



**Физическая
инженерия
поверхности**

Vol. 11, No. 1

**Фізична
інженерія
поверхні**

Том 11, № 1

**Physical
surface
engineering**



2013

ISSN 1999-8074

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ, МОЛОДІ ТА СПОРТУ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

ХАРКІВСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ імені В.Н. КАРАЗІНА
НАУКОВИЙ ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНИЙ ЦЕНТР МОНМС та НАН УКРАЇНИ
КОНЦЕРН “ЦЕНТР НОВИХ ТЕХНОЛОГІЙ”
ХАРКІВСЬКИЙ ФІЗИКО-ТЕХНІЧНИЙ ІНСТИТУТ
“ЦЕНТР НАУКОВО-ТЕХНІЧНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ”

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

**Физическая
инженерия
поверхности**

ВИДАЄТЬСЯ 4 РАЗИ НА РІК

**Фізична
інженерія
поверхні**

ЗАСНОВАНИЙ У 2002 РОЦІ

**Physical
surface
engineering**

Том 11, № 1, січень – березень 2013

ХАРКІВ 2013

Редакційна колегія

М.О. Азаренков (головний редактор), В.І. Фареник (перший заступник головного редактора), В.М. Береснев (заступник головного редактора), П.В. Турбін (заступник головного редактора), Т.М. Беляєва (відповідальний секретар), Л.О. Агєєв, О.С. Бакай, Б.В. Гриньов, Ю.Є. Гордієнко, М.І. Дзюбенко, А.М. Довбня, С.П. Дюбко, В.О. Євстратов, В.Д. Єгорєнков, О.М. Єрмолаєв, Г.В. Задорожний, З.З. Зиман, В.Ф. Клепиков, А.М. Кондратенко, Г.І. Костюк, В.М. Куклін, В.І. Ляхно, А.П. Любченко, В.К. Милославський, І.М. Неклюдов, А.Т. Пугачов, В.В. Сагалович, В.А. Свіч, А.Ф. Сиренко, В.М. Хороших, О.О. Шматько

Міжнародна редакційна рада

Р. Антон (Гамбург, Німеччина), В.Г. Бар'яхтар (Київ, Україна), В. Бук (Ессен, Німеччина), Ж.-П. Бут (Париж, Франція), К.А. Валієв (Москва, Росія), І. Вайткус (Вільнюс, Литва), Я. Валькович (Радом, Польща), В.Г. Вербицький (Київ, Україна), В.С. Войцєня (Харків, Україна), Ю.І. Горобець (Київ, Україна), В.І. Гранько (Мінськ, Беларусь), А.П. Достанко (Мінськ, Беларусь), В. Ензінгер (Марбург, Німеччина), П. Жуковскі (Люблін, Польща), О.В. Зиков (Харків, Україна), К.К. Кадиржанов (Алма-Ати, Казахстан), В.Г. Каплун (Хмельницький, Україна), В. Кемптер (Клаусталь-Целлерфельд, Німеччина), Г.С. Кириченко (Київ, Україна), Ю.М. Клещов (Снежинськ, Росія), Ю.Р. Колобов (Белгород, Росія), Ф.Ф. Комаров (Мінськ, Беларусь), М.М. Кондрашов (Київ, Україна), В.М. Косєвич (Харків, Україна), С. Курода (Сєнгєн, Японія), В.А. Лабунов (Мінськ, Беларусь), С.Ю. Ларкін (Київ, Україна), Є.О. Левашов (Москва, Росія), Ю.П. Маїшев (Москва, Росія), А. Мазуркевич (Радом, Польща), П. Місаєлідєс (Тєсалоніки, Греція), А.Г. Наумовєць (Київ, Україна), М.Г. Находкін (Київ, Україна), В.І. Осинський (Київ, Україна), О.С. Павличєнко (Харків, Україна), О.Д. Погребняк (Суми, Україна), Л. Пранявичус (Каунас, Литва), Ж.П. Рів'єр (Париж, Франція), В.Є. Стрєльницький (Харків, Україна), А.М. Філачєв (Москва, Росія), Д.М. Фрєйк (Івано-Франківськ, Україна), Ж.Г. Хан, (Сувон, Корея)

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

Н.А. Азаренков (главный редактор), В.И. Фареник (первый заместитель главного редактора), В.М. Береснев (заместитель главного редактора), П.В. Турбин (заместитель главного редактора), Т.Н. Беляева (ответственный секретарь), Л.А. Агеев, А.С. Бакай, Ю.Е. Гордиенко, Б.В. Гринев, М.И. Дзюбенко, А.Н. Довбня, С.Ф. Дюбко, В.А. Евстратов, В.Д. Егоренков, О.М. Ермолаев, Г.В. Задорожний, З.З. Зыман, В.Ф. Клепиков, А.Н. Кондратенко, Г.И. Костюк, В.М. Куклин, В.И. Ляхно, А.П. Любченко, В.К. Милославский, И.М. Неклюдов, А.Т. Пугачев, В.В. Сагалович, В.А. Свич, А.Ф. Сиренко, В.М. Хороших, А.А. Шматько

Международный редакционный совет

Р. Антон (Гамбург, Германия), В.Г. Барьяхтар (Киев, Украина), В. Бук (Эссен, Германия), Ж.-П. Бут (Париж, Франция), К.А. Валиев (Москва, Россия), И. Вайткус (Вильнюс, Литва), Я. Валькович (Радом, Польша), В.Г. Вербицкий (Киев, Украина), В.С. Войцєня (Харьков, Украина), Ю.И. Горобец (Киев, Украина), В.И. Гранько (Минск, Беларусь), А.П. Достанко (Минск, Беларусь), П. Жуковски (Люблин, Польша), А.В. Зыков (Харьков, Украина), К.К. Кадыржанов (Алма-Аты, Казахстан), В.Г. Каплун (Хмельницкий, Украина), В. Кемптер (Клаусталь-Целлерфельд, Германия), Г.С. Кириченко (Киев, Украина), Ю.Н. Клещев (Снежинск, Россия), Ю.Р. Колобов (Белгород, Россия), Ф.Ф. Комаров (Минск, Беларусь), Н.Н. Кондрашов (Киев, Украина), В.М. Косєвич (Харьков, Украина), С. Курода (Сєнгєн, Япония), В.А. Лабунов (Минск, Беларусь), С.Ю. Ларкин (Киев, Украина), Е.А. Левашов (Москва, Россия), Ю.П. Маишев (Москва, Россия), А. Мазуркевич (Радом, Польша), П. Мисаэлидэс (Тєссалоніки, Греция), А.Г. Наумовєць (Киев, Украина), Н.Г. Находкин (Киев, Украина), В.И. Осинский (Киев, Украина), О.С. Павличєнко (Харьков, Украина), А.Д. Погребняк (Сумы, Украина), Л. Пранявичус (Каунас, Литва), Ж.П. Рив'єр (Париж, Франция), В.Е. Стрєльницький (Харьков, Украина), А.М. Філачєв (Москва, Россия), Д.М. Фрєйк (Івано-Франковск, Украина), Ж.Г. Хан (Сувон, Корея), В. Энзінгер (Марбург, Германия)

Адрес редакції: НФТЦ МОН та НАН України, площа Свободи, 6, г. Харків, 61022, п/я 4499, Україна
Тел. 38 057 7054667, e-mail: journal_pse@ukr.net, http://www.pse.scpt.org.ua

Editorial Board

M.O. Azarenkov (Editor-in-Chief), V.I. Farenik (Vice Editor-in-Chief), V.M. Beresnyev (Associate Editor-in-Chief), P.V. Turbin (Associate Editor-in-Chief), T.M. Byelyayeva (Executive secretary), L.O. Ageev, O.S. Bakai, M.I. Dzyubenko, A.M. Dovbnya, S.P. Dyubko, O.M. Ermolaev, V.O. Evstratov, (Associate Editor-in-Chief), Yu.Ye. Gordienko, B.V. Grinyov, V.M. Khoroshikh, V.F. Klepikov, A.M. Kondratenko, G.I. Kostyuk, V.M. Kuklin, V.I. Lakhno, A.P. Lyubchenko, V.K. Miloslavsky, I.M. Neklyudov, A.T. Pugachev, V.V. Sagalovich, O.O. Shmatko, A.P. Sirenko, V.A. Svich, V.D. Yegorenkov, G.V. Zadorozhny, Z.Z. Zyman

International Advisory Editorial Board

R. Anton (Hamburg, Germany), V.G. Baryakhtar (Kyiv, Ukraine), J.-P. Booth (Paris, France), V. Buck (Essen, Germany), A.P. Dostanko (Minsk, Byelorussia), W. Ensinger (Marburg, Germany), A.M. Filachev (Moscow, Russia), D.M. Freik (Ivano-Frankivsk, Ukraine), Yu.I. Gorobets (Kyiv, Ukraine), V.I. Granko (Minsk, Byelorussia), J.G. Han (Suwon, Korea), K.K. Kadyrzhano (Alma-Aty, Kazakhstan), V.G. Kaplun (Khmelnitskij, Ukraine), V. Kempter (Clausthal-Zellerfeld, Germany), G.S. Kirichenko (Kyiv, Ukraine), Yu.M. Kleschev (Snezhinsk, Russia), Yu.R. Kolobov (Byelgorod, Russia), F.F. Komarov (Minsk, Byelorussia), M.M. Kondrashov (Kyiv, Ukraine), V.M. Kosevich (Kharkiv, Ukraine), S. Kuroda (Sengen, Japan), V.A. Labunov (Minsk, Byelorussia), S.Yu. Larkin (Kyiv, Ukraine), E.A. Levashov (Moscow, Russia), Yu.P. Maishev (Moscow, Russia), A. Mazurkiewicz (Radom, Poland), P. Misaelides (Thessaloniki, Greece), M.G. Nakhodkin (Kyiv, Ukraine), A.G. Naumovets (Kyiv, Ukraine), V.I. Osinsky (Kyiv, Ukraine), O.S. Pavlichenko (Kharkiv, Ukraine), O.D. Pogrebnyak (Sumy, Ukraine), L. Pranevicius (Kaunas, Lithuania), J.-P. Rivier (Paris, France), V.Ye. Strelnitskij (Kharkiv, Ukraine), J. Vaitkus (Vilnius, Lithuania), K.A. Valiev (Moscow, Russia), V.G. Verbitskij (Kyiv, Ukraine), V.S. Voitsenya (Kharkiv, Ukraine), J. Walkowicz (Radom, Poland), P. Zhukowsky (Lyublin, Poland), O.V. Zykov (Kharkiv, Ukraine)

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 № 4 від 1 квітня 2013 р.),
Вченої ради Наукового фізико-технологічного центру, (протокол № 3 від 26 березня 2013 р.)

Статті пройшли внутрішню та зовнішню рецензування.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 9214 від 29.09.04.

© Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2013

© Науковий фізико-технологічний центр, оригінал-макет, 2013

© Концерн "ЦНТ" Харківський фізико-технічний інститут, оформлення, 2013

© "Центр науково-технічних досліджень", оформлення, 2013

| | |
|--|-----|
| <i>Sagalovych A.V., Kononykhin A.V., Popov V.V., Sagalovych V.V.</i> Experimental research of multicomponent multilayer ion-plasma avinit coatings | 4 |
| <i>Zmij V.I., Rudenkiy S.G.</i> Research of a vacuum diffusion boron silicification process for constructional materials | 18 |
| <i>Jabua Z.U., Kupreishvili I.L., Giginishvili A.V.</i> Optical proferties of PrSb ₂ thin films of dark blue coloring | 22 |
| <i>Волков Ю.Я., Стрельницкий В.Е., Ушаков В.А.</i> Синтез алмаза в СВЧ плазме: оборудование, пленки, применение | 26 |
| <i>Губарев А.А.</i> Влияние распределения рассеяний выбитых атомов в каскаде столкновений на формирование рельефа при облучении аморфной мишени Si ионами Ag с энергией 1 кэВ | 46 |
| <i>Грицына В.И., Дудник С.Ф., Кошевой К.И., Опалев О.А., Стрельницкий В.Е.</i> Получение высококачественных алмазных покрытий методами активированного газофазного осаждения | 63 |
| <i>Бахтінов А.П., Боледзюк В.Б., Ковалюк З.Д., Кудринський З.Р., Литвин О.С., Шевченко А.Д.</i> Самоорганізація магнітних наноструктур на поверхні шарів шаруватих кристалів In ₂ Se ₃ , інтеркальованих кобальтом | 78 |
| <i>Біцанюк Т.М., Балабан О.В., Григорчак І.І., Фечан А.В.</i> Формування та властивості інтеркалатних наноструктур конфігурації неорганічний напівпровідник/сегнетоелектричний рідкий кристал | 91 |
| <i>Белоус В.А., Вьюгов П.Н., Куприн А.С., Леонов С.А., Носов Г.И., Овчаренко В.Д., Ожигов Л.С., Руденко А.Г., Савченко В.И., Толмачева Г.Н., Хороших В.М.</i> Исследование влияния ионно-плазменной обработки на механические характеристики циркониевого сплава Zr1Nb | 97 |
| <i>Карпуша В.Д., Швець У.С.</i> Вплив іонного бомбардування і шорсткості вихідної поверхні на оптичні параметри аморфних металевих сплавів | 103 |
| <i>Мандзюк В.І., Лісовський Р.П., Нагірна Н.І., Рачій Б.І.</i> Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методу адсорбції/десорбції азоту | 112 |
| <i>Мирсагатов Ш.А., Атабоев О.К., Заверюхин Б.Н.</i> Спектральные свойства M-n ⁺ CdS-nCdS _x Te _{1-x} -pZn _x Cd _{1-x} Te-Мо-структуры для инжекционно-го фотоприемника | 122 |
| <i>Рахматов А.З.</i> Влияние нейтронного облучения на процессы модуляции базовой области кремниевой p ⁺ np ⁺ -структуры | 129 |
| <i>Персоналии</i> | 133 |
| <i>Правила оформлення рукописей</i> | 137 |
| <i>Правила оформлення рукописів</i> | 138 |
| <i>Information for authors</i> | 139 |

EXPERIMENTAL RESEARCH OF MULTICOMPONENT MULTILAYER ION-PLASMA AVINIT COATINGS

A.V. Sagalovych, A.V. Kononykhin, V.V. Popov, V.V. Sagalovych

Scientific technological Corporation "FED" (Kharkov)

Ukraine

Received 02.02.2013

Metallographic examination of improved structures of **Avinit C** multilayer nitride-based coatings, particularly coatings of Ti-Al-N system and Mo-N system-based coating have been carried out. Use of effective methods of surface cleaning and three-level arc control system in the techniques under development for prevention of surface damaging, caused by micro arcs, allows to apply coatings of precision and high finish class surfaces up to 12 – 13 grade of finish without deterioration of surface finish class. The experimental findings confirm a possibility of low-temperature deposition of very hard **Avinit C** coatings based on nitrides of metals under the conditions providing good adhesion to the parent material (steel DIN 1.2379 (X12Φ1) without decrease in strength properties of the steel (<200 °C) and without distortion of the coated surfaces.

Tribological examination of advanced constructions of multicomponent multilayer **Avinit** coatings under aviation fuel TS-1 for the purpose of selection of coating materials for friction parts of precision couples used in aggregate building. Deposition of coatings effectively raises durability of friction pairs to scoring. Advanced coatings have low friction coefficients (0.75 – 0.095) at loadings up to 2.0 kN and have shown high wear resistance.

The received results allow to develop software products for obtaining of multicomponent multilayer coatings of required composition using **Avinit** equipment and tryout stable techniques for deposition of functional coatings to be used in friction parts of precision couples of standard aircraft units.

Keywords: Plasma-vacuum deposited multicomponent multilayer, nanolayer coatings; tribology.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ МНОГОКОМПОНЕНТНЫХ МНОГОСЛОЙНЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ AVINIT

А.В. Сагалович, А.В. Кононихин, В.В. Попов, В.В. Сагалович

Проведены металлографические исследования улучшенной структуры многослойных, на основе нитридов, покрытий **Avinit C**, в частности, покрытий систем Ti-Al-N и Mo-N. На стадии разработки методов использовались эффективные средства очистки поверхности и трехуровневая система управления дугой для предотвращения повреждения поверхности, вызванного микро-дугами. Методы позволяют наносить покрытия высокой точности с финишной чистотой поверхности 12 – 13 класса без снижения качества исходной поверхности. Экспериментальные данные подтверждают возможность низкотемпературного осаждения трудно осаждаемых покрытий **Avinit C** на основе нитридов металлов в условиях, обеспечивающих хорошую адгезию к основным материалам (сталь DIN 1.2379 (X12Φ1)) без снижения прочностных свойств стали (< 200 °C) и без искажений покрытием. Трибологические качества предложенных конструкций многокомпонентных многослойных покрытий **Avinit** под авиационное топливо ТС-1 с целью выбора лакокрасочных материалов для точных трущихся пар деталей машин также рассматриваются в данной работе. Показано, что применение защитных покрытий эффективно повышает долговечность пар трения. Покрытия обладают низким коэффициентом трения (0.075 – 0.095) при нагрузках до 2,0 кН показали высокую износостойкость. Полученные результаты позволяют разрабатывать программные продукты для получения многокомпонентных многослойных покрытий необходимого состава с использованием **Avinit** оборудования и стабильных функциональных покрытий для использования в точных трущихся парах деталей стандартных модулей самолетов.

Ключевые слова: вакуумно-плазменное осаждение многокомпонентных, многослойных, нанослойных покрытий; трибология.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ ДОСЛІДЖЕННЯ БАГАТОКОМПОНЕНТНИХ БАГАТОШАРОВИХ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ AVINIT

А.В. Сагалович, А.В. Кононихин, В.В. Попов, В.В. Сагалович

Проведено металографічні дослідження поліпшеної структури багатощарових, на основі нітридів, покриттів **Avinit C**, зокрема, покриттів систем Ti-Al-N і Mo-N. На стадії розробки методів за-

стосовувалися ефективні засоби очищення поверхні і трирівнева система управління дугою для запобігання пошкодження поверхні, викликаного мікродугами. Методи дозволяють наносити покриття високої точності з фінішною чистотою поверхні 12 – 13 класу без зниження якості вихідної поверхні. Експериментальні дані підтверджують можливість низькотемпературного осадження, покриттів **Avinit** C, які важко осаджуються, на основі нітридів металів в умовах, що забезпечують хорошу адгезію до основних матеріалів (сталь DIN 1.2379 (X12Φ1)) без зниження міцнісних властивостей сталі (< 200 °C) і без спотворень покриттям. Трибологічні якості запропонованих конструкцій багатокомпонентних багатощарових покриттів **Avinit** під авіаційне паливо ТС-1 з метою вибору лакофарбових матеріалів для точних пар тертя деталей машин також розглядаються в даній роботі. Показано, що застосування захисних покриттів ефективно підвищує довговічність пар тертя. Покриття характеризуються низьким коефіцієнтом тертя (0.075 – 0.095) при навантаженнях до 2,0 кН і показали високу зносостійкість. Отримані результати дозволяють розробляти програмні продукти для отримання багатокомпонентних багатощарових покриттів необхідного складу з використанням **Avinit** обладнання і стабільних функціональних покриттів для застосування в точних парах тертя деталей стандартних модулів літаків.

Ключові слова: вакуумно-плазмове осадження багатокомпонентних, багатощарових, наносарових покриттів; трибологія.

INTRODUCTION

Up-to-date research in the field of creating new materials with record characteristics on wear resistance, surface roughness, and possibility to work in extreme conditions are related to the development of nanotechnology, which allows to create multicomponent compositions with structure elements ranging from several hundreds to a few nanometers. Compared with the materials of the same composition and conventional structure, these materials can have several times higher corresponding characteristics of their tribological and other properties. This also applies to coatings, which offer an effective way of increasing the scope of application of certain materials [1 – 7].

The carried out examinations [8, 9] of deposition of functional coatings based on titanium, molybdenum and their compositions with nitrogen using vacuum-plasma deposition methods have demonstrated that multicomponent multilayer coatings exhibit higher wear resistance and tribological characteristics compared to single-layer coatings based on one composition. The experimental & process equipment developed by the authors is presented in papers [10, 11], i.e. – **Avinit** installation intended for deposition of multilayer functional coatings allowing to implement complex methods of deposition of functional coatings (plasma chemical – CVD, plasma vacuum – PVD (vacuum-arc, magnetron), processes of ion saturation, implantation and treatment of surfaces by ions) are united in one technological cycle.

Substantial growth of the range of spectrum sources provided by the integrity of used methods

allows obtaining coatings practically from any elements and alloys, refractory oxides, carbides, nitrides, metal-ceramic compositions based on refractory metals and oxides, which largely expands possibilities of making essentially new materials and coatings for assemblies and parts of different uses working in extreme conditions of temperature, exposure to corrosive environment, and high mechanical loads.

When depositing **Avinit** coatings there is a possibility of transition to nanodimensional range for implementation of controllable formation processes of multicomponent nano- and microstructural coatings with the preset characteristics, which is attained due to the performed fundamental reorganization of operation control of all systems of the process equipment on the basis of technology of through operation synchronization of ion-stimulated deposition systems and nanodimensional coating diagnostics equipment due to integration into the equipment of new microprocessor systems for power supply, synchronization and control of synthesis and diagnostic processes, and development of a complex of methods for technological parameters monitoring during deposition of coatings for object-orientated process control.

