРОВОГО ПОКРИТТЯ MoN/CrN НА ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ

В. О. Столбовий

У роботі розглянуто вплив періоду шарів на збільшення микротвердості до 39 ГПа багат шарового вакуумно-дугового покриття MoN/CrN. Показано, що іонне очищення хромом і молибденом поверхні підкладки призводить до утворення зони взаємної дифузії, яка поліпшує адгезійні властивості. Багат шарові MoN/CrN покриття при осадженні на поверхню підкладки з потенціалом -20 В призводять до утворення нетекстурованого покриття з коефіцієнтом тертя близько 0,15. Виробничі випробування показали збільшення ресурсу роботи інструменту з вакуумно-дуговым покриттям MoN/CrN до 6 разів у порівнянні з інструментом без покриття.

Ключові слова: багат шарове покриття MoN/CrN, наноструктура, вміст азоту, микротвердість, тиск робочого газу, зміцнення поверхні ріжучого інструменту.

EFFECT OF THICKNESS OF PERIOD MULTILAYER COATINGS MoN/CrN ON PHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

V. A. Stolbovoy

The paper considers the influence of the period of the layers to increase the micro-hardness up to 39 GPa multilayer vacuum arc coating MoN/CrN. It is shown that ion cleaning of chromium and molybdenum substrate leads to the formation of the interdiffusion zone improves adhesion properties. Multilayer MoN/CrN coating deposited on the substrate surface potential of -20 V to result in formation of non-oriented coating with a friction coefficient of about 0.15. Production tests have shown an increase in tool life with vacuum arc coating MoN/CrN to 6 times compared with the uncoated tool.

Keywords: multi-layer coating MoN/CrN, nanostructure, nitrogen, micro-hardness, working gas pressure, hardening of the surface of the cutting tool.

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие промышленности диктует новые требования по упрочнению и снижению износа деталей машин, узлов агрегатов и инструмента. Наиболее перспективным и широко применимым методом упрочнения поверхности является нанесение вакуумно-дуговых покрытий нитридов тугоплавких металлов. Этот метод позволяет производить предварительную очистку и активацию

поверхности деталей в вакууме, что в дальнейшем приводит к хорошей адгезии между покрытием и упрочняемой деталью [1]. Эти нитридные покрытия достигают твердости 25–32 ГПа и обладают хорошими износостойкими свойствами при резании [2–5]. Но такая твердость приводит к повышению хрупкости материала покрытия, и зачастую эти покрытия не работоспособны при ударных и знакопеременных нагрузках.

Для снижения хрупкости в дуговых покрытиях применяется методика нанесения слоистых систем с чередованием твердого и мягкого слоя либо нитридных слоев различных элементов. Многослойные вакуумно-дуговые покрытия позволяют уменьшить величину внутренних напряжений и снизить хрупкость, но микротвердость при этом не снижается относительно монослойных нитридных покрытий, а зачастую и несколько увеличивается до 40 ГПа [6, 7]

Наиболее успешными нитридными материалами в покрытиях, напыляемых на режущий инструмент, являются нитриды молибдена и хрома. До недавнего времени [8–11] такие многослойные покрытия практически не изучались, но в отдельности нитриды хрома и молибдена достаточно широко используются в производстве [1, 12, 13]. Поэтому исследования влияния режимов нанесения MoN/CrN на изменение физико-механических свойств в этих покрытиях является востребованным.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ MoN/CrN ПОКРЫТИЙ

Вакуумно-дуговые многослойные MoN/CrN покрытия были нанесены в модифицированной установке «БУЛАТ-6», принципиальная схема которой показана на рис. 1. Образцы были расположены на металлическом плоском подложкодержателе, который находится на расстоянии 200 мм от испарителей хрома и молибдена.

В качестве образцов использовались полированные подложки из нержавеющей стали 12X18H9T с размерами $18 \times 18 \times 3$ мм, которые предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне и затем нефрасом С2-80/120. Вакуумную камеру откачивали до давления $P = 0,3 \cdot 10^{-3}$ Па. и производили ионную очистку и активацию поверхности подложек бомбардировкой ионами металлов, подавая отрицательный потенциал -1300 В на подложку. Ток дуги для молибдена составлял 120 А, а для хрома — 100 А. Процесс очистки производился 10–15 минут при непрерывном вращении подложкодержателя. После очистки в вакууме

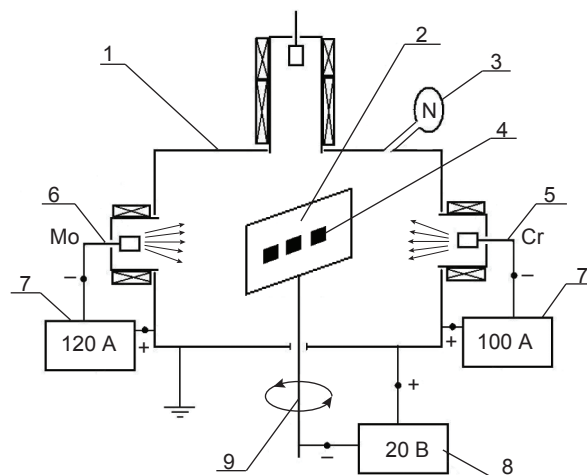


Рис. 1. 1 — вакуумная камера, 2 — металлический экран, 3 — натекагель азота, 4 — напыляемые образцы, 5 — испаритель хрома, 6 — испаритель молибдена, 7 — источники питания дуги, 8 — источник питания подложки, 9 — поворотный механизм