There appears a possibility to create multilayer structures containing a large number of layers with different chemical composition (metal, nitride, carbide, oxide, etc.) with thickness ranging from a few to hundreds of nanometers. The structure of layers is provided by the programmed correlated operation modes of plasma sources (both PVD and CVD), working gases and high potential applied to the carrier material.

Correct selection of individual materials of layers, deposition methods and optimization of technological parameters create a background for synthesis of materials with a complex of unique properties, including exclusively high hardness, strength, chemical stability, low friction coefficient and improved wear resistance.

The performed renovation of the process equipment and the developed software products have permitted to move to a qualitatively new level of further modification and improvement of structures of functional **Avinit** coatings, stability of technologies and their quality control enhancement while depositing these coatings for the developed friction couples with possible use in parts of precision friction couples.

In the study, results of metallographic and tribological examinations of improved **Avinit** coatings based on Ti-Al-N and Mo-N systems are presented.

Examinations of deposition process of vacuum-arc coatings were carried out with the purpose of determination of optimum process parameters for getting high-quality coatings based on nitrides of metals in the conditions of specific **Avinit** process equipment. These data are necessary for working out of software products for deposition of functional composite multilayer hardsurfacing coatings in order to raise wear resistance of working areas of precision friction couples of parts of aircraft units.

RESEARCH TECHNIQUES

THE PROCEDURE OF MAKING COATINGS

The development of processes for deposition of new functional multilayer composite coatings was performed on **Avinit** vacuum plant [11] created for implementation of complex methods of deposition of coatings (plasma chemical CVD, plasma PVD (vacuum-arc, magnetron), processes of the ionic saturation and treatment of surfaces by ions).

Within the frameworks of paper [11] a number of hardware and technological developments (application of advanced separating devices, improved diagnostic of plasma and gas flows, improved IR measuring (in the infra-red spectrum) of temperature fields in products being coated, improvement of mechanical and electronic systems of protection against micro arcs and upgrading of the cathode

assemblies and control system) have been executed, which has permitted to enhance essentially the possibilities of the process equipment and allow deposition of qualitative coatings on precision surfaces.

Avinit coatings are deposited on high finish precision surfaces up to 12 – 13 grades without decrease in surface finish class. It is attained due to the possibility to use in the technologies under developed effective methods of surface cleaning, and particularly, Ar glow-discharge cleaning, cleaning in a double-stage vacuum-arc reactive discharge and cleaning by metal ions at voltages above the zero-charge point of increase, as well as due to prevention of surface damaging by micro arcs; for this purpose the three-level arc control system providing high quality of surface cleaning from oxides and other impurities without causing electrical breakdowns is provided in the **Avinit** plant. Deposition takes place at low temperatures not exceeding the tempering temperature of the carrier material, providing retaining of mechanical characteristics and absence of distortion in coated products.

For implementation of processes of controlled formation of multicomponent nano and micro multilayer coatings with controlled composition using plasma and plasma-chemical processes, the authors have developed a method of through synchronization using the computer to control the process of coating deposition. The method provides possibilities to control the sources of deposition, puffing of reaction gas and other systems of the plant in the set program and record parameters of the equipment during the whole technological cycle.

To obtain multilayer coatings **Avinit** from hard compositions in Ti-Al-N system a technological two-cathode circuit design was used at simultaneous operation of two sources of deposition, which are placed towards each other, in the environment of reaction gas with the specimen revolving round its axis.

For deposition of multilayer coatings resting on a sequence of hard and soft layers (TiN-Ti, MoN-Mo systems), a one-cathode scheme was used with continuous operation of the deposition source and pulsed (periodic) supply of reaction gas; it has been implemented thereby in two versions, with the carrier rotating around its axis, when the whole surface of the specimen was coated, and without rotation, when one side of the specimen was coated only.

Before loading into a vacuum chamber, the carriers were cleaned from contaminations in a hypersonic bath using a washing solution with surface active agent additives, then flushed by running water and by distilled water and dried by warm air. After fixing of carriers in the vacuum chamber, their surfaces were additionally wiped using light ether. The vacuum chamber was rarefied to the pressure of $(1.3 - 2) \cdot 10^{-3}$ Pa, the vacuum-arc source was switched on and ionic-plasma surface cleaning of carriers with gradual magnification of bias potential from 50 – 100 V to 700 – 1000 V was started. The time of the cleaning cycle varied from 3 to 5 minutes, thus, the temperature of the carriers that was determined with the help of the IR pyrometer “Raytek”, reached 200 – 250 °C. This mode of carriers cleaning provided obtaining of qualitative tightly interconnected coatings without chipping and local separation of layers.

The potential of vacuum-arc discharge current with molybdenum cathode made 140 – 150 A, and with titanium or aluminum cathode 100 – 110 A respectively. During deposition of coatings in the nitrogen environment its pressure was within $(1.3 - 3) \cdot 10^{-1}$ Pa.

The coatings are deposited on specimens of steel DIN 1.2379 (X12Φ1) with hardness of $56 \div 61$ HRC and surfaces precisions used for manufacturing of parts of various units. For this purpose the working planes of the specimens were machined under the production method to surface finish of $0.016 - 0.021 \mu\text{m}$ (12 – 13 grade of finish).

Photos of specimens with the coatings made of various compositions obtained using to above process flow sheets are presented in fig. 1, 2.

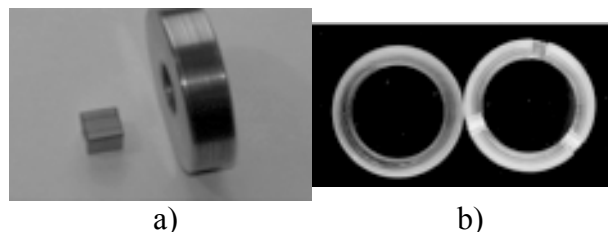


Fig. 1. Multilayer coatings in Ti-Al-N system.

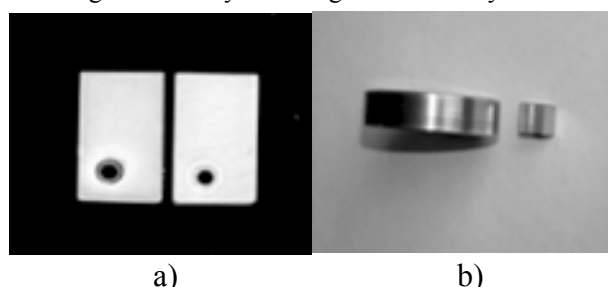


Fig. 2. Multilayer coatings: a) TiN-Ti; b) MoN-Mo.

THE PROCEDURE OF METALLOGRAPHIC EXAMINATION

Metallographic examination and determination of materials' parameters (thickness of coatings, evenness, imperfection and structure of the material) were carried out using microscope MMR-4. Microhardness of coatings was tested with the help of microhardness gauge PMT-3 at the load of 50 g. Hardness of the material was measured using the hardness gauge by impressing a diamond point according to Rockwell method. Roughness of samples before and after deposition of coatings was measured by profilograph-profilometer.

Measurements of nanohardness and Young modulus in multilayer and nanolayer Avinit coatings of $1 \div 3 \mu\text{m}$ thick were made using the nanohardness measuring device manufactured by CSM firm (Switzerland) (loading rate 20.00 mH/min, max depth 100.00 nm at the load 0.6 g, processing of results according to Oliver – Pharr model).

Examination of chemical identity of surface area of functional coatings was carried out using the method of the secondary ion mass spectrometry (SIMS), electron X-ray microanalysis (EXRM), and raster electron microscopy (REM). Taking chemical identity readings of nanolayers of functional coatings was made with the help of the secondary ion mass spectrometry (SIMS) method using secondary-emission mass-spectrometer MS 7201M. The maximum profiling depth is $5 \mu\text{m}$. Ar^+ ion beam with the energy of 5 – 7 keV was used for spraying. Examination of functional sections of specimens' surface was made using raster electron microscopy (REM). Taking readings of spatial distributions of chemical elements was done using electron X-ray microanalysis (EXRM).

Metallophysics measurements of the coatings were taken on a raster-type electron microscope JSM T-300.

PROCEDURE OF FRICTION AND WEAR BEHAVIOR EXAMINATION

Tribological tests of antifriction and wear properties and seizure of samples with coatings were carried out with friction and wear machine 2070 SMT-1 under the “cube”-“roller” test pattern at an incremental loading in 1 – 20 MPa loading range according to the procedures presented in [12]. Tests were carried out under aviation fuel TS-1. To define seizure of surface layers of materials of friction

pairs there applied loading ranged from P_{\min} to critical value P_{cr} at which seizure takes place.

During tribological tests values of frictional force F_{tp} , normal loading N , contact pressure P by which value mechanical losses in tribological systems have been estimated were registered. Friction coefficients were defined as $f = F_{tp}/N$.

To research tribological behavior of friction pairs with nanocoatings at friction and wear tests under the “cube-roller” test pattern, following samples have been made.

Multilayer coatings (Ti-Al-N system-based) **Avinit C/P 310**, **Avinit C/P 300**, **Avinit C/P 100**, **Avinit C/P 320**, **Avinit C/P 350** were deposited on basic samples-cubes made of steel DIN 1.2379 (X12Φ1) with hardness $56 \div 61$ HRC and working planes polished by diamond paste to reach required geometrical parameters (nonflatness – ≤ 0.001 mm, surface roughness – $R_a 0.08$ μm).

Multilayer coatings (Mo-N system-based) **Avinit C/P 210** and **Avinit C/P 220** were deposited on an effective area of rollers (as counterbodies) made of steel DIN 1.2379 (X12Φ1) with hardness $56 \div 61$ HRC polished with paste KT10/7.

EXPERIMENTAL RESULTS

Influence of key parameters on changing properties of formed coatings based on nitrides of molybdenum, titanium, and aluminum has been studied.

An important parameter is the temperature of coating formation. In many cases it is necessary to retain mechanical properties of the carrier material while depositing coatings, this can be attained using corresponding modes of heat treatment, at this tempering temperature does not exceed $180 - 240$ °C. It imposes certain restrictions on the temperature of deposition of coatings on such materials. Achievement of sufficient adhesion of coatings at such temperatures even for vacuum-arc methods, which are among the best in comparison with other methods, is not always an easy problem and demands careful preparation and selection of modes of plasma processing of surfaces, especially for processing of precision surfaces, and the subsequent deposition of coatings. This moment is chosen as a fundamental one for development of modes of deposition of coatings.

The performed examinations proved that during deposition of coatings in various technological modes

the extent of uniformity of coating distribution is very sensitive to the parameters of coating deposition. Choosing optimum process parameters, it is possible to form coatings on acute edges and on a spherical surface. At the same time, sensitivity of uniformity of coating distribution to process conditions calls forth expediency of optimization of the latter during optimization at a stage of process development for deposition of coating on prototype and real products.

The carried out examinations are taken as a basis for selection temperature and time parameters for obtaining hardsurfacing coatings to increase wear resistance of working areas of precision friction couples, which provides obtaining of coatings with the specified composition.

One of the parameters of the multilayer coatings, which determine their properties to a large extent, is, certainly, the thickness of a separate layer. During coating formation the necessary thickness of the layer is set by the time of operating a relevant source that implies the knowledge of the growth rate. The coating growth rate generally depends on the deposition source power, the distance from the source to the carrier material, its orientation and position in relation to the axis of the direction diagram of the atomic stream of the deposition source, the shape of the direction diagram and the bias potential applied to the carrier. The carrier can be fixed, rotate around the fixed axis or make orbiting motion.

When depositing coatings a mask was placed on the carrier material surface that partially covered the surface. The thickness of the mask made 0.1 mm, and the mask was held tightly to the carrier material surface. Due to this a step was formed on the carrier material surface, the height of which matched the thickness of the coating. Using the profilogram taken on the transitional boundary from the carrier material surface to the coating surface allowed not only to determine its thickness (and growth rate using this value), but to avoid possible discrepancies when comparing values of coating roughness due to noncoincidence of places of their determination on the carrier plane.

Tabl. 1 shows the results of the experiments for determining growth rates of various coatings obtained both on the fixed carriers and on the carriers having planetary motion.

Table 1
Coatings growth rate of various compositions

| Coating | Growth rate, V , mm/hour | Remarks |
|---------|----------------------------|------------------|
| Ti | 0.25 | Planetary motion |
| Mo | 0.2 | – " – |
| TiN | 0.16 | – " – |
| MoN | 0.14 | – " – |
| TiAlN | 0.7 | |
| TiN | 0.9 | Fixed position |
| MoN | 0.7 | – " – |

The obtained results coincide with the estimates that can be made by comparison of the value of the full ionic current making nearly $0.1 I_d$, where I_d – the arc current magnitude, and the magnitude of the ionic current at the separator output making nearly $0.01 I_d$, i.e. approximately 10 times less. It is exactly the relation between the values of coatings growth rates obtained without separating devices.

To determine radial distribution of coatings growth rate with respect to the axis of the deposition source in the perpendicular plane, the possibility of determining the thickness of optically transparent coatings by the quantity of the interference maximums on the sections with variable thickness [13] was used.

Coatings based on aluminum nitride, which were formed on the carriers during deposition of coatings of metal targets in the reaction gas medium (nitrogen), were used as optically transparent coatings. Strips made of iron plate 20 mm wide and 400 mm long were used as carriers. The carriers were placed perpendicularly to the axis of the vacuum-arc source, with a separator placed at the distance of 160 mm and 370 mm from the end part of the separator which the diameter of 190 mm at its outlet. Coatings were deposited at vacuum arc current 120 A. At the initial stage the bias potential 400 V was applied to the carrier material, and its surface was cleaned within 30 minutes in glow-discharge plasma at Ar pressure equal to 5 Pa. Then Ar supply to the chamber was terminated, the bias potential was read and the chamber was refilled with nitrogen to the pressure of $3 \cdot 10^{-1}$ Pa with simultaneous switching of vacuum-arc discharge. The process of deposition of coating lasted 30 – 45 minutes. During deposition the floating potential was applied to the carrier material. Distribution curves of coating growth rate depending on the distance to the axis of the source for various conditions of deposition are presented in fig. 3.

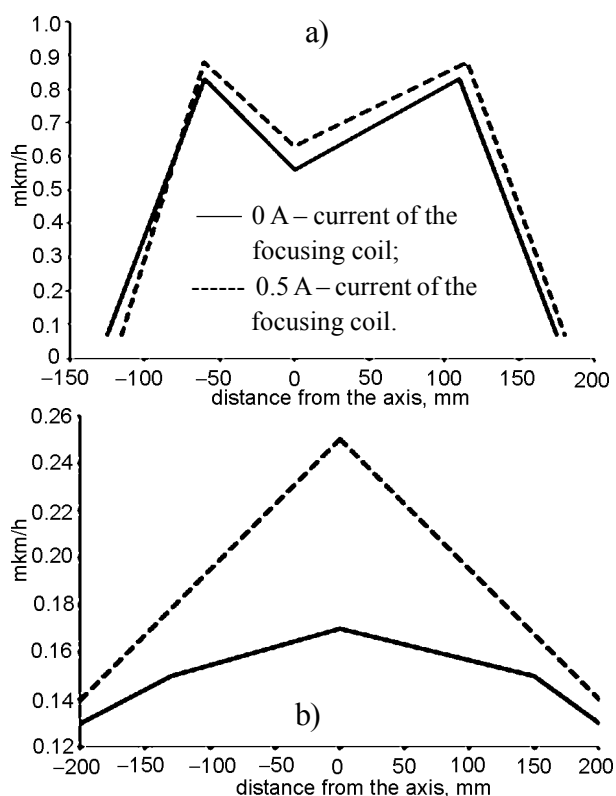


Fig. 3. Dependence of growth rate distribution on the distance to the axis of the source for the carriers which are located at the distance of: a) 160 mm and b) 370 mm from the separator, at different current values of the focusing coil.

It is clear from the rate distribution curves that there is a shift of their centre of symmetry with regard to the source geometrical axis. In relation to the centre of the vacuum chamber, deviation of a plasma stream is observed towards the attachment flange of the pumping-out system of the installation. Such an asymmetry of radial distribution of velocity also occurred in examinations of unseparated plasma stream of the vacuum-arc source [14], i.e. in the present examinations asymmetry of the separated stream is not related to the separator as a structural element of the installation, but is characteristic for this particular structure of the installation.

Increasing of focusing coil current up to 0.5 A, preset as optimal for such a separator, not only led to acceleration of coating growth rate at the center approximately by 20%, but slightly reduced inhomogeneity of its distribution. Thus, coatings growth rate with the use of the separator, depending on the material of the coating and the requirements of its formation can range within several tenths to several micrometers per hour.

Basing on the coatings growth rate figures, the data were entered into the program to control **Avinit**

installation for several variants of nanosized layer coatings, and particularly for:

- Ti-TiN coatings with the recurrence interval 10 nanometers and thickness of individual nanolayers 2 and 8 nanometers, respectively;
- Mo-MoN coatings with the recurrence interval 20 nanometers and equal thickness of separate nanolayers;
- TiN-AlN coatings with the recurrence interval 12 nanometers and thickness of separate nanolayers equal to 4 and 8 nanometers.

The process of formation of the coating starts with the moment of diminution of the bias potential to the value when condensation rate of the coating exceeds the rate of its deposition by the faster ions. The process of Ti-TiN coating deposition lasted 1.5 hours, and Mo-MoN and TiN-AlN coatings – three hours.

The **Avinit** control system provided stable formation of nanolayers of the preset composition and thickness during the entire process. At this, the formation scheme for both monocomponent nanosized layer constructions from two sources and nanosized layer coatings of Me, Me-MeN, Me₁N-Me₂N type with the use of plasma chemical reactions of generation of metal nitrides (jet deposition) was implemented.

During the vacuum-arc discharge, along with highly ionized atomic particle flux, a part of the cathode material is transferred towards the coating growth surface in the form of drops. Presence of the drop component in the coating structure is one of the characteristic features of vacuum-arc coatings. During formation of nanosized layer coatings and studying the dependence of their characteristics from composition and periodicity of the structure, presence of macro particles generated by the cathode spot of the vacuum arc, will considerably reduce characteristics of the formed coatings, especially, during deposition of coatings on precision surfaces. Drops size, flow density and angle distribution depend on the operating mode of the source of vacuum-arc deposition and on the cathode material. It offers an opportunity to influence to a certain extent the value of this component in the general stream of the substance being condensed on the carrier material in the form of the coating.

The authors used and improved, with reference to the task of deposition of nanosized layer coatings on precision surfaces, a rectilinear separator of insular type as a simple in implementation and, at the

same time, effective enough structure [15]. It has a choke and a system of catcher rings made of a hard to melt material that provides reliable protection of the anode against burn-through by the arc spot.

The efficiency of the vacuum-arc source with separation of the plasma stream depends on the construction of a separation device, configuration of the magnetic field and its intensity. Therefore experiments for optimization of parameters of the separating device installed on the basis of use of the focusing coil of a standard vacuum-arc deposition source were carried out.

Position and size of the separator element non-transparent to drops were selected taking into account the requirement of maximum possible cut off of the drops while retaining the sufficient value of the total ionic current at the separator outlet, which was assumed to be a \varnothing 250 mm collector. The value of the magnetic field intensity in the plasma distributor depended on the solenoid current, which was selected so that the ionic current at the separator outlet was maximal. Examination of dependence of ionic current value on the bias potential applied to the collector showed that the curve of the ionic current reaches saturation when voltage is about 60 V, and in the subsequent experiments it was constant.

In the optimal mode selection of optimum current strength of the focusing coil (about 0.5 A), depending on the size and position of the separating islet, maximum value of the full ionic current at the separator outlet, which made 1.2 A at the arc current 120 A was obtained.

As the experimental findings showed, use of such a rectilinear separator ensures formation of plasma streams that are essentially cleaned of cathode material micro particles, which permits to deposit coatings on the surface of V 11 – 13 grade of finish practically without changing the surface finish class. All subsequent experimental and technological developments were made using a rectilinear separating device.

Composition and some characteristics on hardness, microhardness and surface roughness of the investigated coatings obtained at various process flow sheets, are presented in tabl. 2.

All coatings were deposited on samples made of steel DIN 1.2379 (X12 Φ 1) with hardness 56 \div 61 HRC ($H_v = 770 - 800$ MPa) and a surface roughness – R_a 0,025 μ m.

Table 2

Properties of samples

| Item No. | Coating composition | Process flow-sheet* | Technological parameters | | | Properties of coatings | | |
|---|-------------------------|---------------------------|--|---------------------|--------------------------------|----------------------------|---|------------------------------|
| | | | The programmed composition | $T, ^\circ\text{C}$ | Pressure of nitrogen, P , Pa | Thickness of a coating, mm | Microhardness of coating, H_v , (MPa) | Surface roughness R_a , mm |
| I Ti-N system-based coatings | | | | | | | | |
| 1 | Avinit C/P 100 (TiN) | 1 (without separator) | monolayer | 250 | $1.5 \cdot 10^{-1}$ | 12.0 | 15000–18000 | 0.70 (7c) |
| 2 | Avinit C/P 100 (TiN) | 1 | monolayer | 250 | $1.5 \cdot 10^{-1}$ | 1.0 | 15000–19000 | 0.040 (11c) |
| 3 | Avinit C/P 110 (TiN) | 2 | monolayer (A recurrence interval – 10 nm and thickness of separate nanolayers – 2 nm and 8 nm) | 250 | $1.5 \cdot 10^{-1}$ | 1.0 | 13000–18000 | 0.036 (12a) |
| II Mo-N system-based coatings | | | | | | | | |
| 1 | Avinit C/P 200 (MoN) | 1 (without the separator) | monolayer | 250 | $1.5 \cdot 10^{-1}$ | 10.0 | 20000–22000 | 0.60 (8a) |
| 2 | Avinit C/P 200 (MoN) | 1 | monolayer | 250 | $1.5 \cdot 10^{-1}$ | 1.0 | 20000–23000 | 0.040 (11c) |
| 3 | Avinit C/P 210 (Mo-MoN) | 2 | monolayer (A recurrence interval – 10 nm and thickness of separate nanolayers – 2 nm and 8 nm) | 250 | $1.5 \cdot 10^{-1}$ | 1.0 | 17000–19000 | 0.036 (12a) |
| 4 | Avinit C/P 220 (Mo-MoN) | 2 | monolayer (A recurrence interval of 20 nm and equal thickness of separate nanolayers) | 250 | $1.5 \cdot 10^{-1}$ | 1.0 | 18000–20000 | 0.036 (12a) |
| III System-based coatings Ti-Al-N (TiN-AlN) | | | | | | | | |
| 1 | Avinit C/P 300 | 3 (without the separator) | multilayer | 200 | $3 \cdot 10^{-1}$ | 10.0 | 26000–30000 | 0.040 (11b) |
| 2 | Avinit C/P 310 | 3 | nanolayer (A recurrence interval – 12 nm and thickness of separate nanolayers – 4 nm and 8 nm) | 200 | $3 \cdot 10^{-1}$ | – | 26000–35000 | 0.036 (12a) |
| 3 | Avinit C/P 320 | 3 | nanolayer (A recurrence interval – 12 nm and thickness of separate nanolayers – 8 nm and 4 nm) | 200 | $3 \cdot 10^{-1}$ | – | 26000–35000 | 0.036 (12a) |
| 4 | Avinit C/P 350 | 3 | nanolayer (A recurrence interval – 20 nm and equal thickness of separate nanolayers) | 200 | $3 \cdot 10^{-1}$ | – | 26000–35000 | 0.036 (12a) |

*) 1 – one-cathode operation scheme with continuous operation of the deposition source in the reaction gas medium with carriers rotating around their axes; 2 – one-cathode operation scheme with continuous operation of the deposition source in the reaction gas medium and without the gas, with carriers rotating around their axes; 3 – two-cathode operation scheme during simultaneous operation of two sources of deposition placed towards each other, in the reaction gas medium with carriers rotating around their axes.

Comparison of carrier material surface roughness and coating by their profile diagrams (fig. 4, tabl. 2) shows that after deposition of coatings on

samples with surface finish of 12 – 3 grade, the surface roughness practically does not change or exhibits a slight increase in surface roughness, which

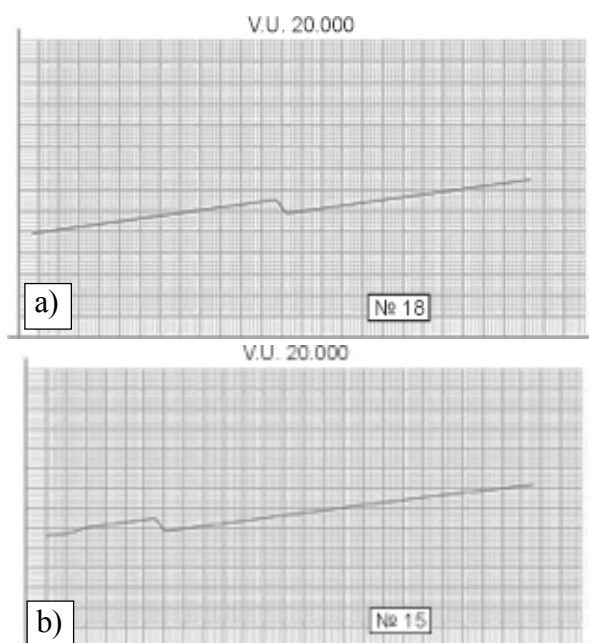


Fig. 4. Profile diagram of the carrier with a) Ti-TiN, b) Mo-MoN. coatings.

practically does not place it in another grade in accordance with the classification by grade surface roughness.

As the results of examination of the profile diagram show, the quality of the coating surface essentially deteriorates without application of a rectilinear separator. A considerable quantity of macro particles (mainly, metal drops) characteristic for condensation from unseparated streams of plasma, occurs on the surface of coatings. Roughness of the original surface (grade 12b) when depositing such coatings decreases very strongly (grade 7c, tabl. 2).

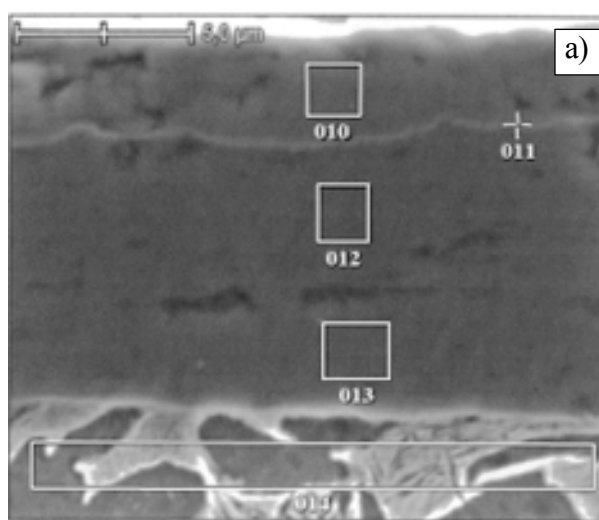
When depositing coatings based on molybdenum without application of separating devices the coatings' surface roughness corresponds to $V7-8$ grade, if deposited on steel DIN 1.2379 (X12 Φ 1) surface polished to surface finish class $V12$.

As one would expect, titanium-based coatings have a somewhat higher roughness when compared to coatings based on molybdenum, which is accounted for by higher drop component and larger sizes of drops in comparison with the plasma generated by the arc with molybdenum cathode [14].

The carried out X-ray examinations of **Avinit** coatings C/P 320 revealed that coatings comprise ~ 45 at.% of aluminum. Their crystal structure matched TiN structure, with lattice parameter close to values of this composition. According to the X-ray examination, the size of the coherent-scattering region (CSR) in the coating made 32 nm. This value

is well consistent with the sizes of separate TiN and AlN nanolayers taking into account the nanolayer growth rate per revolution, which made ~ 35 nm, that, as a whole, confirms availability of nanolayer structure in accordance with the process flowsheet of coating formation.

To determine coating thickness and for visual estimation of quality of Ti-Al-N coating adhesion with the material of the test parts, a metallophysics measurement of **Avinit** coatings was made at a raster-type electronic microscope JSM T-300 (fig. 5, 6).



$\times 9500$

| Point No. | N | Al | Ti | Mo | Total % |
|-----------|-------|-------|-------|------|---------|
| 010 | 9.10 | 27.93 | 62.96 | – | 100 |
| 011 | 6.89 | 16.73 | 76.38 | – | 100 |
| 012 | 10.7 | 45.87 | 43.44 | – | 100 |
| 013 | 10.71 | 47.22 | 42.07 | – | 100 |
| 014 | – | 3.64 | 88.94 | 7.41 | 100 |

b)

Fig. 5. Appearance of **Avinit** coating C/P 320 (a traversal metallographic sample): a) with marked areas for analysis; b) an approximate chemical composition of the analyzed areas.

For thickness gauging a traversal static fracture of test parts having coatings was made. The thickness of the coating makes ~ 9 μm . No peeling of the coating from the carrier was revealed at the examined sections.

Thickness of thick unfiltered multilayer **Avinit** coatings C/P 100 and **Avinit** C/P 220 made $10 \div 15$ μm , microhardness of coatings – $2000 - 2500$ kg/mm^2 . Thickness of thin multilayers and nanolayers of **Avinit** coatings C/P 320 and **Avinit** C/P 210 – $1 \div 2$ μm . The measured values of hardness of **Avinit** coatings C/P 320 made not less than

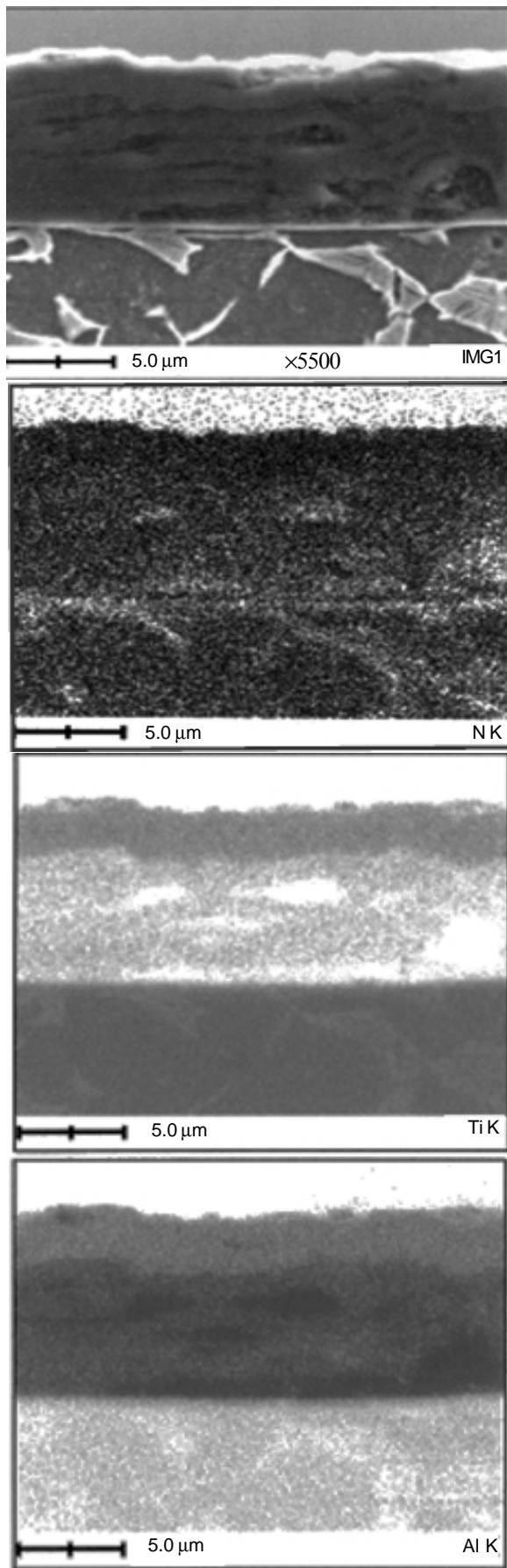


Fig. 6. Appearance of **Avinit** coating C/P 320 (a traversal metallographic section) in the mode of mapping of the coated section. The higher element content, the more intensive coloring.

$HV = 3500 \text{ kg/mm}^2$, **Avinit** coatings C/P 210 – not less than $HV = 2000 - 2500 \text{ kg/mm}^2$.

The taken measurements of nanohardness and Young modulus in 1.4 mm thick **Avinit** coatings C/P 320 gave the values of $HV = 1600 - 2300 \text{ kg/mm}^2$, $E = 250 - 300 \text{ GPa}$, a Poisson's ratio $K = 0.30$ (diagrams of loading and the obtained nanohardness, Young modulus and Poisson's ratios values are presented in fig. 7a).

Similar measurements for **Avinit** coatings C/P 210 with the thickness 1.0 μm yielded the following results – $HV = 1500 - 1800 \text{ kg/mm}^2$, $E = 200 - 260 \text{ GPa}$, a Poisson's ratio $K = 0.30$ (fig. 7b).

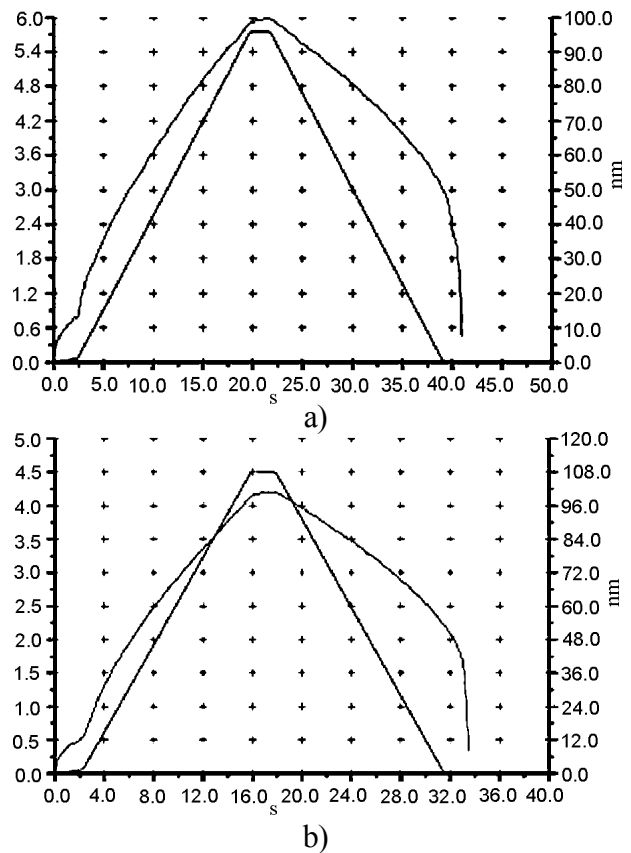


Fig. 7. Measurement results of nanohardness and Young modulus: a) – **Avinit** coating C/P 320; b) – **Avinit** coating C/P 210.

It should be noted that in Oliver-Pharr model Young moduli of the coating and the carrier are assumed to be equal, and thus the computed values can be a little underrated.

The performed measurements of nanohardness show that in thin layers of hard and superhard coatings, where application of usual methods of testing microhardness by means of microhardness gauge PMT-3 is impossible (coating thickness for obtaining of reliable information should be not less than 5 μm), as high values of hardness, as in thick layers

are attainable. This permits to state that many technological developments made by the authors for thick coatings, can be successfully applied to thin coatings of precision surfaces.

Metallographic examination of **Avinit** coatings using methods of secondary ion mass spectrometry (SIMS), electron X-ray micro analyzing (EXRM), raster electron microscopy (REM) were carried out.

Functional relationship of currents of secondary ions Al^+ , Ti^+ on the time of deposition and depths of components' distribution profile for **Avinit** coating C/P 310 are presented in fig. 8a.

Changing of secondary ions current in both experiments characterizes change of concentration of respective elements deep into the sample in course of deposition on the near-to-surface area by a beam of primary ions Ar^+ . It follows from the obtained dependencies that the top surface of the coating has a higher concentration of aluminum, which decreases with the depth. Further changes of current intensity for Al^+ and Ti^+ reflect, in fact, the processes which occur during coating deposition and lead to change of concentration of respective components due to the deposition mode. It is also possible that the behavior of these relations can characterize the change of chemical identity of aluminum and titanium compounds in course of formation of coating thickness.

Similar relations for profiles of aluminum and titanium distribution in the near-to-surface area of the sample with the deposited functional coating **Avinit** C/P 320 are presented in fig. 8b. Synchronous changes of Al^+ and Ti^+ current intensities from $\sim 1.8 \mu\text{m}$ depth are related to the technology of coating formation.

The carried out examination permitted to optimize technological parameters of process of nano-sized layer coatings deposition with higher (or lower) concentration of aluminum in the near-to-surface layers.

Metallographic examination of samples after deposition of coatings of various composition show that the developed modes have provided formation of qualitative coatings. Hardness and microhardness of the carrier material in the selected modes of coatings deposition practically do not decrease in comparison with the original state. Coatings had good adherence with the parent material. Pilling of coatings during application of a net of scratches was not observed.

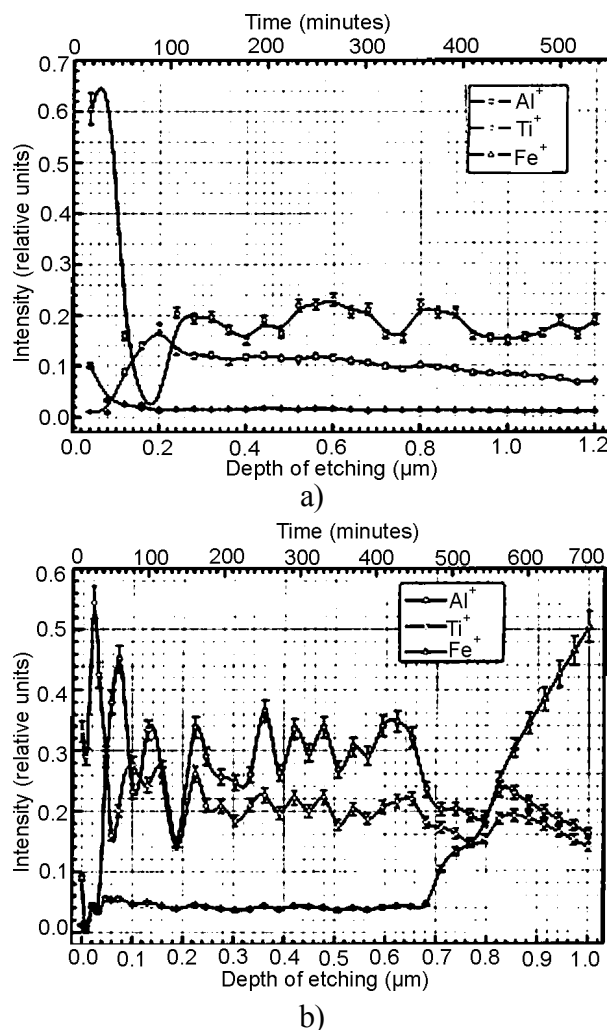


Fig. 8. Functional relationship of currents of secondary ions Al^+ , Ti^+ on deposition time: a) **Avinit** coating C/P 310, b) **Avinit** coating C/P 320.

Thus, the experimental findings confirm a possibility of low-temperature deposition of very hard **Avinit** C coatings based on nitrides of metals in the modes providing good adhesion to the parent material ((steel DIN 1.2379 (X12Φ1) without reducing strength properties of the steel ($< 200 \text{ }^\circ\text{C}$) and without decreasing surface finish class of the original surface.

RESULTS OF TRIBOLOGICAL TESTS

Tribological tests (coating over coating) (under the test pattern “cube-roller”) of multilayer and nano-layer **Avinit** C/P 320 and **Avinit** C/P 510c coatings using counterbodies with multilayer **Avinit** C/P 220 and **Avinit** C/P 100 coatings (TiN-Ti based) of 10 – 15 μm thickness which are deposited from unfiltered plasma flows with the subsequent additional polishing. Results are presented in fig. 9.

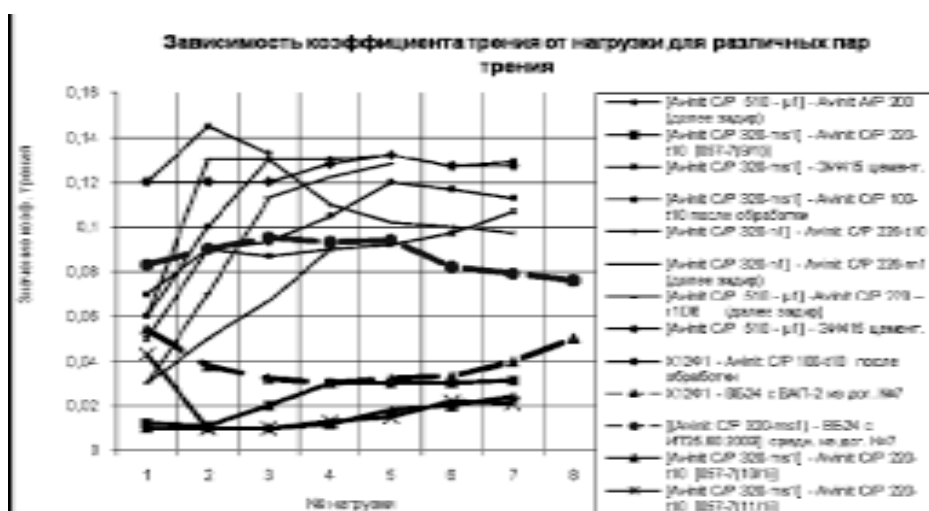
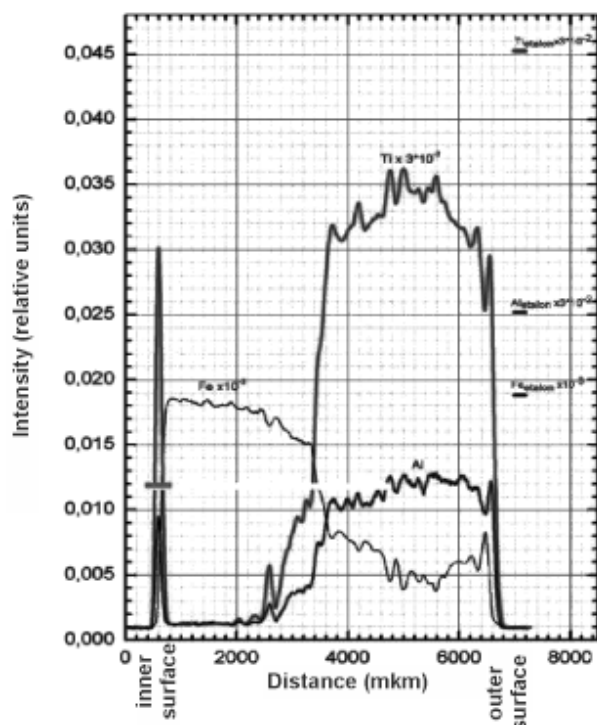


Fig. 9. Dependence of friction coefficient on loading.