и разогрева образцов производили нанесение слоя чистого материала катода в течение 1 мин. Затем производили осаждение многослойных покрытий в течение 1 часа. Для этого экран располагали перпендикулярно плазменным потокам от катодов. Давление азота в вакуумной камере при осаждении покрытий составляло 0,4 Па. Токи дуги составляли 120 А для молибдена и 100 А для хрома. Отрицательный потенциал на подложке составлял 20 В. Скорость осаждения многослойных покрытий в среднем составляла 3 нм/с. Время напыления многослойных MoN/CrN покрытий составляло 1 час.

Для управления процессом нанесения многослойных покрытий использовали командо-контроллер [14]. Командо-контроллер одновременно включает оба испарителя, происходит осаждение с одной стороны экрана слоя MoN, а с другой стороны слоя CrN. Время напыления каждого слоя составляло 300 с, 150 с, 80 с, 40 с. После нанесения первого слоя оба испарителя выключаются, поворотный механизм разворачивает экран на 180° , и снова включаются оба испарителя. Такой режим осаждения продолжается в течение 1 часа.

Фазово-структурный анализ проводился методом рентгеновской дифрактометрии в излучении $\text{Cu-K}\alpha$. Разделение профилей на составляющие осуществлялось с использованием пакета программ «NewProfile». Элементный состав

исследовался энергодисперсионным методом на растровом электронном микроскопе FEI NovaNanoSEM 450. Твердость измерялась методом микроиндентирования с пирамидой Виккерса в качестве индентора при нагрузках 50 и 100 г. Исследование производилось на микротвердомере ДМ-8.

Фотографии поперечных срезов многослойных покрытий были получены на микроскопе Quanta 200 3D с использованием детектора вторичных электронов, который обладает наибольшим латеральным разрешением (до 3,5 нм). Съемка изображений проводилась в режиме высокого вакуума.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Для улучшения адгезионных свойств между поверхностью подложки и напыляемым покрытием применяется ионная очистка, приводящая к образованию переходной зоны (рис. 2), показанной серым цветом на материале подложки. Т. к. очистка металлическими ионами происходит в высоком вакууме $p = 0,001$ Па и при отрицательном потенциале на подложке 1300 В, это приводит к бомбардировке поверхности ионами Mo и Cr и, как следствие, к разогреву подложки и ее частичному распылению.

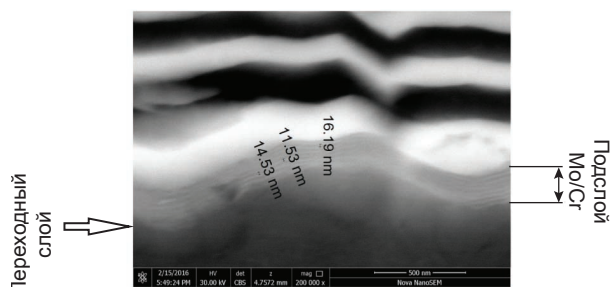


Рис. 2. Поперечный срез на границе подложка — многослойное покрытие

Однако небольшое количество материала катода все же осаждается на поверхности подложки и может диффундировать на небольшую глубину материала, таким образом происходит формирование переходного слоя между покрытием и подложкой (рис. 2).

Выше над переходным слоем указан подслои чистого хрома и молибдена с взаимным перемешиванием. Толщина слоев составляет 14–16 нм для Mo и 10–12 нм для Cr. Столь малая толщина слоев связана с тем, что после очистки на прямом пучке осаждается

небольшой слой при непрерывном испарении катодов с непрерывно вращающимся подложкодержателем (рис. 2).

Управление условиями нанесения толщинами нитридных слоев в многослойном покрытии MoN/CrN приводит и к изменению механических характеристик. При нанесении относительно толстых периодов $h \approx 2,5$ мкм в многослойном покрытии MoN/CrN формируются слои с разными толщинами рис. 3 (а, б) при интервале осаждения 300 с.