More detailed examination of samples during tribological tests was carried out with application of methods on examination of chemical identity of near-to-surface areas of the functional coatings.

Fig. 10 represents results of electron X-ray microanalysis (EXRM) for three elements: aluminium, iron and titanium for **Avinit C/P 320** sample at its scanning by an electronic beam along width of a ring from its external surface to the internal one.

Fig. 10. Distribution of elements in coating **Avinit C/P 320**.

Results are represented in the form of dependences of a characteristic X-radiation of atoms of those metals from the electron microprobe location on a surface of the sample (diameter of electron microprobe $\varnothing = 30$ nm, characteristic radiation

was registered from a near-to-surface layer of the sample at $1 \mu\text{m}$ depth).

When scanning from larger to smaller diameter, curves begin with peaks of the titanium and the aluminium intensities caused by characteristic radiation of these metals deposited on an external cylindrical part of the sample. Peak values of Al and Ti characteristic radiation with the same order intensities are also observed on interfaces of side, internal and external cylindrical surfaces of the ring. Al and Ti distributions over all analyzed surface are qualitatively close to each other.

No matter the fact that unaffected functional coating exists, surfaces with such coating already exhibit Fe characteristic radiation which intensity is much less, than from Al and Ti. The form of dependence of a signal on Fe is contrary to form of dependence for Al and Ti. Observable regularity of distribution of metals over a surface of the sample along an analyzing line is illustratory. Minimums on distribution curve Fe there match to all maximums on distribution curves for Al and Ti, and vice versa. At the same time, Fe intensity is basic for a surface put to tribological tests. At that, rather wide transitive area (200 – 360 μm) is observed.

Sections of a surface of **Avinit C/P 320** sample put to tribological tests were examined by means of a secondary ion mass spectrometry (SIMS).

Metallophysics measurements carried out provide fuller appreciation of dynamics of wearing process over a thickness of a coating and more reasonable approach to selection of technological parameters for deposition of nanolayer coatings with various thickness.

Analysis of results of tribological examinations carried out shows, that presence of the developed coatings essentially improves scoring resistance of tribological pairs raising values P_{cr} of scoring and practically preventing scoring.

Coatings on the basis of **Avinit C/P 220** which have the highest P_{cr} values and the lowest values of coefficient of friction are especially effective. This is evidenced by not only increase in load at tests to maximum load, but also variation of dependence of friction coefficients on a load which after some raise with increase in load to 0,6 – 0,8 kN was downgraded to the maximum load of 2 kN.

Application of multilayer coatings (for example, **Avinit C/P 110** of TiN-Ti type) leads to magnification of P_{cr} in comparison with monolayer coatings (for example, **Avinit C/P 100** of TiN type).

For all types of coatings, friction coefficients have close enough values, and at loadings more than 1.0 kN they are within the range of 0.06 – 0.1.

Table 4

Values of wear of samples in the course of wearing tests for 8 hours

| Friction pair | Avinit C/P 220/Avinit C/P 320 | | |
|---------------------------------|-------------------------------|----------------|----------|
| | Avinit C/P 220 | Avinit C/P 320 | Σ |
| Wear, g Test time 480 min | static | movable | 0.00091 |
| | 0.00091 | 0 | |
| | movable | static | 0.00101 |
| | 0.00087 | 0.00014 | |

The least friction coefficient is for the pair “coating **Avinit C320** – coating **Avinit C220**”. Value of friction coefficient of the pairs did not exceed 0,095 within all range of loadings, and at the maximum loading it made 0,065, that matches to the minimum value obtained in the study for friction pairs a with the examined coatings.

All coatings in tests have shown high wear resistance.

The friction pairs which working faces have micro- and nanolayer **Avinit C/P 320**, **Avinit C/P 350**, **Avinit C/P 220** coatings, were tested in the conditions of a boundary lubrication, are characterized by:

- High scoring resistance;
- Absence of secondary abrasability;
- High enough stability over time of friction coefficient in case of operation on an invariable loading.

All tested friction pairs with nanocoatings have pronounced running-in period of ≈ 60 min. after

which values of friction coefficients are stabilized and, at an invariable loading 1600 N, are within limits $0,09 \div 0,132$.

The friction pair **Avinit C/P 220/Avinit C/P 320** has exhibited the most long running in period before stabilization of friction coefficients values at a steady load in the study. This pair has exhibited the full coincidence of friction coefficients values of “direct” and “reverse” pairs at the long-term operation under an invariable loading. The mass wear revealed after 8 hours of wear tests is less than for “base” pair bronze/nitrided steel DIN 1.2379 (X12Φ1) (chosen as one of the best actual alternatives for operation of friction pairs in an aviation fuel): 2.7 times less for “direct” pair and 8.1 times less for “reverse” pair.

CONCLUSIONS

1. Metallographic examination of improved structures of multilayer **Avinit C** type nitride coatings based on Ti-Al-N system – **Avinit C/P 310**, **Avinit C/P 300**, **Avinit C/P 100**, **Avinit C/P 320**, **Avinit C/P 350** and coatings based on system Mo-N – **Avinit C/P 210** and **Avinit C/P 220** were made. **Avinit** coatings are deposited on precision surfaces of high finish class up to 12 – 13 grades without decrease in surface finish class, which is attained by use of effective methods of surface cleaning in the production engineering being developed, and by prevention of surface deterioration by micro arcs. For this purpose **Avinit** installation is equipped with a three-level arc control system providing high quality of surface cleaning from oxides and other fouling without occurrence of electrical breakdowns.
2. The experimental findings confirm a possibility of low-temperature deposition of very hard **Avinit** coatings C based on nitrides of metals in the modes providing good adhesion to parent material (steel DIN 1.2379 (X12Φ1) without decrease in strength properties of the steel (< 200 °C) and without distortion of coated surfaces.
3. As tribological tests have shown, deposition of coatings very effectively improves scoring resistance leading to raise of value P_{cr} for scoring. Examined pairs with coatings had low friction coefficients at loadings up to 2.0 kN. Pair **Avinit**

C/P 320/**Avinit** C/P 220 had the least friction coefficient. Its value did not exceed 0.095 within all range of loadings, and at the maximum loading it made 0.075. During tests, all advanced coatings have shown high wear resistance which value did not exceed 0.8 μm . The pair **Avinit** C/P 320/**Avinit** C/P 220 has shown the best combination of wear hardness and tribological properties. It had the least friction coefficient and practically zero wear for 8 hour tests.

4. The carried out examination permitted to choose temperature/time parameters of production of hard surfacing **Avinit** C coatings to raise wear resistance of working areas of precision friction couples, which is necessary for development of software products for production of such coatings with preset composition using **Avinit** equipment and trying out of stable production engineering for deposition of functional multicomponent multilayer coatings for potential use in real parts of precision friction couples of serial aircraft apparatuses.

REFERENCES

1. Veprek S., Reiprich S. Concept for the design of novel super hard coatings//Thin Solid Films. – 1995. – Vol. 268. – P. 64-67.
2. Korotayev A.D., Moshkov V.Yu. et al. Nanostructure and nanocomposite superhard coatings //Physical mezhomehanika.– 2005. – Vol. 8, № 5. – P. 103-116.
3. Haurt R., Patscheider J. From alloying to nanocomposites - improved performance of hard coatings //Advanced Engineering Materials. – 2000. – Vol. 2, № 5. – P. 247-259.
4. Veprek S. The search for novel, superhard materials//J. Vac. Sci. Technol. – 1999. – A 17(5). – P. 2401-2420.
5. Musil J., Zeman P., Hruby H., Mayrhofer P.H. ZrN/Cu nanocomposite film – a novel superhard material//Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 120-121. – P. 179-18.
6. Sam Zhang, Yongqing Fu, Hejun Du et. al. Magnetron deposition of nanocomposite (Ti, Cr) CN/DLC coatings//Surface and Coatings Technology. – 2002. – Vol. 162. – P. 42-48.
7. Veprek S., Veprek-Heijman M., Karvankova P., Prochazka J Different approaches to superhard coatings and nanocomposites//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 476. – P. 1-29.
8. Lyubchenko A., Sagalovich A.V., Sagalovich V., et. al. Examination of friction and wear characteristics of ionic-plasma coatings produced on aluminum alloy//Physical surface engineering. – 2004. – Vol. 2, № 1-2. – P. 110-114.
9. Popov V.V., Sagalovych A.V., Dudnik S.F. et. al. Development of multicomponent coatings for improvement of wear resistance of friction couples surfaces in precision assemblies//Physical surface engineering. – 2007. – Vol. 5, №3-4. – P. 154-165.
10. Sagalovych A.V., Sagalovych V.V., Dudnik S.F. Automated system of deposition of functional nanosized coatings//Equipment and tools. – 2005. – Vol. 12. – P. 2-3.
11. Sagalovych A.V., Kononykhin A.V., Popov V.V. et. al. **Avinit** installation for deposition of multilayer functional coatings//Physical surface engineering. – 2010. – Vol. 8. – P. 336-347.
12. Dudnik S.F., Sagalovych A.V., Sagalovych V.V. et. al. Examination of friction and wear properties of the ion-plasma coatings obtained over an aluminium alloy//Physical surface engineering. – 2004. – Vol. 2. – P. 110-114.
13. Valitov A.M., A. Shilov Thickness control instruments and methods: Thickness control instruments and methods. – L. – 1985. – P. 256.
14. Khoroshikh V.M., Holomeev M.G. Spatial distribution of particle fluxes in a stationary low pressure arc discharge//Physical surface engineering. – 2004. – Vol. 2, № 1-2. – P. 24-27.
15. Aksenov I.I., Belous V.A., Vasiliev V.V. et. al. A rectilinear separator of carbonic plasma of a vacuum arc//Issues of atomic science and engineering. – 2002. – № 2. – P. 127-130.

RESEARCH OF A VACUUM DIFFUSION BORON SILICIFICATION PROCESS FOR CONSTRUCTIONAL MATERIALS

V.I. Zmij, S.G. Rudenkiy

*National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology"
Ukraine*

Received 21.01.2013

In this work process of vacuum diffusion boron silicification of materials in sodium chloride vapour were researched. Gaseous medium composition was found by using the thermodynamic calculations of chemical reactions between NaCl vapour and the components of saturating powder mixture in the process for the temperature $T = 1400 - 1600$ K and pressure $P = 1.33 - 1333$ Pa, when the content of boron is 1 weight percent and 10 weight percent in backfilling. Formation mechanism of diffusion layer on example of the vacuum activated boron silicification of graphite was determined.

Keywords: boron silicification, diffusion saturation, activator, vacuum, graphite.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ВАКУУМНОГО АКТИВИРОВАННОГО БОРОСИЛИЦИРОВАНИЯ КОНСТРУКЦИОННЫХ МАТЕРИАЛОВ

В.И. Змий, С.Г. Руденький

В работе были проведены исследования механизма процесса вакуумного диффузионного боросилицирования материалов в парах хлористого натрия. Используя термодинамический расчет химических реакций между парами активатора и компонентами насыщающей порошковой смеси был определен состав газовой среды в этом процессе для температур $T = 1400 - 1600$ К и давлений $P = 1.33 - 1333$ Па, при содержании бора 1 и 10 вес.% в засыпке. На примере вакуумного активированного боросилицирования графита установлен механизм образования диффузионного слоя.

Ключевые слова: боросилицирование, активатор, вакуум, графит, диффузионное насыщение

ДОСЛІДЖЕННЯ ПРОЦЕСУ ВАКУУМНОГО АКТИВОВАНОГО БОРОСИЛІЦІЮВАННЯ КОНСТРУКЦІЙНИХ МАТЕРІАЛІВ

В.І. Змій, С.Г. Руденький

В роботі були проведені дослідження механізму процесу вакуумного дифузійного боросиліцювання матеріалів у парах хлористого натрію. Використовуючи термодинамічний розрахунок хімічних реакцій між парами активатора та компонентами насичуючої порошкової суміші був визначений склад газового середовища у цьому процесі для температур $T = 1400 - 1600$ К та тисків $P = 1.33 - 1333$ Па, при вмісті бору 1 та 10 ваг.% в засипці. На прикладі вакуумного активованого боросиліцювання графіту встановлено механізм утворення дифузійного шару.

Ключові слова: боросиліцювання, активатор, вакуум, графіт, дифузійне насичення.

INTRODUCTION

The performance characteristics of constructional materials must meet high requirements, if the machinery working in harsh environments. It is possible to apply a different coatings for the development and deriving of such materials. There are different methods of formation of such coatings. Structure and physical-chemical features of each of these coatings are formed by the composition, manner and mode of receipt of this protective layer. A team of specialists at the National Science Center "Kharkov Institute of Physics and Technology" (NSC KIPT) has developed a method of vacuum activated diffusion saturation [2, 3]. This method is environ-

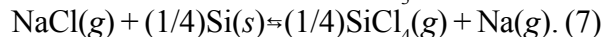
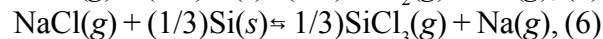
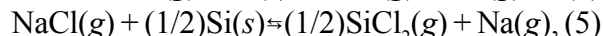
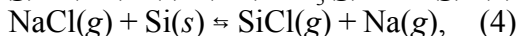
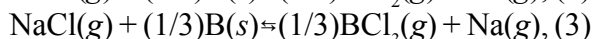
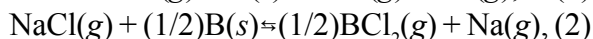
mentally friendly, provides a strong adhesion of the coating to the surface of the processed materials of construction and allows you to create effective integrated multipurpose protective layers. Such diffusion coatings protect the surface of construction materials from wear, i.e. they are durable. Also, these coatings are corrosion resistant. The coatings prevent the destruction of refractory metals and carbon materials from oxidising. Corrosion resistance of the coating is persistent in the temperature range from room temperature up to 2000 °C. Silicification or boron silicification of metals and carbon materials is one of the stages of a chemical-thermal treatment for creation of these protective coatings. Layer of silicide's

is formed on the surface of the material after the chemical-thermal treatment. Many of this silicide's are corrosion resistant. Coating of silicon carbide SiC is formed on the carbon materials after the chemical-thermal treatment. This coating has high hardness and heat resistance. Molybdenum silicide and tungsten silicide can be got by silicification method of these refractory metals. These silicide's are widely used to protect products from high-temperature oxidation. During the boron silicification process a boron is injected simultaneously with the silicon saturation of the surface. Boron atoms have a small size and prevent the degradation of the coating. This boron silicide coating is heat resistant at high temperatures. The process of vacuum diffusion silicification in vapour of sodium chloride was investigated in [4, 5]. However, the process of boron silicification is not yet sufficiently studied.

VACUUM DIFFUSION BORON SILIFICATION PROCESS AND COMPOSITION OF GASEOUS SATURATION MEDIUM

In this work we investigated the mechanism of vacuum diffusion boron silicification in the presence of a vapour of sodium chloride. We have established the dependence of a composition of the gaseous saturation medium from temperature and pressure during the process. And the influence of the composition of the gaseous saturation medium on the composition of the resulting diffusion layer.

Vacuum activated diffusion boron silicification of materials occurs by reaction of sodium chloride vapour with boron and silicon. This process takes place under reduced pressure. The result is a saturating gaseous medium. Gaseous activator interacts with saturating elements. This interaction is described by chemical reactions:



The formation of the gaseous saturation medium occurs in accordance with the chemical reactions (1)–(7). The degree of progress of chemical reactions determine the composition of the gaseous medium. In order to define the composition of the gaseous medium in the vacuum activated diffusion

boron silicification we need to choose initial conditions: quantity of vapours of sodium chloride, silicon and boron. Also it is necessary to establish the degree of chemical reactions (1) – (7). It is possible by solving set of equations which are prepared in accordance with the law of mass action for these reactions. Set of equations is based on the fact that the initial amount of gaseous sodium chloride is 1 mole and saturating powder mixture is 1 mole. Saturating powder mixture is composed from boron and silicon. We established that the percentage of sodium chloride, which reacted by chemical reactions (1) – (7), respectively, will be x, y, z, k, l, m, n .

Using the law of mass action we can establish a connection between the equilibrium constants for reactions (1) – (7) and the equilibrium partial pressure of substances that are present in the system NaCl-B-Si.

$$K_1 = \exp\left(-\frac{\Delta G_1}{R \cdot T}\right) \Delta G_7 = \frac{x \cdot (x + y + z + k + l + m + n)}{\left(1 + x + \frac{y}{2} + \frac{z}{3} + k + \frac{l}{2} + \frac{m}{3} + \frac{n}{4}\right)} \times \frac{P}{\left[1 - (x + y + z + k + k + m + n)\right] \cdot a_B}; \quad (8)$$

$$K_2 = \exp\left(-\frac{\Delta G_2}{R \cdot T}\right) = \frac{(y/2)^{1/2} \cdot (x + y + z + k + l + m + n)}{\left(1 + x + \frac{y}{2} + \frac{z}{3} + k + \frac{l}{2} + \frac{m}{3} + \frac{n}{4}\right)^{1/2}} \times \frac{P^{1/2}}{\left[1 - (x + y + z + k + k + m + n)\right] \cdot a_B^{1/2}}; \quad (9)$$

$$K_3 = \exp\left(-\frac{\Delta G_3}{R \cdot T}\right) = \frac{(z/3)^{1/3} \cdot (x + y + z + k + l + m + n)}{\left(1 + x + \frac{y}{2} + \frac{z}{3} + k + \frac{l}{2} + \frac{m}{3} + \frac{n}{4}\right)^{1/2}} \times \frac{P^{1/3}}{\left[1 - (x + y + z + k + l + m + n)\right] \cdot a_B^{1/3}}; \quad (10)$$

$$K_4 = \exp\left(-\frac{\Delta G_4}{R \cdot T}\right) = \frac{k \cdot (x + y + z + k + l + m + n)}{\left(1 + x + \frac{y}{2} + \frac{z}{3} + k + \frac{l}{2} + \frac{m}{3} + \frac{n}{4}\right)} \times \frac{P}{\left[1 - (x + y + z + k + k + m + n)\right] \cdot a_{Si}}; \quad (11)$$

$$K_5 = \exp\left(-\frac{\Delta G_5}{R \cdot T}\right) = \frac{(l/2)^{1/2} \cdot (x+y+z+k+l+m+n)}{\left(1+x+\frac{y}{2}+\frac{z}{3}+k+\frac{l}{2}+\frac{m}{3}+\frac{n}{4}\right)^{1/2}} \times P^{1/2} \times \left[1-(x+y+z+k+l+m+n)\right] \cdot a_{Si}^{1/2}; \quad (12)$$

$$K_6 = \exp\left(-\frac{\Delta G_6}{R \cdot T}\right) = \frac{(m/3)^{1/3} \cdot (x+y+z+k+l+m+n)}{\left(1+x+\frac{y}{2}+\frac{z}{3}+k+\frac{l}{2}+\frac{m}{3}+\frac{n}{4}\right)^{1/3}} \times P^{1/3} \times \left[1-(x+y+z+k+l+m+n)\right] \cdot a_{Si}^{1/3}; \quad (13)$$

$$K_7 = \exp\left(-\frac{\Delta G_7}{R \cdot T}\right) = \frac{(n/4)^{1/4} \cdot (x+y+z+k+l+m+n)}{\left(1+x+\frac{y}{2}+\frac{z}{3}+k+\frac{l}{2}+\frac{m}{3}+\frac{n}{4}\right)^{1/4}} \times P^{1/4} \times \left[1-(x+y+z+k+l+m+n)\right] \cdot a_{Si}^{1/4}; \quad (14)$$

Here $K_1, K_2, K_3, K_4, K_5, K_6, K_7$ and $\Delta G_1, \Delta G_2, \Delta G_3, \Delta G_4, \Delta G_5, \Delta G_6, \Delta G_7$ – respectively, are the equilibrium constant and Gibbs energy for reactions (1–7); R – universal gaseous constant; a_B and a_{Si} – activity of boron and silicon.

Solution of this system was carried out for the temperature $T = 1400 \div 1600$ K and pressure $P = 1333 \div 1.33$ Pa and is presented in tabl. 1.

The values of the Gibbs energy was calculate using thermodynamic data from sources [6, 7].

Tabl. 1 shows the structure of the gaseous saturation medium in the system environment NaCl–B–Si during boron silicification process.

These data are expressed in moles, depending on the ratio of the components of powder filling, temperature and pressure. After analysis of these data we concluded that the main products involved in the formation of the diffusion layer through disproportionation reactions are those $BCl, BCl_2, SiCl, SiCl_2$. Gaseous mixture contains boron trichloride in large quantities. It may participate in the etching of the substrate material depending on a temperature and pressure in the reaction zone. For a more complete understanding of the mechanism of vacuum activated diffusion boron silicification we also investigated the interaction of the lower chlorides of boron and silicon with the treated material, for example, graphite. Boron and silicon with

Table 1
Equilibrium composition of the gaseous mixture in the system NaCl-B-Si

| Substance | $T = 1400$ K | | | |
|--------------|--|------------------------|---|------------------------|
| | Composition of powder mixture | | | |
| | 10 atomic percent of B+90 atomic percent of Si | | 1 atomic percent of B+99 atomic percent of Si | |
| | Pressure P , Pa | | Pressure P , Pa | |
| | 1333 | 1.33 | 1333 | 1.33 |
| BCl | $7.253 \cdot 10^{-8}$ | $5.953 \cdot 10^{-6}$ | $7.067 \cdot 10^{-9}$ | $5.732 \cdot 10^{-7}$ |
| BCl_2 | $1.734 \cdot 10^{-7}$ | $1.154 \cdot 10^{-6}$ | $1.647 \cdot 10^{-8}$ | $1.070 \cdot 10^{-7}$ |
| BCl_3 | $1.0211 \cdot 10^{-5}$ | $5.511 \cdot 10^{-6}$ | $9.456 \cdot 10^{-7}$ | $4.912 \cdot 10^{-7}$ |
| $SiCl$ | $1.083 \cdot 10^{-4}$ | $8.886 \cdot 10^{-3}$ | $1.161 \cdot 10^{-4}$ | $9.412 \cdot 10^{-3}$ |
| $SiCl_2$ | $6.502 \cdot 10^{-4}$ | $4.328 \cdot 10^{-3}$ | $6.792 \cdot 10^{-4}$ | $4.412 \cdot 10^{-3}$ |
| $SiCl_3$ | $2.805 \cdot 10^{-6}$ | $1.514 \cdot 10^{-6}$ | $2.855 \cdot 10^{-6}$ | $1.485 \cdot 10^{-6}$ |
| $SiCl_4$ | $1.703 \cdot 10^{-8}$ | $7.453 \cdot 10^{-10}$ | $1.689 \cdot 10^{-8}$ | $7.039 \cdot 10^{-10}$ |
| Na | $1.448 \cdot 10^{-3}$ | $1.757 \cdot 10^{-2}$ | $1.486 \cdot 10^{-3}$ | $1.824 \cdot 10^{-2}$ |
| NaCl | $9.986 \cdot 10^{-1}$ | $9.824 \cdot 10^{-1}$ | $9.985 \cdot 10^{-1}$ | $9.818 \cdot 10^{-1}$ |
| $T = 1500$ K | | | | |
| BCl | $4.815 \cdot 10^{-7}$ | $3.122 \cdot 10^{-5}$ | $4.673 \cdot 10^{-8}$ | $2.968 \cdot 10^{-6}$ |
| BCl_2 | $6.406 \cdot 10^{-7}$ | $2.731 \cdot 10^{-6}$ | $6.034 \cdot 10^{-6}$ | $2.502 \cdot 10^{-7}$ |
| BCl_3 | $1.223 \cdot 10^{-5}$ | $3.428 \cdot 10^{-6}$ | $1.118 \cdot 10^{-6}$ | $3.027 \cdot 10^{-7}$ |
| $SiCl$ | $5.622 \cdot 10^{-4}$ | $3.645 \cdot 10^{-2}$ | $6.002 \cdot 10^{-4}$ | $3.812 \cdot 10^{-2}$ |
| $SiCl_2$ | $1.345 \cdot 10^{-3}$ | $5.736 \cdot 10^{-3}$ | $1.394 \cdot 10^{-3}$ | $5.780 \cdot 10^{-3}$ |
| $SiCl_3$ | $3.515 \cdot 10^{-6}$ | $9.853 \cdot 10^{-7}$ | $3.534 \cdot 10^{-6}$ | $9.570 \cdot 10^{-7}$ |
| $SiCl_4$ | $1.058 \cdot 10^{-8}$ | $1.851 \cdot 10^{-10}$ | $1.033 \cdot 10^{-8}$ | $1.820 \cdot 10^{-10}$ |
| Na | $3.302 \cdot 10^{-3}$ | $4.797 \cdot 10^{-2}$ | $3.402 \cdot 10^{-3}$ | $4.968 \cdot 10^{-2}$ |
| NaCl | $9.967 \cdot 10^{-1}$ | $9.520 \cdot 10^{-1}$ | $9.966 \cdot 10^{-1}$ | $9.503 \cdot 10^{-1}$ |
| $T = 1600$ K | | | | |
| BCl | $2.428 \cdot 10^{-6}$ | $1.102 \cdot 10^{-4}$ | $2.347 \cdot 10^{-7}$ | $1.030 \cdot 10^{-5}$ |
| BCl_2 | $1.864 \cdot 10^{-6}$ | $4.600 \cdot 10^{-6}$ | $1.742 \cdot 10^{-7}$ | $4.184 \cdot 10^{-7}$ |
| BCl_3 | $1.266 \cdot 10^{-5}$ | $1.700 \cdot 10^{-6}$ | $1.145 \cdot 10^{-6}$ | $1.505 \cdot 10^{-7}$ |
| $SiCl$ | $2.286 \cdot 10^{-3}$ | $1.037 \cdot 10^{-1}$ | $2.432 \cdot 10^{-3}$ | $1.067 \cdot 10^{-1}$ |
| $SiCl_2$ | $2.356 \cdot 10^{-3}$ | $5.816 \cdot 10^{-3}$ | $2.423 \cdot 10^{-3}$ | $5.819 \cdot 10^{-3}$ |
| $SiCl_3$ | $3.814 \cdot 10^{-6}$ | $5.122 \cdot 10^{-7}$ | $3.793 \cdot 10^{-6}$ | $4.986 \cdot 10^{-7}$ |
| $SiCl_4$ | $2.035 \cdot 10^{-12}$ | $4.362 \cdot 10^{-11}$ | $5.741 \cdot 10^{-9}$ | $4.130 \cdot 10^{-11}$ |
| Na | $7.054 \cdot 10^{-3}$ | $1.155 \cdot 10^{-1}$ | $7.293 \cdot 10^{-3}$ | $1.183 \cdot 10^{-1}$ |
| NaCl | $9.928 \cdot 10^{-1}$ | $8.845 \cdot 10^{-1}$ | $9.927 \cdot 10^{-1}$ | $8.816 \cdot 10^{-1}$ |

carbon forms B_4C and SiC . We conducted a thermodynamic calculation of possible chemical disproportionation reactions, which describe the interaction of the lower chlorides of boron and silicon with carbon. The results of these calculations are presented in tabl. 2.

The data presented in tabl. 2 shows that the conversion reactions rate of borides and silicides is close to one. Based on the composition of the saturating gaseous mixture we established that the preferred is the formation of silicon carbide compared with boron carbide. Also heat-resistant of boron carbide is lower than heat-resistant of silicon carbide. Because of this using of boron as a dopant is preferred than using it as a primary component of

Table 2

The conversion rate of α reactions of the lower chlorides of boron and silicon with carbon at a temperature $T = 1500$ K

| Chemical reaction equation | Pressure P , Pa | |
|---|-------------------|-------|
| | 1333 | 1.33 |
| $\text{BCl}(g) + (1/6)\text{C}(s) \rightleftharpoons (1/6)\text{B}_4\text{C}(s) + (1/3)\text{BCl}_3(g)$ | 0.995 | 0.388 |
| $\text{BCl}_2(g) + (1/12)\text{C}(s) \rightleftharpoons (1/12)\text{B}_4\text{C}(s) + (2/3)\text{BCl}_3(g)$ | 0.999 | 0.99 |
| $\text{SiCl}(g) + (3/4)\text{C}(s) \rightleftharpoons (3/4)\text{SiC}(s) + (1/4)\text{SiCl}_4(g)$ | 0.999 | 0.986 |
| $\text{SiCl}_2(g) + (1/2)\text{C}(s) \rightleftharpoons (1/2)\text{SiC}(s) + (1/2)\text{SiCl}_4(g)$ | 0.80 | 0.012 |

the protective coating. Therefore, the process of boron silicification of carbon must be carried out in appropriate conditions. Based on tabl. 1 we can see that the equilibrium partial pressure of the lower chlorides of boron is about three orders of magnitude lower than the corresponding value for the silicon chloride. And the concentration of boron in the resulting diffusion layer is much smaller than silicon. This should facilitate to boron carbide doping of heat-resistant diffusion coating based on silicon carbide. Below, on fig. 1, a microstructure of boron silicified graphite is shown.

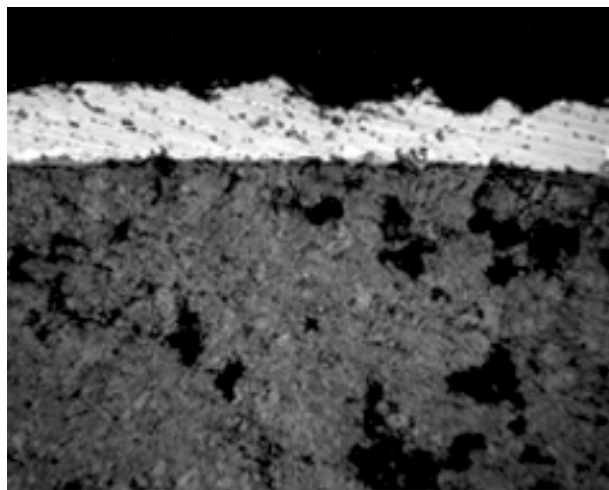


Fig. 1. The microstructure of graphite with coating after vacuum activated boron silicification at a temperature $T = 1280$ °C during 7 hours ($\times 400$).

CONCLUSIONS

1. We carried out calculation of gaseous medium for the process of vacuum diffusion boron silicification in vapours of sodium chloride for the temperature $T = 1500$ K and pressure of 1.33 Pa and 1333 Pa.
2. We found that the main components of the gaseous saturation medium in the process of vacuum boron silicification are lower chlorides of boron and silicon. These chlorides are a cause of the diffusion layer formation.
3. We defined the chemical reaction conversion degree of boron carbide and silicon carbide formation during diffusion boron silicification of graphite surface.

REFERENCES

1. Kalin B.A. Perspektivnye radiacionnye tehnologii v materialovedenii//Inzhenernaya fizika. – 1999. – № 1. – S. 3-10.
2. Sposib difuzijnogo nasichennya poverhon virobiv/Zmij V.I., Kartmazov G.M., Ruden'kij S.G. – Patent № 98074 vid 10.04.2012.
3. Pristrij dlya difuzijnogo nasichennya poverhon virobiv u vakuumi/Zmij V.I., Kartmazov G.M., Rudenkij S.G. – Patent №98087 vid 10.0402012.
4. Zmij V.I., Ruden'kij S.G. i dr. Mass-spektricheskoe opredelenie soedinenij-perenoschikov kremniya v processe diffuzionnogo nasyscheniya v vakuume//Diffuzionnoe nasyschenie i pokrytiya na metallah. (Kiev). IPM. – 1978. – S. 75-82.
5. Zmij V.I., Ruden'kij S.G. Reakcionnaya diffuziya i vneshnij massoperenos pri vakuumnom aktivirovannom nasyschenii metallov//VANT. Seriya "Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie" (Harkov). – 1998. – Vyp. 5 (71). – S. 86-88.
6. Termodinamicheskie svojstva individualnyh veshchestv/Pod red. V.P. Glushko i dr. T. 2. – M.: Nauka, 1979.
7. Termodinamicheskie svojstva individualnyh veshchestv/Pod red. V.P. lushko i dr. T. 3. – M.: Nauka, 1981.

OPTICAL PROPERTIES OF PrSb₂ THIN FILMS OF DARK BLUE COLORING**Z.U. Jabua, I.L. Kupreishvili, A.V. Gigineishvili***Department of Physics, Georgian Technical University (Tbilisi)**Georgia*

Received 29.01.2013

A process has been developed for the growth of thin crystalline PrSb₂ films of different coloring by thermal evaporation using Pr and Sb separate sources. The room-temperature optical spectra (reflectivity, absorption coefficient, loss function, real and imaginary parts of dielectric permittivity, optical conductivity) of PrSb₂ films of dark blue coloring have been studied at photon energy from 0.05 to 5.5 eV. The behavior and energy position of features in the spectra have been analyzed.

Keywords: film, substrates, intermediate valence, absorption, refraction, loss function, optical conductivity.

ОПТИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТОНКИХ ПЛЕНОК PrSb₂ ТЕМНО-СИНЕЙ ОКРАСКИ**З.У. Джабуа, И.Л. Купреишвили, А.В. Гигинеишвили**

Разработана технология приготовления тонких плёнок PrSb₂ различной окраски методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников Pr и Sb. При комнатной температуре измерены оптические спектры (отражение, поглощение, функция потерь, действительные и мнимые части диэлектрической проницаемости, оптическая проводимость) тонких плёнок PrSb₂ тёмно-синей окраски, в области энергии фотонов 0.05 – 5.5 эВ. Проанализированы спектральные зависимости экспериментально полученных результатов.

Ключевые слова: плёнка, подложка, переменная валентность, поглощение, отражение, функция потерь, оптическая проводимость.

ОПТИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ТОНКИХ ПЛІВОК PrSb₂ ТЕМНО-СИНЬОГО ЗАБАРВЛЕННЯ**З.У. Джабуа, І.Л. Купреїшвілі, А.В. Гігінєшвілі**

Розроблено технологію приготування тонких плівок PrSb₂ різного забарвлення методом вакуумно-термічного випаровування із двох незалежних джерел Pr і Sb. При кімнатній температурі виміряні оптичні спектри (відбиття, поглинання, функція втрат, дійсна та мінна частини діелектричної проникності, оптична провідність) тонких плівок PrSb₂ темно-синє забарвлення, в області енергії фотонів 0.05 – 5.5 еВ. Проаналізовані спектральні залежності експериментально отриманих результатів.

Ключові слова: плівка, підкладина, змінна валентність, поглинання, відбиття, функція втрат, оптична провідність.

INTRODUCTION

Rare-earth antimonides continue to receive a great deal of attention owing to their interesting properties, which have not yet been studied in sufficient detail and are the subject of controversy [1 – 11]. The effect of the oxidation state of rare-earth ions in antimonides on their physical properties is high current interest because the rare-earth ions are not always in their typical oxidation state and this materials involves the so-called phenomenon of intermediate valence [10, 11]. Thus using X-ray L_{III} – edge absorption spectroscopy was shown that oxidation state of the Yb ion in YbSb₂ thin films of blue coloring is +2.2 and + 2.5 in films of brown coloring.

In this work are presented results of investigation of optical properties of PrSb₂ thin films of dark blue coloring.

EXPERIMENTAL

Crystalline PrSb₂ films 0.4 – 1.8 μm thickness, were grown by evaporation from Pr and Sb sources. The source materials used were 99.9% PrM-1 praseodymium and 99.9999% antimony. As substrates, we used glass-ceramic, fused silica, alpha-alumina, and (111) – oriented single crystal Si plates.

During the growth processes, the vacuum in the deposition chamber was – 10⁻⁵ Pa. Pr was deposited by electron-beam evaporation at 910 K, and Sb by thermal evaporation between 910 and

960 K. In all the growth runs, the substrate temperature was maintained at 1020 K. The source substrate separation was 35 mm for Pr and 25 mm for Sb. The axis of the Pr and Sb evaporation made angle of -20° and -25° , respectively, with the normal to the substrate surface. The deposition rate of the films was varied from 45 to 70 Å/s. The phase composition and structural perfection of the films were determined by X-ray diffraction (XRD) and electron diffraction. The surface morphology of the films was imaged using characteristic X-rays (Camebax Microbeam system). The elemental composition of the films was determined by electron probe microanalysis. Auger electron spectroscopy was used to obtain composition-depth profiles. The films deposited at a fixed praseodymium source temperature (1910 K) and fixed substrate temperature (1020 K), but at different antimony source temperatures in the range 910–960 K varied in color from goldish (~ 910 – 925 K) to black (~ 925 – 940 K) and to dark blue (~ 940 – 960 K). The reproducibility of results was ~ 75 – 80% . The reflection and transmission spectra, in the photon energy range 0.05–5.5 eV at room temperature, of the PrS films of goldish and black we studied elsewhere [12, 13]. In this work we studied the reflection and transmission spectra of the dark blue coloring films, in the photon energy range 0.05–5.5 eV at room temperature on an IKS-21 spectrometer. Spectra of optical constants were obtained by processing reflectivity data using the Kramers-Kronig relations.

We also measured the electro resistivity, Hall coefficient, Hall mobility, and Seebeck coefficient of the films at 300 K.

RESULTS AND DISCUSSION

Analysis of the XRD and electron diffraction data led us to conclude that the films were single phase and had an orthorhombic structure (LaSb₂ type) with lattice parameters $a = 6.24$ Å, $b = 6.06$ Å, and $c = 17.91$ Å, in good agreement with those of bulk PrSb₂ crystals [14].

According to X-ray microanalysis data, the composition of the PrSb₂ films was 33.1% Pr + 66.9% Sb. X-ray maps of the film surface showed that the films were rather uniform in composition. As shown by Auger depth profiling, the films were homogeneous in the depth direction. At a substrate temperature of 1050 K or above, the films contained additional phases, which was probably caused

by Sb revaporization. The substrate material had an insignificant effect on the crystallinity, phase composition, and color of the films.

The room temperature electrical properties of the films are typical of the many mixed valence compounds [11]: resistivity, $2 \cdot 10^5$ Ω·cm, Hall coefficient, 10^{-4} to 10^{-3} cm²/C, Hall mobility, 12 cm²/(V·s), and Seebeck coefficient 1.5 μV/K.

The data in the tabl. 1 and fig. 1–5 illustrate the optical properties of the PrSb₂ films of dark blue coloring.

Table 1

Data on position of features in spectra of PrSb₂. Note: E^I and E^{II} are the energy of the zero crossing in the spectrum of the real part of permittivity, $\epsilon_1(\omega) = 0$ with negative and positive slope, respectively; E_0^I and E_0^{II} , E_0 are the energy positions of the minima in parameters; and $E_1 - E_5$ are the energy positions of the maxima (eV)

| Parameter | E^I | E_2 | E_0^I | E^{II} | E_4 | E_5 |
|---------------------------------------|-------|-------|---------|----------|-------|-------|
| R | – | – | 0.48 | – | 1.45 | – |
| $\alpha, 10^5, \text{cm}^{-1}$ | – | 0.13 | 0.58 | – | – | 4.35 |
| $\sigma, \Omega^{-1}, \text{cm}^{-1}$ | – | – | 0.61 | – | – | 2.89 |
| ϵ_2 | – | – | 0.59 | – | 1.79 | – |
| ϵ_1 | 0.057 | 0.12 | – | 0.35 | – | – |
| $\text{Im}\epsilon^{-1}$ | – | – | – | 0.39 | – | – |

Everyone spectral dependence can be divided into two sites – area where, the contribution of plazmon ($\hbar\omega < 0.5$ eV), it is obviously essential, and the area, which spectral dependences should will be defined by electronic transitions. Existence of one, wide strip of reflection (fig. 1), covering a

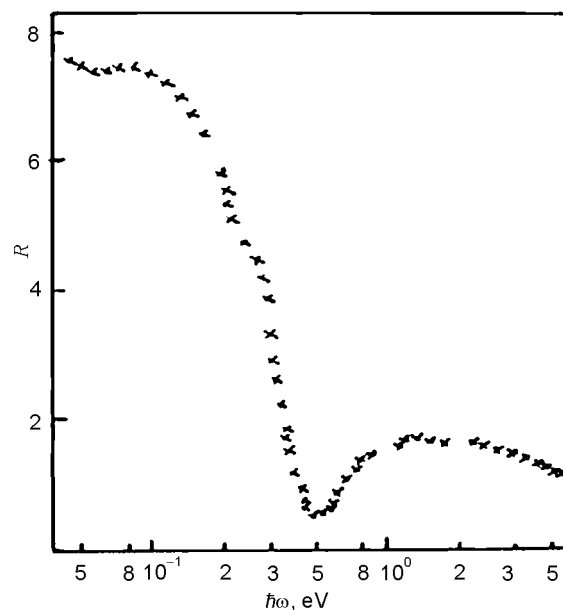


Fig. 1. Reflection spectra.

power interval 0.5 – 5 eV, indicates very powerful contribution transitions of fundamental character (at high value of force of an oscillation of transitions) which absorbs more and more thin features of a structure of power zones. It proves to be true regional nature of spectral dependence of factor of absorption, since 0.58 eV value α changes from $9 \cdot 10^3 \text{ cm}^{-1}$ to $3 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-1}$. This last size α forms an absorption maximum at 4.35 eV (fig. 2).