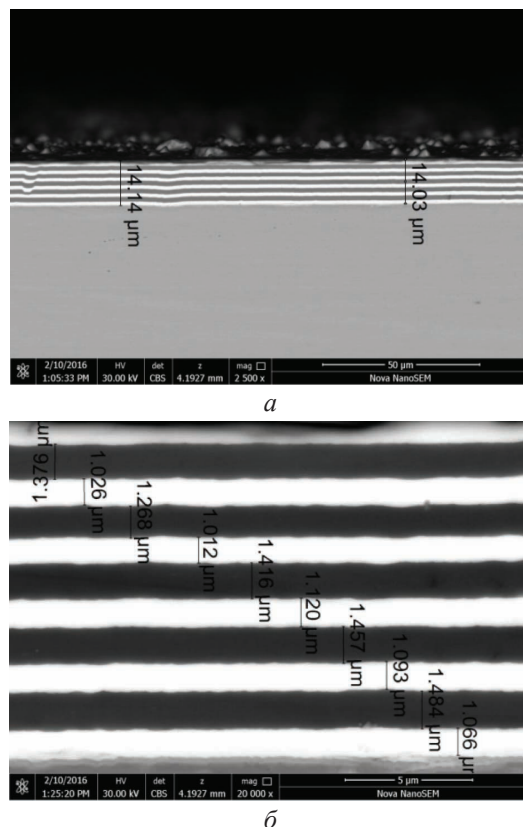


Рис. 3. Вакуумно-дуговое многослойное (11 слоев) MoN/CrN покрытие с интервалом 300 с

Общая толщина покрытия (рис. 3а) составляет приблизительно 14,1 мкм. Неточность связана с толщиной переходной зоны между покрытием и подложкой и неровностью за счет капельной фазы на поверхности покрытий. Черные слои на рис. 3 это слои MoN, а светлые — CrN. Толщина MoN несколько выше, чем CrN. Это связано с тем, что скорости осаждения разные (для хрома 3 нм/с, для молибдена 4,5 нм/с). Микротвердость такого покрытия составляет $H = 26$ ГПа. Эта микротвердость соответствует микротвердости для однослойных покрытий на основе хрома.

Уменьшение толщины периода $h \approx 1$ мкм приводит и к существенному уменьшению

общей толщины покрытия до 13,3 мкм, рис. 4 (а, б). Это связано с увеличением количества срабатываний поворотного механизма при отключении испарителей Мо и Cr. Микротвердость покрытия возрастает до $H = 28$ ГПа.

При большем увеличении (рис. 4в) в многослойном покрытии видны четкие границы слоев и не заметно взаимное перемешивание. Капельная фаза, присутствующая внутри

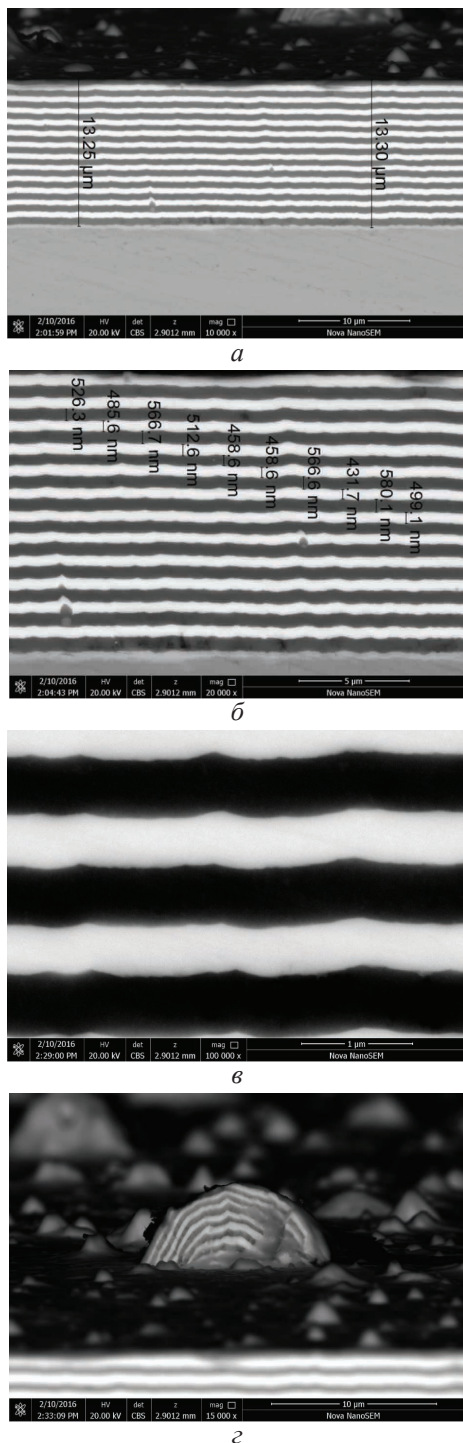


Рис. 4. Вакуумно-дуговое многослойное (24 слоя) MoN/CrN покрытие с интервалом 150 с

слоев, приводит к смещению и неровностям следующего слоя, но через 1–3 слоя искажения в слоях исчезают. Однако если капли достаточно большие и расположены на поверхности (рис. 4з), то количество слоев, необходимое для выравнивания слоев, увеличивается.

На (рис. 5а, б, в) показана общая толщина покрытия, нанесенного при интервале осаждения 80 с. Общая толщина при таком режиме осаждения за 1 час уменьшается до 12,2 мкм (рис. 5а). Толщина периода составляет 526 нм, и, как видно из рис. 4б, слои MoN так же больше, чем CrN.