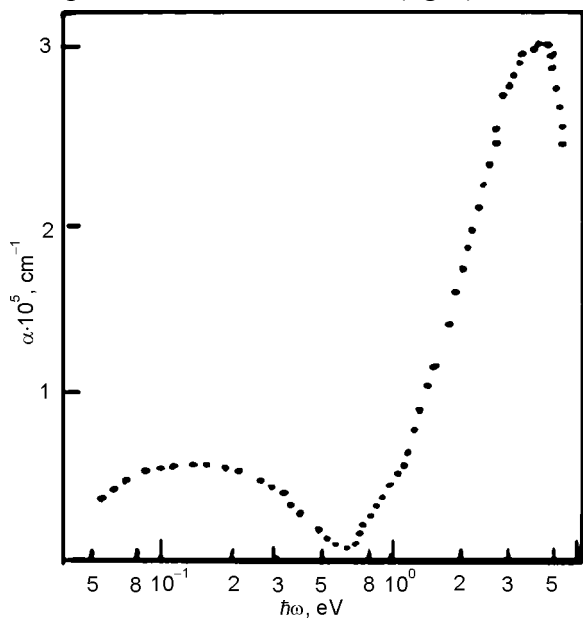


Fig. 2. Absorption spectra.

The absolute minimum and all other parameters describing processes of absorption (k , ϵ_1 , σ) is observed also at 0.60 eV (fig. 3 – 5). However, power provisions of their short-wave maxima differ

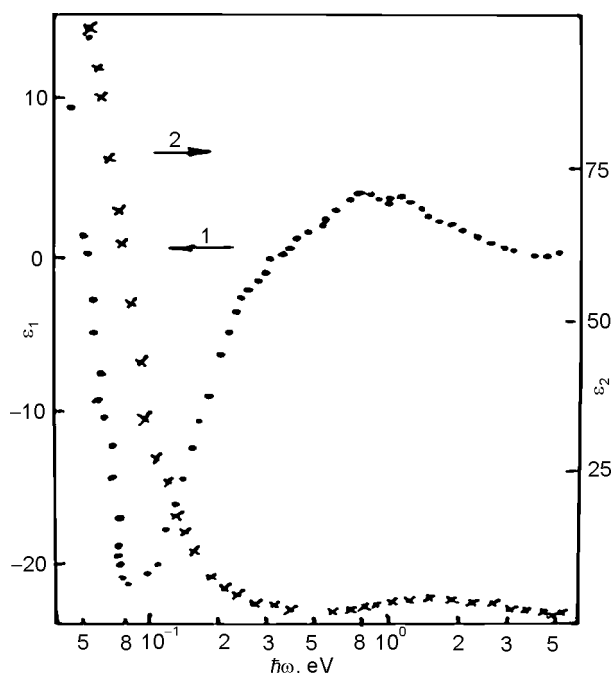


Fig. 3. Spectra of the real (ϵ_1) and imaginary part (ϵ_2) of permittivity.

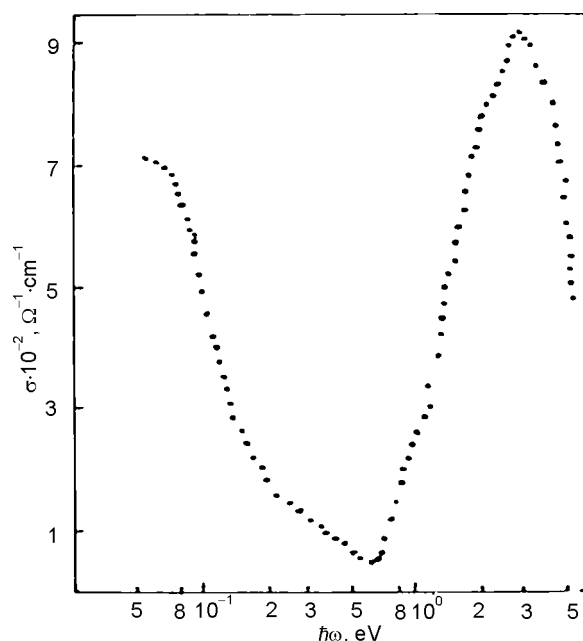


Fig. 4. Spectra of optical conductivity.

– 1.75 eV for ϵ_1 , 2.83 eV for σ . Thus specified maxima of optical conductivity and factor of absorption are dominant in their ranges. Absorption in low-energy area is shown in the form of monotonously increased k , ϵ_2 , σ and in a range of factor of absorption the strip with the center of gravity is formed at 0.16 eV, value in which 10 times less, than in a short-wave maximum. Zero crossing by dependence $\epsilon_1(\omega)$ takes place (fig. 3) at 0.057 eV (with a negative inclination) and 0.35 eV (with positive).

The maximum of function of losses also settles down near this energy (0.38 eV, fig. 5). Well created negative and positive extreme of the valid part of dielectric permeability it is observed, respectively, at 0.12 eV and 0.78 eV.

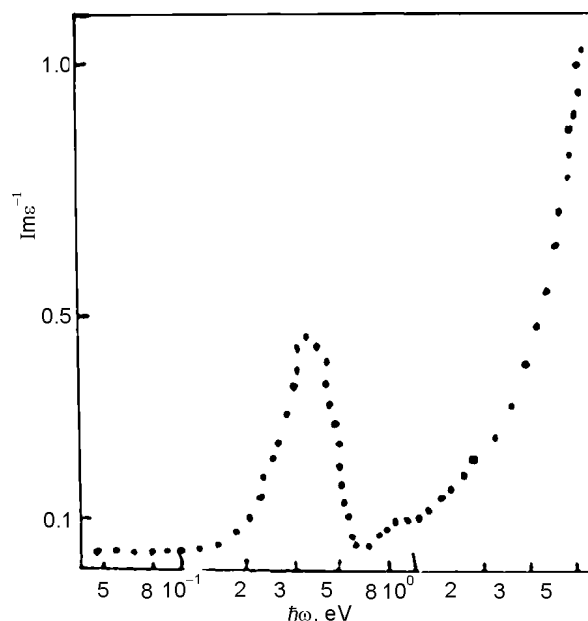


Fig. 5. Loss function spectra.

Data on position of features in spectra are summarized in the tabl. 1.

CONCLUSION

The first process has been developed for the growth of thin crystalline PrSb₂ films of different coloring (orthorhombic symmetry, LaSb₂ structure, lattice parameters $a = 6.24 \text{ \AA}$, $b = 6.06 \text{ \AA}$, and $c = 17.91 \text{ \AA}$).

We have studied the room-temperature optical spectra (reflectivity, absorption coefficient, loss function, real and imaginary parts of dielectric permittivity, optical conductivity) of PrSb₂ films of dark blue coloring at phonon energy from 0.05 to 5.5 eV. The main features, power position of the revealed structures in all ranges are considered.

We are grateful to L.V. Gazina, R.S. Iakubova for their assistance in the experimental work.

REFERENCES

1. Gasgnier M. Rare Earth Compounds (Oxides, Sulfides, ...) As Thin Films and Thin Crystals// Phys. Status Solidi A. – 1989. – Vol. 114, No. 11. – P. 11-71.
2. Gigineishvili, A.V., Jabua Z.U., Taktakishvili M.S. Preparation of SmS Thin Films and Influence of Sm Ion Valency on the Optical Properties//Material Science Days (Tbilisi). – 2009. – P. 37.
3. Vaitheesvaran G., Petit L., Svane A., et. al. Electronic Structure of Praseodymium Monopnictides and Monochalcogenides under Pressure//J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – Vol. 16. – P. 4429-4433.
4. Verna, A.S. Electronic and Optical Properties of Rare Earth Chalcogenides and Pnictides//Afr. Phys. Rev. – 2009. – Vol. 3. – P. 11-28.
5. Duan C., Sabirianov R.F., Mei W.N., Dowben P.A., Jaswal S.S., Tsumbal E.Y. Electronic, Magnetic and Transport Properties of Rare Earth Monopnictides//J. Phys.: Condens. Matter. – 2007. – Vol. 19. – P. 1-32.
6. Svane A., Strance P., Temerman W., Szotek Z., Winter H., Petiot L. Pressure induced valence transition in rare earth chalcogenides and pnictides//Phys. Status. Sol. – 2001. – Vol. 229. – P. 105- 116.
7. Long L. Zhao, Lausberg Stefan, Kim H., Ttannatar A., Brando Manuel, Prozorov R., Morosan E. Type I superconductivity in Y single crystals//Physical Review B. – 2012. – Vol. 85. – P. 6.
8. Shirakavia Naoki, Koiawi Sadayoshi, Uwatoko Yoshiya. Pressure effect on the superconductivity of YbS//High Pressure Conference of Japan. Program and Abstracts. – 2000. – Vol.41. – P. 211.
9. Singh S., Singh R.K., Gour A. High pressure transition and stability of CeSb, LaSb and LuSb with NaCl-type structure//International journal of modern physics. – 2010. – Vol.24, № 18. – P. 3543-3550.
10. Antonov V.N., Shpark A.P., Yarersko A.N. Electronic structure of mixed valent systems//Condensed matter physics. – 2004. – Vol. 7, № 2 (38). – P. 211- 246.
11. Glurjidge L.N., Dadiani T.O., Jabua Z.U., Plavinski T.L., Gigineishvili A.V., Sanadze V.V., Finkelshtein L.D., Efremova N.N. Intermediate valency of Yb in films//Sol. St.Phys. – 1988. – Vol. 30, № 4. – P. 1171-1175 (in Russian).
12. Jabua Z.U., Gigineishvili A.V., Iluridze G.N., Minashvili T.A., Kupreishvili I.L. Optical properties of PrSb₂ thin films of black coloring//Collection of articles of conference. (St –Peterburg, Russia). – 2011. – Vol.1. – P. 155-160 (in Russian).
13. Trapaidze I., Jabua Z., Kupreishvili I., Gigineishvili A., Iluridze G., Minashvili T., Davitadze K. The absorption spectra of PrSb₂ thin films of golden colour//76 Annual Conference of The DPG (Deutschen Physikalischen Gesellschaft) and DPG-fruhjahrstagung 2012 (Spring Meeting) of the Condensed Matter Section (SKM). Berlin. – 2012. – P. 224.
14. Abdusaliyeva M.N.. Antimonides and bismutides of rare earth elements. – Dissertation. Sverdlovsk, 1987. – 385 p. (in Russian).

СИНТЕЗ АЛМАЗА В СВЧ ПЛАЗМЕ: ОБОРУДОВАНИЕ, ПЛЕНКИ, ПРИМЕНЕНИЕ

Ю.Я. Волков, В.Е. Стрельницкий, В.А. Ушаков

Национальный Научный Центр “Харьковский Физико-технический институт”

Поступила в редакцию 23.01.2013

Выполнен краткий обзор развития работ по синтезу алмазных покрытий из плазмы газового разряда в СВЧ устройствах (метод MW CVD – microwave plasma chemical vapor deposition). Рассмотрены существующие СВЧ устройства для алмазного синтеза, а также методы компьютерного моделирования новых устройств и процессов, протекающих в них. Описаны некоторые методы гомоэпитаксиального наращивания монокристаллического алмаза на алмазных подложках. Приведены примеры получения поликристаллических и наноструктурных алмазных пленок на неалмазных подложках методом гетероэпитаксиального роста и рассмотрена зависимость особенностей структуры пленок от состава исходной газовой смеси и условий осаждения в СВЧ реакторах. Рассмотрены примеры получения высокоориентированных поликристаллических алмазных плёнок (HOD – highly oriented diamond), которые по многим свойствам близки к монокристаллу алмаза и показаны области практического применения синтезированных алмазных пленок.

Ключевые слова: алмаз, пленки, CVD синтез, монокристаллический, поликристаллический.

СИНТЕЗ АЛМАЗУ У НВЧ ПЛАЗМІ: ОБЛАДНАННЯ, ПЛІВКИ, ЗАСТОСУВАННЯ

Ю.Я. Волков, В.Є. Стрельницький, В.А. Ушаков

Виконано короткий огляд розвитку робіт з синтезу алмазних покриттів із плазми газового розряду в НВЧ пристроях (метод MW CVD – microwave plasma chemical vapor deposition). Розглянуті існуючі НВЧ пристрої для алмазного синтезу, а також методи комп'ютерного моделювання нових пристроїв і процесів, які відбуваються в них. Описані деякі методи гомоепітаксiального нарощування монокристалічного алмазу на алмазних підкладках. Також наведені приклади отримання полікристалічних і наноструктурних алмазних плівок на неалмазних підкладках методом гетероепітаксiального зростання і розглянуто залежність особливостей структури плівок від складу вихідної газової суміші та умов осадження в НВЧ реакторах. Розглянуто приклади отримання високоорієнтованих полікристалічних алмазних плівок (HOD – highly oriented diamond), які за багатьма властивостями близькі до монокристалів алмазу і показані деякі приклади практичного застосування синтезованих алмазних плівок.

Ключові слова: алмаз, плівки, CVD синтез, монокристалічний, полікристалічний.

SYNTHESIS OF DIAMOND IN MICROWAVE PLASMA: EQUIPMENT, FILMS, APPLICATION

Yu.Ya. Volkov, V.E. Strel'nitskij, V.A. Ushakov

In this paper we present a brief review of advancement in the diamond synthesis by microwave plasma chemical vapor deposition (MW CVD) methods. The most prevalent MW CVD devices for diamond synthesis are described, as well as some of the computational modeling methods of a new devices and interaction between MW fields and plasmas during deposition processes are discussed. One can find here a description of some methods of a single-crystal homoepitaxial diamond growth on the diamond substrates and several examples of a heteroepitaxial MW CVD deposition of a polycrystalline diamond films on a non-diamond substrates. We also examined a number of works dealing with a deposition of highly oriented polycrystalline diamond films (HOD) which shows characteristics close to single-crystal diamond. And in the end we gave a number of examples of the grown diamond films applications in industry and electronics.

Keywords: diamond, films, CVD synthesis, monocrystalline, polycrystalline.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время является актуальной задача получения алмазных пленок, удовлетворяющих по геометрическим и физическим па-

раметрам требованиям твердотельной микроэлектроники. Ввиду наличия у алмаза уникальных электрофизических свойств (см. табл. 1), получение монокристаллических

Таблица 1
Сравнительные характеристики алмаза и кремния существенные для применения в электронике [24]

| Свойства | Алмаз | Кремний |
|---|------------|----------------|
| Теплопроводность (W/m/K) | 2000 | 139 |
| Ширина запрещенной зоны (eV) | 5,5 | 1,1 |
| Электросопротивление (Ω cm) | $>10^{11}$ | 10^5 |
| Поле пробоя (V/cm) | 10^7 | $3 \cdot 10^5$ |
| Подвижность электронов ($\text{cm}^2/\text{V/s}$) | 1800 | 1500 |
| Подвижность дырок ($\text{cm}^2/\text{V/s}$) | 1500 | 500 |
| Скорость насыщения носителей ($\mu\text{m/ns}$) | 220 | 100 |

или подобных им по свойствам поликристаллических алмазных пленок и пластин в промышленных масштабах приведет к новому качественному уровню микроэлектроники и вычислительной техники. Однако, накопленный опыт получения поликристаллических алмазных пластин и высокая стоимость синтеза алмазных пленок в ведущих научных лабораториях пока не позволяет быстро решить эту задачу.

Сегодня существуют хорошо отработанные методики гомоэпитаксиального роста алмаза на алмазных подложках, но они обладают рядом существенных недостатков. Применяемые для синтеза монокристаллические подложки из природного или синтетического алмаза и отсутствие методов по многократному их использованию приводят к тому, что полученные монокристаллические алмазные пленки имеют слишком высокую стоимость и недостаточные размеры, а это неприемлемо для массового производства.

Сейчас наиболее прогрессивным считается способ синтеза алмаза из газовой фазы на алмазных и неалмазных подложках с применением СВЧ плазменного разряда низкого давления (MW CVD), где в качестве прекурсора используют углеродосодержащие газы или летучие органические соединения, разбавленные водородом и/или другими газами. В данном обзоре будут рассмотрены некоторые СВЧ устройства, используемые для получения алмаза, а также приведены некоторые примеры применения алмазных пленок, описанные в литературе.

СВЧ УСТРОЙСТВА ДЛЯ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗА CVD МЕТОДОМ

Несмотря на относительную сложность СВЧ устройств, преимущества данного способа получения алмазных пленок очевидны – это

отсутствие в разряде электродов, которые могут загрязнять исходные газы и осаждаемый материал, высокая стабильность разряда, отсутствие необходимости дополнительного подогрева подложки, простота регулирования температуры подложки путём простого перемещения её в разряде либо изменением СВЧ мощности, относительно высокие скорости осаждения, достигающие десятков микрон в час, высокое качество получаемого материала и возможность получения плёнок различной структуры – от нано- и микро- до монокристаллической. Поэтому, уже в начале 1980-х в литературе начали появляться сообщения об использовании СВЧ энергии для возбуждения разряда в газовых смесях и получении алмазных покрытий. Например, группа исследователей из НИИ Неорганических материалов, Япония [1, 2] создали установку (рис. 1), на которой показали, что рост алмазов возможен на неалмазных подложках в системе с непрерывным протоком исходной газовой смеси возбуждаемой СВЧ разрядом в районе подложки. В качестве материала для подложек использовались кремний, молибден, кварцевое стекло. Используемая ими исходная газовая смесь, считающаяся на сегодняшний день классической, состояла из водорода с добавками 1 ÷ 3% метана. Давление 8 ÷ 60 Торр, СВЧ мощность 300 ÷ 700 Вт при частоте магнетрона 2.45 ГГц и температуре подложки 800 – 1000 °С. Авторам данной работы не удалось получить сплошное покрытие; были получены отдельные, усеченные подложкой кристаллы со скоростью роста около 3 мкм/час. При этом впервые была обнаружена зависимость огранки кристаллов от процентного содержания метана и температуры подложки.

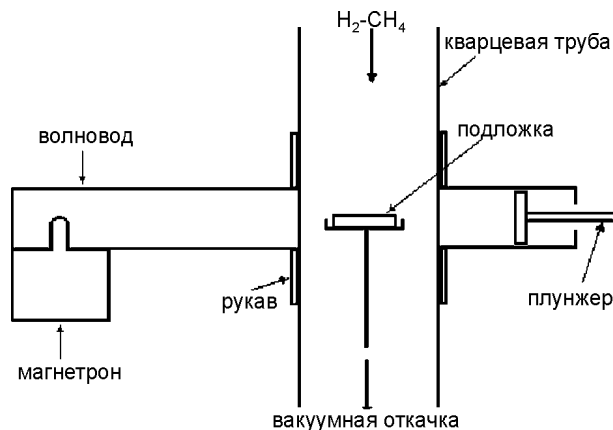


Рис. 1. Схема установки [1, 2].

СВЧ устройства для осаждения алмазных пленок из смеси газов получили дальнейшее развитие и большинство из них имеют стандартную на сегодняшний день компоновку, состоящую обычно из СВЧ генератора (как правило, магнетрон), прямоугольного волновода, резонаторной камеры с устройством связи в виде штыря-антенны либо окна [3, 4], через которые в резонатор поступает СВЧ энергия, системы настройки резонатора на определенную СВЧ моду в виде поршня или плунжера, “реакционной” камеры с подложкодержателем, расположенной внутри резонатора, системы подачи газовой смеси в камеру осаждения, системы откачки, охлаждения и т.д.

На рис. 2 показана установка, использованная учеными из Мичиганского университета, США [5], для проверки программы численного компьютерного моделирования СВЧ резонатора плазменного реактора. Эта установка имеет все элементы, упомянутые выше.

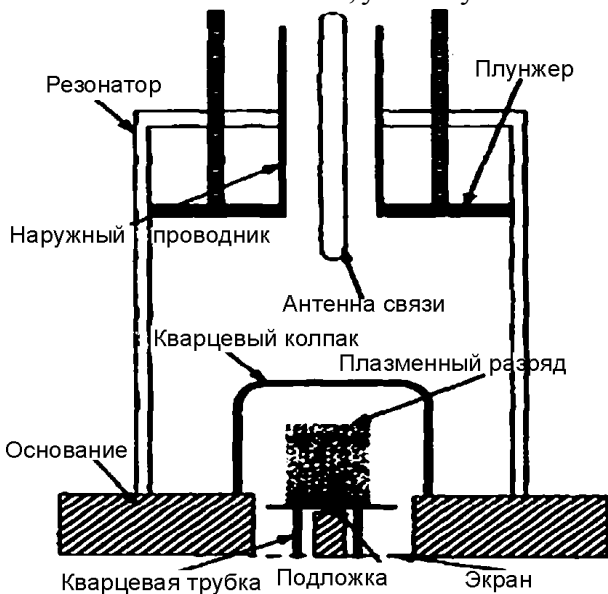


Рис. 2. Схема установки [5].