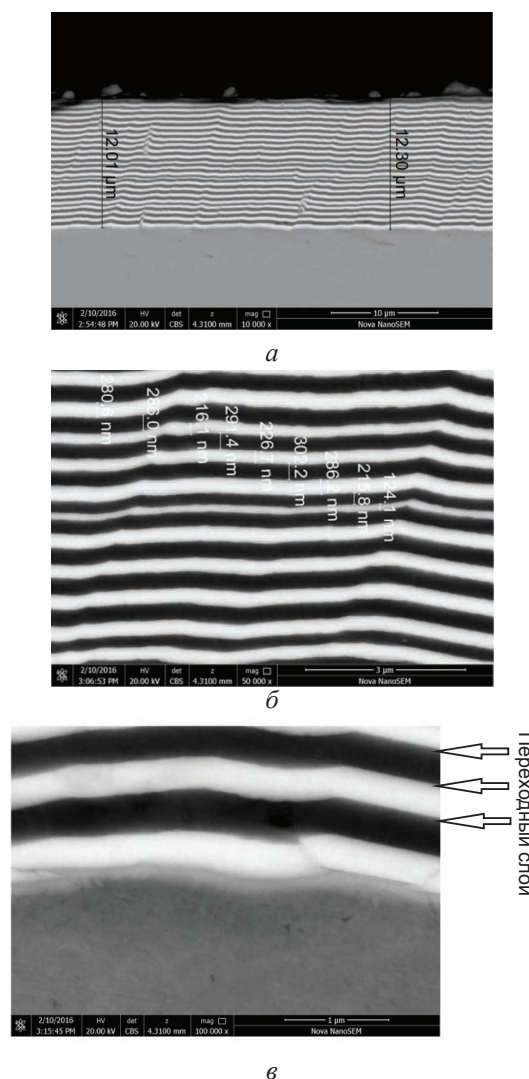


Рис. 5. Вакуумно-дуговое многослойное (44 слоя) MoN/CrN покрытие с интервалом 80 с

Слоистая структура полностью повторяет рельеф поверхности материала подложки, но через определенное количество периодов покрытие и слои, в частности, становятся более ровными. При большем увеличении

(рис. 5в) замечена взаимная диффузия и образование переходных слоев на границах разных элементов покрытия MoN и CrN. Такие изменения в структуре покрытия приводят к увеличению микротвердости до $H = 30$ ГПа.

Снижение интервала напыления до 40 секунд на один слой приводит к уменьшению общей толщины покрытия до 11,7 мкм (рис. 6а). Снижение периода слоев до 273 нм приводит к увеличению размытости на границах слоев (рис. 6в) и увеличению микротвердости до $H = 32$ ГПа.

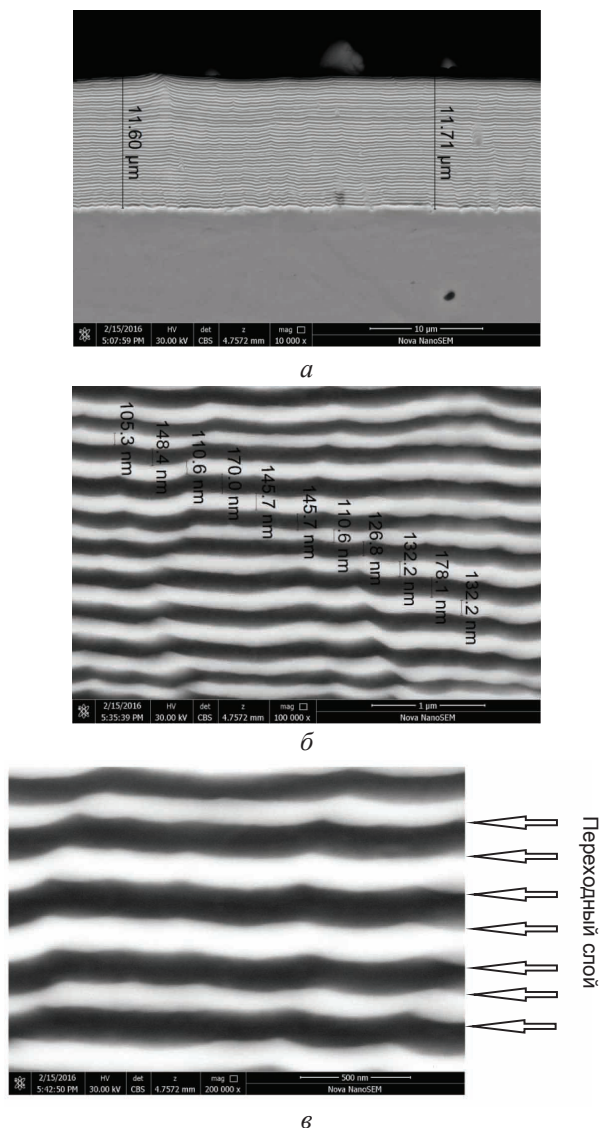


Рис. 6. Вакуумно-дуговое многослойное (88 слоев) MoN/CrN покрытие с интервалом 40 с

Дальнейшее уменьшение толщины периода до $h = 25$ нм и меньше в многослойном покрытии MoN/CrN приводит к существенному увеличению микротвердости до $H = 39$ ГПа и уменьшению дифракционных пиков рис. 7.