Резонатор имеет цилиндрическую форму с внутренним диаметром 7 дюймов (17.78 см), в который с помощью коаксиальной антенны вводится СВЧ мощность. Резонансная мода определяется геометрией цилиндрического резонатора, который настраивается скользящим плунжером. Резонатор был настроен на TM_{013} моду с частотой 2.45 ГГц. Коаксиальная вводная антенна и подвижный плунжер настраивались на максимум поглощения мощности плазменной нагрузкой, что определялось минимумом отраженной мощности.

СВЧ разряд возбуждался и поддерживался внутри кварцевого колпака. Объем и температура разряда зависели от вводимой мощности и давления. Подложка и подложкодержатель располагались на вершине кварцевой трубки, которая использовалась для регулировки высоты подложки. На дне резонатора располагался металлический экран для предотвращения распространения СВЧ энергии за пределы резонатора.

Н. Yamada с сотрудниками из Центра Исследования Алмаза института AIST [6], для своих исследований использовали серийную установку AX-5250 5 kW-MPCVD, изготовленную фирмой Seki Technotron Corp., схема которой приведена на рис. 3. Прямоугольный волновод соединен с цилиндрической камерой. В сечении волновода возбуждается TE_{01} мода с частотой 2.45 ГГц. Антенна, расположенная в месте соединения волновода и цилиндрической камеры, трансформирует TE_{01} моду в TM моду в резонаторе. Внутренний диаметр цилиндра – 14 см. В середину цилиндра вставлено кварцевое окно, которое отделяет вакуумную зону (нижняя часть) от зоны атмосферы (верхняя часть). Расстояние между кварцевой пластиной и верхней поверхностью реактивного проводника составляет 12 см. Как мы видим, здесь уже использован не кварцевый колпак, как в [5], а герметичное кварцевое окно, что позволяет использовать всю нижнюю часть резонатора как реакторную камеру. Эта компоновка имеет как свои преимущества, так и недостатки. Преимуществом является то, что размеры подложкодержателя здесь ограничены только стенками резонатора, который сам по себе имеет довольно значительные размеры. Плазменный шар, находящийся обычно непосредственно над подложкой, находится достаточно далеко от стенок резонатора и кварцевого окна, что предотвращает их загрязнение продуктами распада углеродосодержащих газов. Основным недостатком данной схемы – это “перепрыгивание” плазменного разряда на кварцевое окно при увеличении СВЧ мощности выше некоторой пороговой или уменьшении давления, что приводит к разогреву и разрушению окна.

Одной из общих характеристик обычного MWPCVD реактора является то, что в них ис-

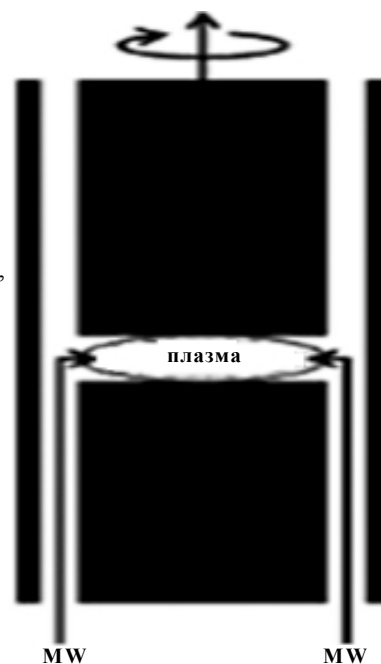


Рис. 3. Сечение MWP CVD устройства, использованного в работе [6], соответствующего установке AX-5250, производимой Seki Technotron Corp.

пользуется объёмно-резонаторный метод передачи СВЧ энергии в область над подложкой. Это ограничивает форму плазменного образования сферой или полусферой. В этом случае наблюдаются большие потери энергии разряда в области далёкой от подложки. Для поддержания высокой плотности энергии на большой площади предпочтительна плоская форма плазменного облака. Поэтому Н. Yamada с сотрудниками [7] предложили концептуальное решение, которое может реализовать плоскую форму плазмы. На рис. 4 представлено такое концептуальное решение, которое характеризуется двумя отличительными чертами: первая – это использование метода коаксиальной передачи и вторая – ограничение вертикального распространения плазмы. Цилиндрический внутренний проводник разъединён в определённом месте, образуя небольшую щель между верхней и нижней секцией внутреннего проводника. ВЧ энергия подаётся по верхнему или нижнему проводнику и, попадая в зазор, возбуждает там плазменный разряд. В этот зазор и помещается подложка.

Преимущества данной конфигурации таковы: в область над подложкой можно передавать волну любой частоты, в то время как в обычном объёмном резонаторе его размеры должны соответствовать длине волны. Вследствие того, что толщина плазмы ограничена стенками, её форма остаётся плоской даже в случае увеличения подаваемой мощ-

Рис. 4. Концепция, предложенная в работе [7].



ности и плазменный разряд загорается даже в случае низкой частоты.

Реализация этой концепции в виде действующей установки показана на рис. 5. Конструкция разработана для 11 (25,4 мм) диаметра подложки. Проводники А и В соответствуют внутренним проводникам на рис. 4. СВЧ волна с частотой 2.45 ГГц подается через нижний зазор по боковой стенке проводника В. Расстояние между нижней поверхностью проводника А и верхней поверхностью подложки составляет около 10 мм. Граница плазмы была эллипсоидальная с соотношением диаметр-высота около 4. Исходная газовая смесь подавалась через центр верхушки антенны и откачивалась сбоку основания (не показано). Температура подложки измерялась через это же отверстие двулучевым пирометром, который располагался над проводником А. Медные проводники А и В внутри охлаждались проточной водой. Температура проводника А измерялась термопарой впрессованной в проводник и составляла 60 °С. Подаваемая СВЧ мощность составляла 4.5 кВт, частота 2.45 ГГц, давление 150 Торр. Газовая смесь имела состав: 89% – водород, 10.7% – метан, 0.3% – азот, температура подложки 1100 °С. Была достигнута средняя скорость осаждения более 55 мкм/час на диаметре подложки один дюйм. Скорость на краю подложки составила около 70 мкм/час и была выше,

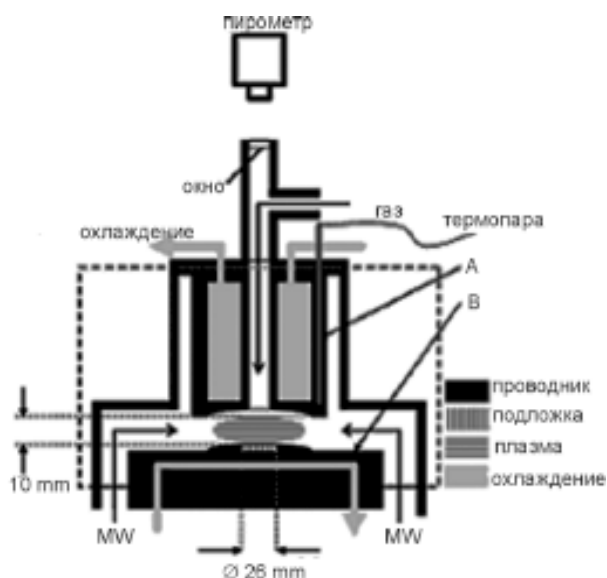


Рис. 5. Устройство, изготовленное на базе концепции работы [7].

чем в центре. Вероятность загрязнения синтезируемого материала очень мала из-за низких (менее 60 °С) температур проводников. После процесса осаждения заметных следов эрозии меди не обнаружено, так же как и осаждения углеродных материалов на нижней поверхности проводника А, обращенной к подложке.

Ещё один способ получения плазмы высокой плотности в форме тонкого однородного диска для синтеза алмазов предложен группой исследователей из Университета Kochi, Япония [8]. Они использовали гибридный разряд (MWP CVD и DC), являющийся сочетанием СВЧ разряда и разряда постоянного тока (рис. 6). Как утверждают авторы, при применении MWP CVD и DC разряда на поверхности подложки вместо обыкновенного плазменного шара (рис. 6а) образовывался тонкий плазменный диск, толщиной 1 мм и диаметром 16 мм (рис. 6б).

Как уже упоминалось выше, цилиндрический резонатор имеет существенный недостаток – это нестабильность положения плазменного шара при увеличении СВЧ мощности или уменьшении давления. При этом разряд может “привязываться” к кварцевому окну или колпаку и выводить их из строя. Для того чтобы исключить это явление, группа исследователей из Института Фраунгофера совместно с сотрудниками из компании AIXTRON

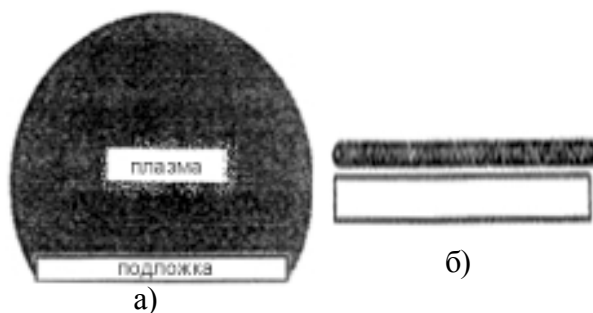


Рис. 6. а) – плазменный шар, б) – плазменный диск [8].

AG, Германия [9, 10] разработали установку по получению алмазных плёнок с резонатором новой не цилиндрической формы (рис. 7). Для разработки геометрии реактора с улучшенной производительностью и стабильностью были просчитаны несколько конфигураций с использованием инструментов моделирования. Одна геометрия оказалась многообещающей – это эллипсоидальный СВЧ плазменный реактор. Концепция взята из эллипсоидальных зеркальных печей, используемых для выращивания кристаллов.

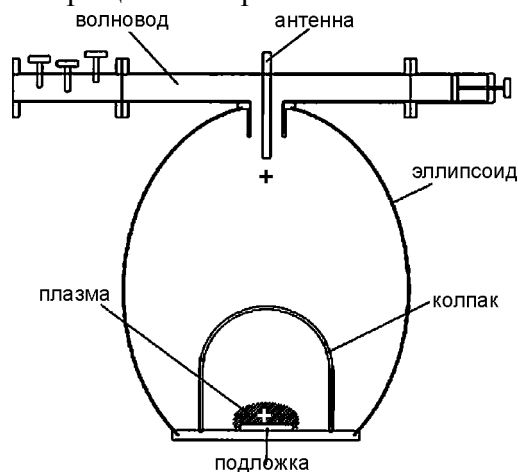


Рис. 7. Эллипсоидальный MWP CVD реактор [9, 10].

Преимущество этого устройства состоит в том, что эллипсоид имеет две точки фокуса. Если установить источник света в одном фокусе, то излучение соберётся в противоположном. Численное компьютерное моделирование показало, что СВЧ поля также имеют два явных максимума в точках фокусов в эллипсоидальном резонаторе. СВЧ подаётся в эллипсоидальный резонатор из прямоугольного волновода посредством антенны. Вакуумная камера, состоящая из колпака и подложкодержателя, включает в себя нижнюю фокальную точку. Размеры и положение подложкодержателя и антенны выбирались очень тща-

тельно, поскольку эти детали реактора возмущают распределение поля идеального эллипсоида.

Первая версия такого реактора работала на частоте 2.45 ГГц с максимальной СВЧ мощностью 6 кВт при давлении 14 кПа (105 Торр). Позиция плазменного облака не зависела от давления и СВЧ мощности. В 2.45 ГГц эллипсоидальном реакторе возможно осаждение алмаза на подложках диаметром 5 и 7.5 см. С целью увеличения площади осаждения была реализована вторая версия реактора, работающего на частоте 915 МГц, путём пропорционального увеличения всех размеров в 2.7 раза, т.е. отношению двух частот. Для сохранения плотности мощности на подложках увеличенной площади, система была оборудована 60 кВт СВЧ генератором. В 915 МГц реакторе возможно одновременное осаждение на несколько подложек, например, на семь подложек диаметром 5 см или одну диаметром до 15 см. Скорость осаждения зависит от условий и составляет $1 \div 15$ мкм/час.

КОМПЬЮТЕРНОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ СВЧ ПЛАЗМЕННЫХ УСТРОЙСТВ И ИМИТАЦИЯ ПРОЦЕССОВ В НИХ

Быстрое развитие вычислительной техники и программного обеспечения за последние два десятилетия подняло работы по проектированию СВЧ устройств на новый качественный уровень. Сейчас большинство исследователей в своей работе по проектированию новых устройств отказались от дорогостоящего экспериментального метода “проб и ошибок” и используют современную вычислительную технику с готовым программным обеспечением или разрабатывают специальные программы под свои конкретные задачи, привлекая к работе математиков и программистов. Мощные компьютеры с помощью современных программ способны быстро обрабатывать гигантские массивы данных, что позволяет вводить в модель проектируемого или исследуемого СВЧ реактора не только его основные размеры и форму, но и учитывать влияние мелких деталей, помещённых в резонатор, например, подложек, зондов, кварцевых окон и колпаков, магнитов и т.д. Современные программы позволяют имитировать

основные процессы, происходящие в реакторной камере во время её работы, например, положение, размер и форму плазменного облака в зависимости от подаваемой мощности, давления в камере, частоты генератора, формы подложкодержателя. Всё это сильно удешевляет и ускоряет процесс создания новой техники для синтеза алмазных плёнок MW CVD методом.

Рассмотрим несколько работ, посвящённых этой теме.

В середине 1990-х группа исследователей из Мичиганского Университета [5] разработала математический аппарат и программу для разработки численной модели резонаторного СВЧ плазменного реактора, показанного на рис. 2, который использовался для получения тонких алмазных плёнок. Для вычисления электромагнитных полей и их взаимодействия с плазмой внутри реактора использовался метод конечной разности временного интервала (FDTD) и модель плазмы как жидкости при решении уравнений Максвелла. Численная модель, представленная в этой работе, позволила вычислить профиль поглощения мощности в СВЧ разрядах и взаимодействие между СВЧ полями и плазменным облаком, что дало возможность проанализировать конструкцию реактора с целью её улучшения.

Очень показательна, в этом отношении, деятельность группы из Института Фраунгофера, Германия. Двигаясь последовательно от разработки простейшей модели MW CVD реактора с цилиндрическим резонатором [11], они за несколько лет разработали математический аппарат и программу, позволяющую рассчитать резонаторы любой формы и сложности, что привело их к успешной идее эллипсоидального реактора (рис. 7), описанного в предыдущем разделе [9, 10]. Некоторые итоги их моделирования показаны на рис. 8 и 9.

Дальнейшее развитие моделирования можно увидеть в работе, выполненной группой учёных из университета г. Ульма, Германия [12], которые использовали программы, отображающие уже 3D графику процессов в резонаторах.

В этой работе аналитический метод моделирования электромагнитных полей (ЕМ) для СВЧ плазменных реакторов, основанный на

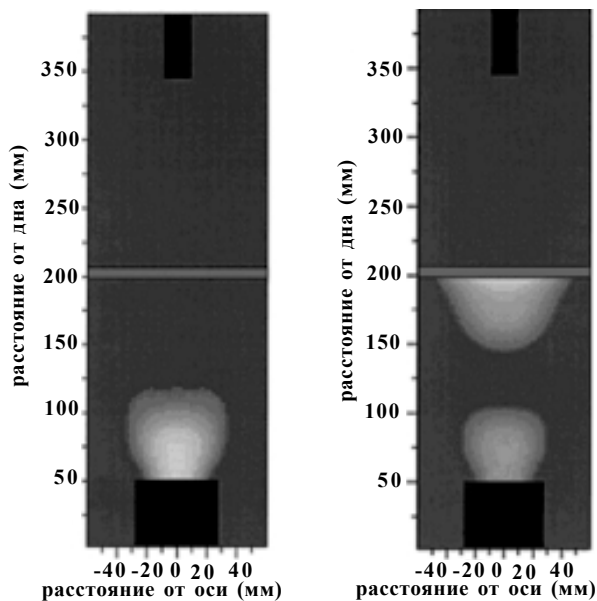


Рис. 8. Модель распределения плотности плазмы в цилиндрическом TM_{01} резонаторе при 2,5 кВт СВЧ (слева) и 5 кВт (справа). На правом рис. виден разряд на кварцевом окне [9, 10].

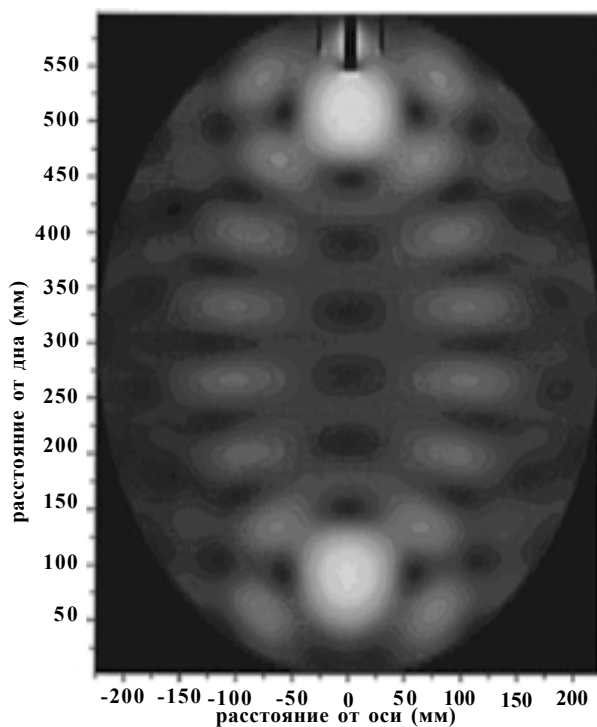


Рис. 9. Распределение электромагнитного поля в эллипсоидальном резонаторе в отсутствие плазменной нагрузки [9, 10].

реверсивной инженерии, был применен к СВЧ плазменному реактору фирмы Roth&Rau, который представлял собой цилиндрическую камеру 250 мм диаметром, расположенную в большей камере (рис. 10). Этот реактор имел СВЧ генератор частотой 2.45 ГГц и мощностью 6 кВт. Связь осуществлялась через кварцевое окно с помощью конуса, располо-



Рис. 10. Эквивалентная модель реактора Roth&Rau [12].

женного над камерой. Нижняя часть камеры заканчивалась подвижной пластиной – подложкодержателем. ЭМ моделирование устройства, в целом, позволило определить внутреннее распределение электрического поля и, в большей степени, воспроизвести поведение устройства как функцию геометрии резонаторной камеры (место поджига разряда и появление плазменных неустойчивостей). Также удалось выделить присутствие паразитных резонансных мод на частотах, близких к частоте генератора (рис. 11). Изменение конструкции СВЧ устройства связи – связывающий конус был заменен круглым волно-

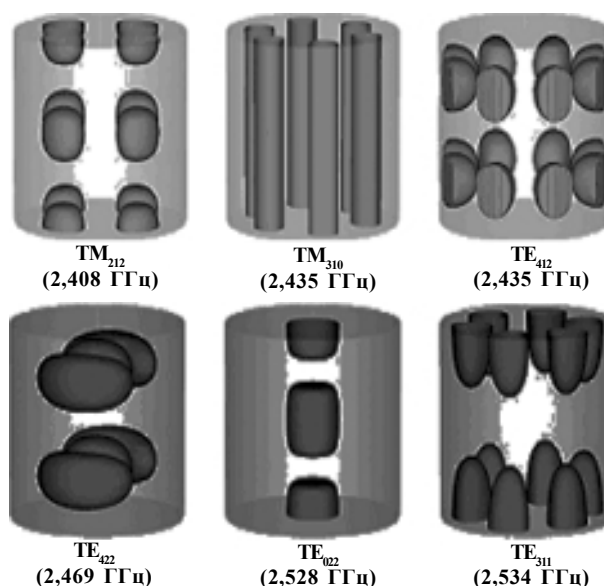


Рис. 11. Изображение структуры электрического поля (3D изо-объемы) различных резонансных мод для цилиндрического резонатора вблизи 2.45 ГГц [12].

водом, возбуждаемым через коаксиальный ввод – это привело объемную топологию СВЧ поля в соответствие с геометрией резонатора (т.е. максимум электрического поля удалось разместить вблизи подложкодержателя (зона осаждения), а минимум вблизи кварцевого окна во избежание появления там плазменного разряда), что способствовало правильному возбуждению резонансной моды (рис. 12). Проведенная оптимизация конструкции устройства связи, основанная на моделировании, позволила увеличить скорость осаждения на порядок по сравнению с предыдущим значением в старом реакторе.

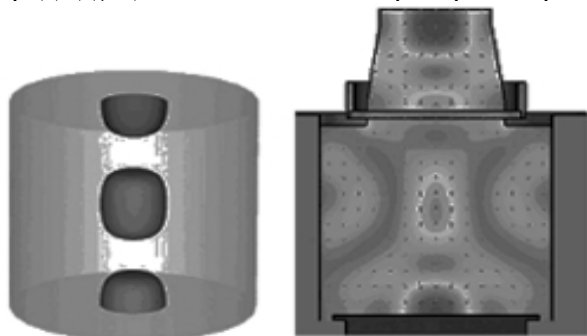


Рис. 12. Структура электрического поля в резонаторе при 2.46 ГГц для TM_{022} моды [12].