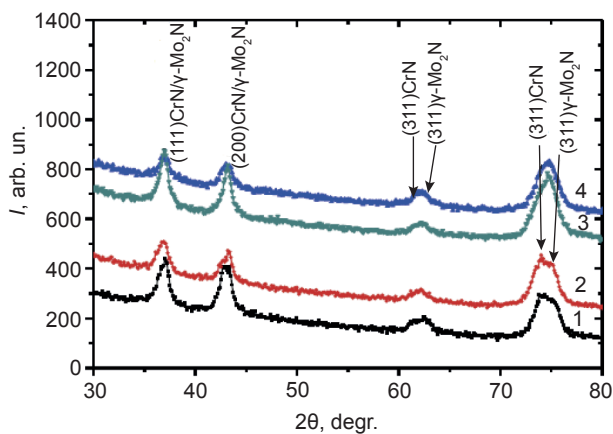


Рис. 7. Участки дифракционных спектров покрытий, полученных при отрицательном потенциале на подложке 20 В и давлении азота 0,4 Па при разной толщине слоев: 1 — 300 нм, 2 — 70 нм, 3 — 20 нм, 4 — 12 нм [9]

Осаждение многослойных покрытий с небольшим отрицательным потенциалом на подложке 20 В приводит к формированию одинакового типа кристаллической решетки структурного типа B1 (ГЦК типа NaCl). Преимущественная ориентация роста кристаллитов с осью [311], перпендикулярной плоскости роста, связана с относительным усилением интенсивности соответствующего рефлекса. При этом в слоях CrN такой тип текстуры более выраженный. Содержание азота в покрытии составляет порядка 19 ат. % [8].

Увеличение микротвердости при уменьшении периода слоев в многослойном вакуумно-дуговом покрытии полностью согласуется с моделями и теориями, выдвинутыми J. S. Koehler [15], в которых показано, что улучшение механических свойств многослойных покрытий при уменьшении каждого из слоев до уровня 1–20 нм связано с переходом в нанометровую область толщин чередующихся слоёв, что, в свою очередь, подавляет формирование дислокаций, а разница в модулях упругости разных элементов соседних слоёв подавляет мобильность дислокаций. Veprek S. несколько дополнил эффекты упрочнения таких многослойных структур и связал их со следствием бомбардировки энергичными ионами в процессе осаждения слоёв при отрицательном напряжении смещения на образце, приводящем к уплотнению границ слоёв и повышению остаточных напряжений [16, 17].

Создание многослойных покрытий с нанометровым периодом слоев приводит к улучшению прочностных характеристик самого покрытия. На рис. 8 показаны возможные механизмы, влияющие на прочность покрытия. В первую очередь возникшая трещина расщепляется на границах зерен и, как следствие, происходит смещение трещины в переходном слое на границах разных слоев. В переходном слое происходит снижение внутренних напряжений покрытия, а если толщина периода слоя десятки нанометров, то может возникнуть так называемая нанопластичность, описанная Н. Hollek в [18, 19].

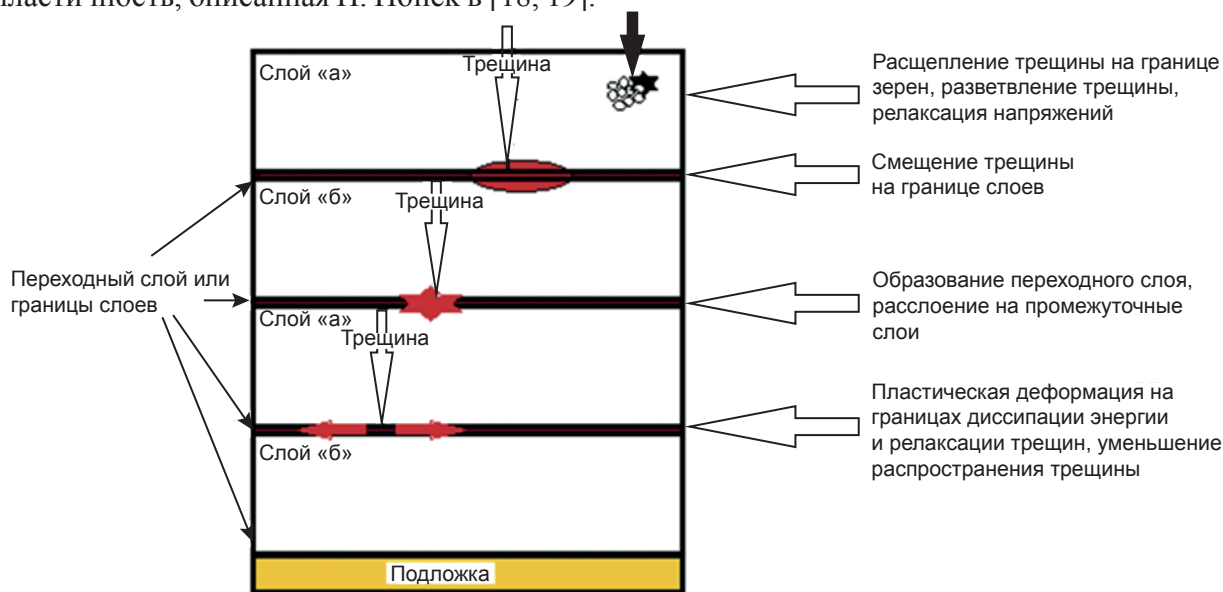


Рис. 8. Механизмы повышения прочности в многослойных нитридных покрытиях

Наибольшая микротвердость при наименьших толщинах периода слоя позволяет использовать такое покрытие для упрочнения поверхности инструмента, работающего по труднообрабатываемым материалам, а небольшой коэффициент трения около 0,15 [8] позволяет снизить наволакивание и прилипание металла к режущей поверхности инструмента. В частности, на рис. 9, показаны конусные фрезы (торец $\varnothing 3,0$ и $\varnothing 3,4$ мм) из твердого сплава (YL10,2) с многослойным MoN/CrN покрытием и наименьшими периодом слоев 10–20 нм.

Работоспособность фрезы с многослойным покрытием MoN/CrN при обработке деталей из легированной конструкционной стали 18ХГТ (HRC 20–22) увеличивается до 1200 деталей по сравнению с 200 деталями при работе фрезы без покрытия.



Рис. 9. Конусная фреза с многослойным вакуумно-дуговым покрытием MoN/CrN

ВЫВОДЫ

1. Используемая в работе методика ионной очистки упрочняемых деталей приводит к внедрению атомов хрома и молибдена в материал подложки и образованию зоны взаимной диффузии, улучшающей адгезионные свойства.

2. Уменьшение периода слоев в многослойном вакуумно-дуговом MoN/CrN покрытии приводит к увеличению микротвердости до 39 ГПа, однако коэффициент трения практически не изменяется и составляет около 0,15.

3. В многослойных вакуумно-дуговых покрытиях MoN/CrN с толщиной периода слоя от 600 нм и ниже обнаруживается в промежутках между слоями переходная зона; показано ее влияние на прочностные характеристики самого покрытия.

4. Такая методика подготовки поверхности и нанесения многослойного покрытия дала возможность решить проблему увеличения ресурса работы твердосплавного инструмента до 6 раз.

Автор выражает благодарность доктору технических наук, старшему научному сотруднику Бересневу Вячеславу Мартыновичу.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010 — 318 с.
2. Андреев А. А., Соболев О. В., Горбань В. Ф., Столбовой В. А., Сердюк И. В. Влияние режимов вакуумно-дугового осаждения в среде азота на фазовый состав, субструктурные характеристики и механические свойства нанокристаллических покрытий системы Mo-N // Физическая инженерия поверхности. — 2010, Т. 8, № 3–4. — С. 179–183.
3. Андреев А. А., Соболев О. В., Горбань В. Ф., Столбовой В. А., Сердюк И. В. Получение вакуумно-дуговых высокотвердых Mo-N покрытий // Физическая инженерия поверхности. — 2011. — Т. 9, № 1. — С. 4–9.
4. Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовой В. А., Фильчиков В. Е. О возможности управления фазово-структурным и напряженным состояниями вакуумно-дуговых наноструктурных покрытий системы Mo-N путем подачи потенциала смещения на подложку в процессе осаждения // Письма в ЖТФ. — 2012. — Т. 38, № 4. — С. 26–33.
5. Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовой В. А., Пинчук Н. В., Мейлехов А. А. Закономерности формирования структуры покрытий CrN, полученных вакуумно-дуговым испарением в атмосфере азота // Журнал нано- та электронной физики. — 2015. — Т. 7, № 1.
6. Соболев О. В., Андреев А. А., Григорьев С. Н., Горбань В. Ф., Столбовой В. А., Сердюк И. В., Фильчиков В. А. Закономерности структурообразования при вакуумно-дуговом осаждении многослойных наноструктурных TiN-MoN покрытий // Восточно-Европейский журнал передовых технологий. — 2011. — № 6/5 (50). — С. 4–9.
7. Pogrebnyak A. D., Bondar O. V., Erdybaeva N. K., Plotnikov S. V., Turbin P. V., Grankin S. S., Stolbovoy V. A., Sobol O. V., Kolesnikov D. A., Kozak S. Influence of thermal annealing and deposition conditions on structure and physical-mechanical properties of multilayered nanosized TiN/ZrN coatings // Przegląd elektrotechniczny. — 2015. — Vol. 2015, No. 12. — P. 228–233.
8. Береснев В. М., Соболев О. В., Погребняк А. Д., Гранкин С. С., Столбовой В. А., Турбин П. В., Мейлехов А. А., Арсенок М. Ю. Структурная инженерия вакуумно-дуговых покрытий системы MoN-CrN // Письма в ЖТФ. — 2016. — Т. 42, вып. 10. — С. 70–77.
9. Береснев В. М., Соболев О. В., Столбовой В. А., Литовченко С. В., Колесников Д. А., Немченко У. С., Мейлехов А. А., Постельник А. А. Влияние на механические характеристики толщины слоев в многослойных покрытиях MoN/CrN, осаждаемых под действием отрицательного потенциала смещения // Журнал нано- та электронной физики. — 2016. — Т. 8, № 1. — P. 01043 (5 с).
10. Гранкин С. С., Береснев В. М., Соболев О. В., Литовченко С. В., Столбовой В. А., Колесников Д. А., Мейлехов А. А., Постельник А. А., Торьяник И. Н. Влияние высоковольтного постоянного потенциала смещения на структуру и свойства многослойного композиционного материала MoN/CrN с разной толщиной слоев // ВАНТ. — 2016. — № 1(101). — С. 154–159.
11. Beresnev V. M., Klimenko S. A., Sobol' O. V., Grankin S. S., Stolbovoi V. A., Turbin P. V., Novikov V. V., Meilekhov A. A., Litovchenko S. V., Malikova L. V. Effect of the deposition parameters on the phase-structure state, hardness, and tribological characteristics of Mo₂N/CrN vacuum-arc multilayer coatings // Journal of Superhard Materials. — 2016. — Vol. 38, Issue 2. — P. 114–122.
12. Аксенов И. И., Аксенов Д. С., Андреев А. А., Белоус В. А., Соболев О. В. Вакуумно-дуговые покрытия технологи, материалы, структура, свойства. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2015. — 379 с.
13. Аксенов И. И., Андреев А. А., Белоус В. А., Стрельницкий В. Е., Хороших В. М. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение

- покрытий, поверхностное модифицирование ННЦ ХФТИ. — Киев: Наукова думка, 2012. — 727 с.
14. Руденко В. П., Столбовой В. А., Сердюк И. В., Карتماзов К. Г. Система управления нанесением сверхтвердых нанослойных вакуумно-дуговых покрытий // Восточно-европейский журнал передовых технологий. — 2010. — Т. 6/1(48). — С. 66–69.
 15. Koehler J. S. Attempt to design a strong solid // *Phys. Rev. B*, 2. — 1970. — P. 547–551.
 16. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // *TSF*. — 1995. — Vol. 268. — P. 64–71.
 17. Nanostructured Coatings for High Performance Tools // *Werkzeug Technik*, 2003. — Vol. 77.
 18. Hollek H., Schulz H. Advanced layer material constitution // *TSF*. — 1987. — Vol. 153. — P. 11–17.
 19. Hollek H., Shier V. Multilayer PVD coatings for wear protection // *SCT*. — 1995. — Vol. 76–77. — P. 328–336.
- LITERATURA**
1. Andreev A. A., Sablev L. P., Grigor'ev S. N. Vakuumno-dugovye pokrytiya. — Har'kov: NNC HFTI, 2010 — 318 p.
 2. Andreev A. A., Sobol' O. V., Gorban' V. F., Stolbovoj V. A., Serdyuk I. V. Vliyanie rezhimov vakuumno-dugovogo osazhdeniya v srede azota na fazovyy sostav, substrukturnye harakteristiki i mehanicheskie svojstva nanokristallicheskih pokrytij sistemy Mo-N // *Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti*. — 2010. — Vol. 8, No. 3–4. — P. 179–183.
 3. Andreev A. A., Sobol' O. V., Gorban' V. F., Stolbovoj V. A., Serdyuk I. V. Poluchenie vakuumno-dugovykh vysokotverdykh Mo-N pokrytij // *Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti*. — 2011. — Vol. 9, No. 1. — P. 4–9.
 4. Sobol' O. V., Andreev A. A., Stolbovoj V. A., Fil'chikov V. E. O vozmozhnosti upravleniya fazovo-strukturnym i napryazhennym sostoyaniyami vakuumno-dugovykh nanostrukturnykh pokrytij sistemy Mo-N putem podachi potenciala smescheniya na podlozhku v processe osazhdeniya // *Pis'ma v ZhTF*. — 2012. — Vol. 38, No. 4. — P. 26–33.
 5. Sobol' O. V., Andreev A. A., Stolbovoj V. A., Pinchuk N. V., Mejlehov A. A. Zakonomernosti formirovaniya struktury pokrytij CrN, poluchennykh vakuumno-dugovym ispareniem v atmosfere azota // *Zhurnal nano- ta elektronnoï fiziki*. — 2015. — Vol. 7, No. 1.
 6. Sobol' O. V., Andreev A. A., Grigor'ev S. N., Gorban' V. F., Stolbovoj V. A., Serdyuk I. V., Fil'chikov V. A. Zakonomernosti strukturoobrazovaniya pri vakuumno-dugovom osazhdenii mnogoslujnykh nanostrukturnykh TiN-MoN pokrytij // *Vostochno-Evropejskij zhurnal peredovykh tehnologij*. — 2011. — No. 6/5 (50). — P. 4–9.
 7. Pogrebnyak A. D., Bondar O. V., Erdybaeva N. K., Plotnikov S. V., Turbin P. V., Grankin S. S., Stolbovoj V. A., Sobol' O. V., Kolesnikov D. A., Kozak C. Influence of thermal annealing and deposition conditions on structure and physical-mechanical properties of multilayered nanosized TiN/ZrN coatings // *Przeglad elektrotechniczny* — 2015. — Vol. 2015, No. 12. — P. 228–233.
 8. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Grankin S. S., Stolbovoj V. A., Turbin P. V., Mejlehov A. A., Arsenko M. Yu. Strukturnaya inzheneriya vakuumno-dugovykh pokrytij sistemy MoN-CrN // *Pis'ma v ZhTF*. — 2016. — Vol. 42, vyp. 10. — P. 70–77.
 9. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Stolbovoj V. A., Litovchenko S. V., Kolesnikov D. A., Nemchenko U. S., Mejlehov A. A., Postel'nik A. A. Vliyanie na mehanicheskie harakteristiki tolschiny sloev v mnogoslujnykh pokrytijah MoN/CrN, osazhdaemykh pod dejstviem otricatel'nogo potenciala smescheniya // *Zhurnal nano- ta elektronnoï fiziki*. — 2016. — Vol. 8, No. 1. — P. 01043 (5 p).
 10. Grankin S. S., Beresnev V. M., Sobol' O. V., Litovchenko S. V., Stolbovoj V. A., Kolesnikov D. A., Mejlehov A. A., Postel'nik A. A., Toryanik I. N. Vliyanie vysokovol'tnogo postoyannogo potenciala smescheniya na strukturu i svojstva mnogoslujnogo kompozicionnogo materiala MoN/CrN s raznoj tolschinoj sloev // *VANT*. — 2016. — No. 1(101). — P. 154–159.
 11. Beresnev V. M., Klimentenko S. A., Sobol' O. V., Grankin S. S., Stolbovoj V. A., Turbin P. V., Novikov V. V., Meilekhov A. A., Litovchenko S. V., Malikova L. V. Effect of the deposition parameters on the phase-structure state, hardness, and tribological characteristics

- of Mo₂N/CrN vacuum-arc multilayer coatings. // *Journal of Superhard Materials*. — 2016. — Vol. 38, Issue 2. — P. 114–122.
12. Aksenov I. I., Aksenov D. S., Andreev A. A., Belous V. A., Sobol' O. V. Vakuumno-dugovye pokrytiya tehnologi, materialy, struktura, svojstva. — Har'kov: NNC HFTI, 2015. — 379 p.
 13. Aksenov I. I., Andreev A. A., Belous V. A., Strel'nickij V. E., Horoshih V. M. Vakuumnaya duga: istochniki plazmy, osazhdenie pokritij, poverhnostnoe modifitsirovanie NNC HFTI. — Kiev: Naukova dumka, 2012. — 727 p.
 14. Rudenko V. P., Stolbovoj V. A., Serdyuk I. V., Kartmazov K. G. Sistema upravleniya naneseniem sverhtverdyh nanoslojnyh vakuumno-dugovyh pokrytij // *Vostochno-evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij*. — 2010. — Vol. 6/1(48). — P. 66–69.
 15. Koehler J. S. Attempt to design a strong solid // *Phys. Rev. B*, 2. — 1970. — P. 547–551.
 16. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // *TSF*. — 1995. — Vol. 268. — P. 64–71.
 17. Nanostructured Coatings for High Performance Tools // *Werkzeug Technik*, 2003. — Vol. 77.
 18. Hollek H., Schulz H. Advanced layer material constitution // *TSF*. — 1987. — Vol. 153. — P. 11–17.
 19. Hollek H., Shier V. Multilayer PVD coatings for wear protection // *SCT*. — 1995. — Vol. 76–77. — P. 328–336.

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 десятиковою 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 формується 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 підіндекси — 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 поймаєні 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. — Иваново-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 sesquialteral 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, № 3, 2016

Українською, російською та англійською мовами

Комп'ютерне верстання Пхалагова Н. А., Дудіна Н. Г.
Макет обкладинки Дончик І. М.

Підписано до друку 28.09.2016 р. Формат 60 × 84/8. Папір офсетний. Друк ризографічний.
Ум. друк. арк. 9,7. Обл-вид. арк. 11,3. 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



2010
Volume 14, Number 1
January 2010
ISSN 1527-2675
Journal of
Sediment Research
and Engineering