Группа японских исследователей из Центра Исследования Алмаза института AIST, упоминавшаяся в предыдущем разделе [6, 7], выполнила численную имитацию СВЧ плазмы для алмазного синтеза, в которой учтена форма и размеры алмазной затравки (подложки). Было показано, что локальное распределение плазмы зависит от формы подложки, в то время как вдали от подложки распределение остаётся неизменным [13]. В дальнейшем на этой модели ими были изучены не только общие распределения физических величин, но также и локальные распределения в непосредственной близости от подложки [14]. На основе данных исследований сделаны выводы, что локальные распределения плотности мощности, температуры поверхности подложки и газового потока вблизи подложки (рис. 13) сильно влияют на форму поверхности осаждаемой алмазной пленки, которую можно контролировать путём использования специальных подложкодержателей [15].

Для моделирования формирования поликристаллической алмазной пленки с преиму-

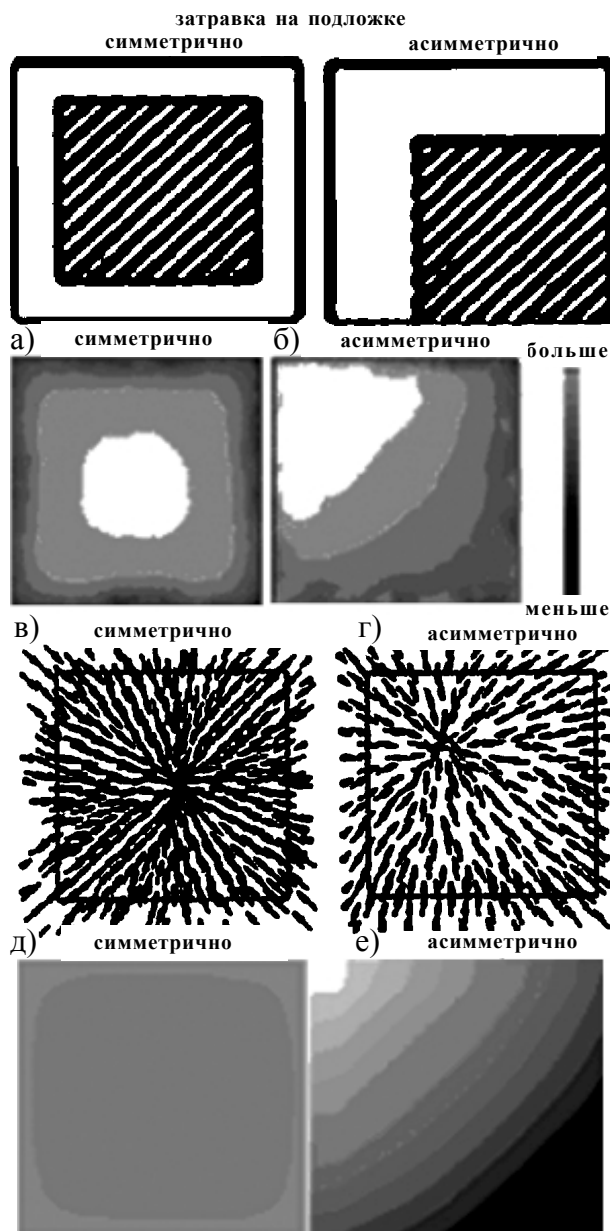


Рис. 13. (а) и (б) – контуры плотности СВЧ мощности над подложкой; (в) и (г) – схема газовых потоков на подложке; (д) и (е) – контуры температуры [14, 15].

ущественной ориентацией поверхности (100) Манкелевич с сотрудниками [16] разработали программу, использующую упрощённый метод Монте-Карло. Модель учитывает адсорбцию, травление/осаждение, построение решётки и поверхностную миграцию атомов углерода и С-Н групп вдоль и поперёк димерных рядов [17]. Величины вероятности реакций взяты из экспериментальных и теоретических литературных данных для стандартных CVD условий алмазного осаждения. Было проведено моделирование эволюции роста различных граней кристаллов алмаза на основе предположения, что мигрирующие

атомы углерода и C-H группы, которые сталкиваются с поверхностными дефектами, встраиваются в растущую поверхность, повторяя структуру нижележащего слоя, либо поверхностного дефекта. При увеличении вероятности образования поверхностных дефектов, количество зёрен увеличивается, в то время как их средний размер уменьшается. Это моделирует морфологию плёнки, которая меняется от алмазной монокристаллической до микро-, нано-, и наконец, ультрананокристаллической (рис. 14).

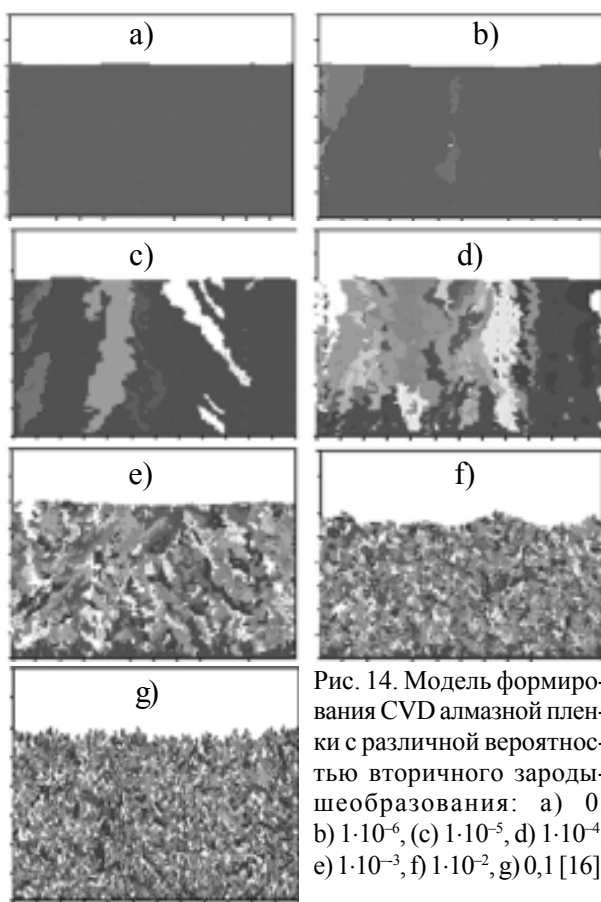


Рис. 14. Модель формирования CVD алмазной плёнки с различной вероятностью вторичного зародышеобразования: а) 0, б) $1 \cdot 10^{-6}$, (с) $1 \cdot 10^{-5}$, d) $1 \cdot 10^{-4}$, е) $1 \cdot 10^{-3}$, f) $1 \cdot 10^{-2}$, g) 0,1 [16].

Если отключить такие дефекты, которые могут действовать как точки вторичного зарождения, и использовать только случайно засеянные кристаллы, то плёнка растёт в виде столбчатой структуры, подобно той, что наблюдается в гетероэпитаксиальном микрокристаллическом алмазе (рис. 15).

ПОЛУЧЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЁНОК

Первый удачный эксперимент по синтезу алмаза из газовой фазы был проведен Эверсом в 1958 г. В этом методе углеродосодержащий газ пропускался через затравочные

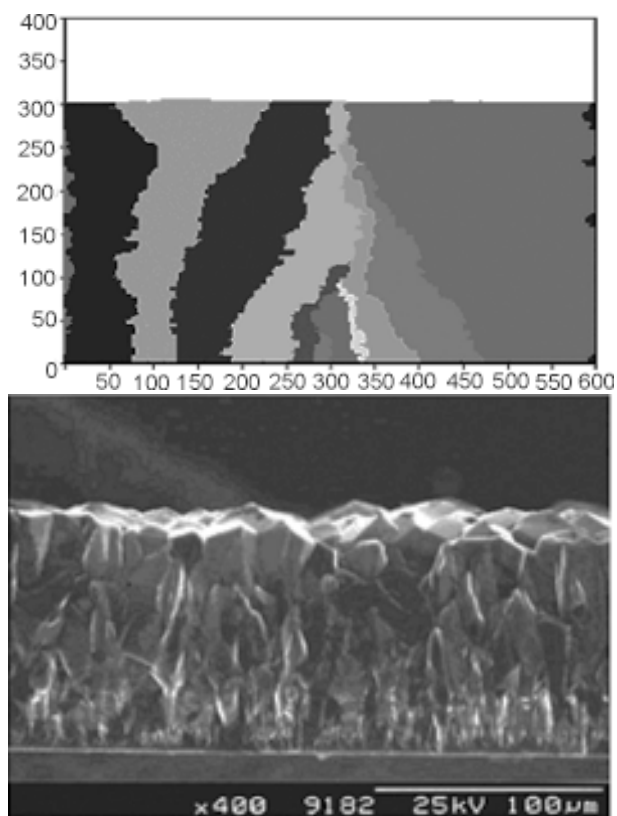
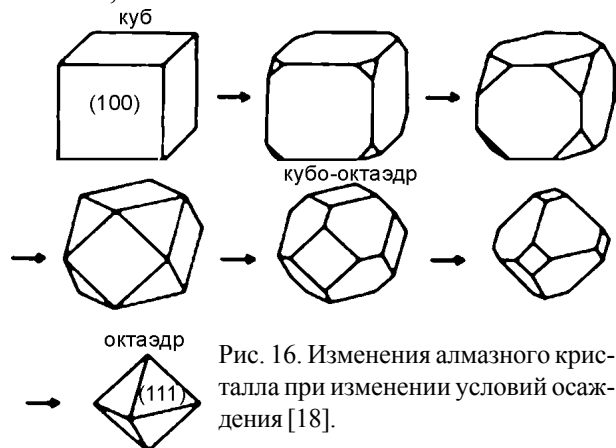


Рис. 15. Модель столбчатого поликристаллического роста на 10 случайных кристаллах засева на неалмазной (100) подложке (слева); SEM фотография сечения микрокристаллической CVD алмазной плёнки выращенной на (100) Si, показывающая столбчатую структуру (справа) [16].

кристаллы (алмазный порошок) при температуре около $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении в несколько Торр. На затравочных кристаллах образовывался алмаз до тех пор, пока рост не останавливался осаждением слоя чёрного углерода (графита и *a*-C) который затем стравливался путём нагрева затравочных кристаллов в водороде при температуре около $1000\text{ }^\circ\text{C}$ и давлении 50 атм. Для продолжения осаждения алмаза этот процесс повторялся.

Первые сообщения по непрерывному (нециклическому) осаждению поликристаллических покрытий MW CVD методом появились ещё в начале 1980-х от группы Setaka с сотрудниками. Они получили рост отдельных алмазных кристаллов на не алмазных подложках из метан-водородных газовых смесей [1, 2]. Различные методы анализа показали, что свойства CVD алмаза очень близки к беспримесному, типа II-a монокристаллическому алмазу. Это открытие стимулировало широкие исследования в области CVD синтеза алмазов по всему миру, целью которых было

получение алмаза для абразивных покрытий, теплоотводов и высокопроизводительных электронных устройств. Многочисленные последующие исследования в этой области обнаружили ведущую роль метилового радикала CH_3 - и атомарного водорода для алмазного синтеза MW CVD методом, а также влияние температуры подложки и концентрации углеродосодержащего газа на морфологию растущего покрытия. Например, по мере увеличения температуры подложки, характер кристаллизации менялся от правильного октаэдра до куба через переходные кубо-октаэдр, как показано на рис. 16 [18]. Также выяснилось, что плотность зародышеобразования алмаза на карбидообразующих материалах, таких как Si, Mo, W была на ~ 2 порядка выше, чем на не карбидообразующих подложках, таких как Cu или Au.



Механизм формирования алмазов не выяснен до конца, но Setaka предложил концептуальную диаграмму образования алмазов (рис. 17) [18, 19] для СВЧ метода. Здесь метан и водород диссоциируют в плазме образуя химически активные фрагменты, ионы и радикалы, так же как и атомарный водород. Углеродородные частицы случайным образом диффундируют и оседают на подложке. В начальной стадии синтеза, когда подложка не покрыта алмазами, на её поверхности, вследствие многочисленных химических реакций, вызванных водородом, образуются углеродные кластеры. Большинство кластеров имеют термодинамически стабильную графитную и аморфную структуру, но одновременно, благодаря термодинамическим флуктуациям, также образуются метастабильные алмазные структуры. Поскольку скорость травления гра-

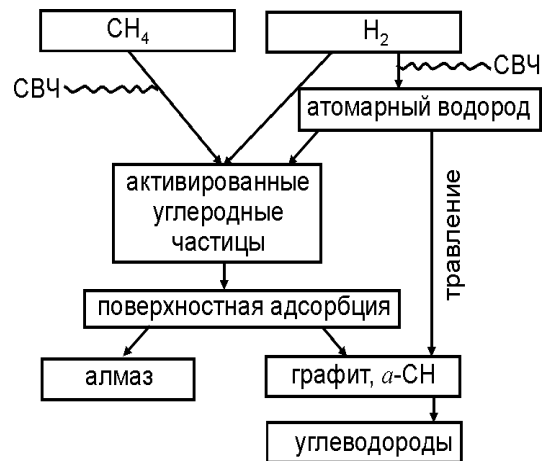


Рис. 17. Механизм формирования MWP CVD алмаза, предложенный N. Setaka [19].

фита атомарным водородом в десятки раз больше, чем алмаза, то графитные кластеры быстро стравливаются с поверхности подложки и, в результате, остаются только алмазные кластеры, которые продолжают рост. Более того, атомарный водород взаимодействует с ненасыщенными sp^1 и sp^2 связями между углеродными атомами в кластерах, преобразует их в тетраэдрические sp^3 связи. Поэтому атомарный водород способствует формированию алмазных кластеров только с sp^3 связями, подавляя все другие формы кластеров, имеющих ненасыщенные связи [18, 19].

На сегодняшний день благодаря теоретическим исследованиям [16, 17, 20] и большому количеству экспериментальных работ в области CVD алмазного синтеза ученые научились управлять кристаллической структурой получаемых плёнок от поликристаллической (PCD), микрокристаллической (MCD) и нанокристаллической (NCD) вплоть до ультрананокристаллической (UNCD), путём изменения условий осаждения и состава газов. Типичные условия осаждения включают в себя использование газовой смеси, содержащей небольшое количество углеводородов (т.е. несколько процентов углеводородов в водороде), вводимые мощности $P \sim 1 \div 2$ кВт, давления порядка $p \sim 100 \div 200$ Торр. Добавка в исходную газовую смесь небольшого количества азота, как уже говорилось, в несколько раз увеличивает скорость осаждения без ущерба кристаллической структуре. В смесях, богатых аргоном, например – $\text{CH}_4/\text{H}_2/\text{Ar} - 1\%/2\%/97\%$, размер зерна уменьшается и до-

стигает размеров порядка нанометров [21, 22]. Такие нанокристаллические (NCD) и ультрананокристаллические (UNCD) алмазные плёнки гораздо более гладкие, чем микрокристаллические. Типичное поликристаллическое покрытие показано на рис. 15, нанокристаллическое – на рис. 18 [16].

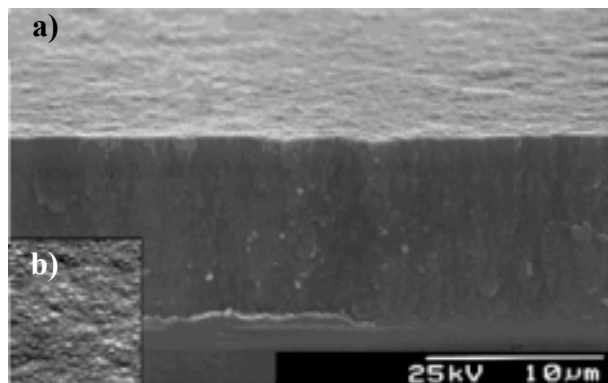


Рис. 18. SEM изображение нанокристаллической алмазной пленки на Si(100) подложке. а) – сечение, б) – поверхность [16].

Для увеличения площади получаемых алмазных плёнок используют частоту не 2.45 ГГц, а 915 МГц, что позволяет увеличить диаметр подложки до 15 см [10, 22] и получать свободные толстые поликристаллические алмазные пластины (рис. 19).

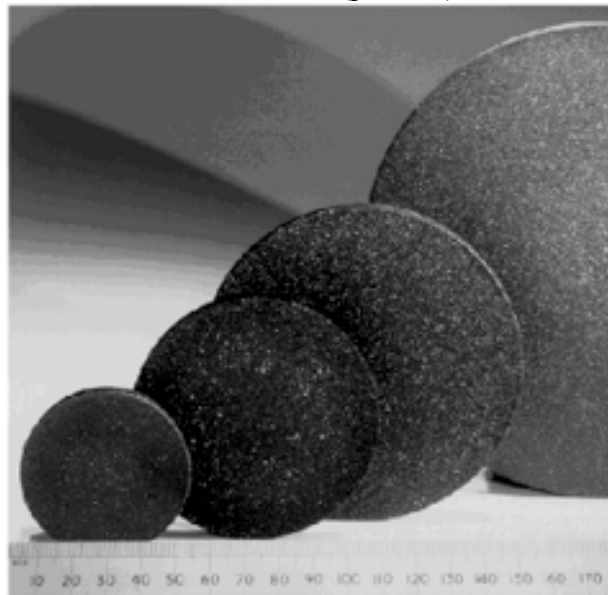


Рис. 19. Необработанные алмазные диски 5; 7.5; 10 и 15 см.

Как уже упоминалось выше, для наилучшей работы электронных устройств требуется монокристалл алмаза, однако стоимость крупных кристаллов алмаза непомерно высока. Экономической альтернативой монокристаллам может быть поликристаллическая

CVD алмазная плёнка. К сожалению, границы случайно ориентированных зёрен в поликристаллических алмазных плёнках действуют как транспортные барьеры и пути утечек, что значительно снижает теплопроводность. Всё это делает электронные приборы на поликристаллических плёнках хуже качеством, чем изготовленные на монокристаллическом материале. Однако разработаны методы получения высокоориентированных алмазных плёнок (high oriented diamond – HOD), которые демонстрируют свойства, близкие к монокристаллическим в боковом направлении роста. Такие плёнки можно вырастить на монокристаллической Si подложке, применив BEN (bias enhanced nucleation – зарождение с подачей постоянного электрического смещения) процесс в фазе зародышеобразования. При этом на подложке получают до 50% одинаково ориентированных зародышей с ориентацией плоскости (100) параллельно подложке и плотностью до 10^{10} см^{-2} , которые в процессе синтеза, срастаясь подавляют кристаллы, растущие под иными углами. В результате, получается плёнка большой площади с гладкой ростовой поверхностью из сросшихся одинаково ориентированных кристаллов со свойствами, близкими к свойствам монокристалла (рис. 20) [3, 23, 24]. Еще одной альтернативой монокристаллическому алмазу могут служить так называемые спонтанно сросшиеся алмазные пленки (spontaneously coalesced diamond films), которые можно вырастить методом CVD на доменах Pt фольги, монокристаллах Pt (111) и монокристаллических Pt (111) плёнках, выращенных на ти-

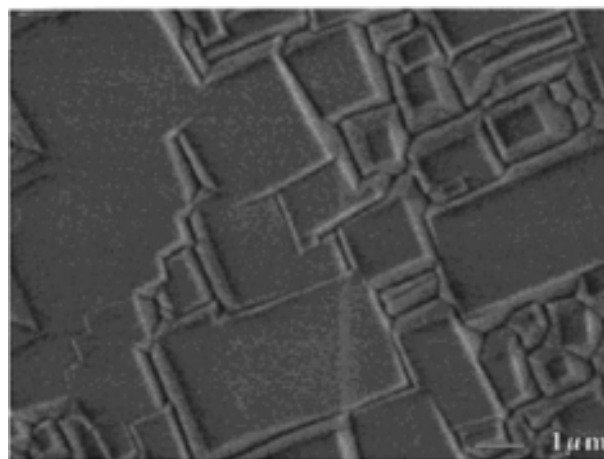


Рис. 20. Поверхностная морфология HOD пленки полученной с применением BEN технологии [24].

танате стронция (111) [23]. Эти пленки благодаря их структуре легко легируются бором, а их поверхность содержит только $10^8/\text{см}^2$ винтовых дислокаций, что, по мнению авторов, уже пригодно для применения в электронике.

ПОЛУЧЕНИЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО АЛМАЗА

Как уже упоминалось выше, электронные устройства, изготовленные на алмазных подложках, обладают уникальными свойствами. Поэтому производство свободных монокристаллических алмазных пленок и пластин приемлемых размеров наиболее прогрессивным MWP CVD методом является сейчас наиболее актуальной задачей для исследователей. На сегодняшний день монокристаллические пленки, пластины и монокристаллы алмаза этим методом удалось получить **исключительно** на монокристаллических алмазных подложках из природного или синтетического алмаза, на которых возможен гомоэпитаксиальный рост. Сообщения о синтезе монокристаллической пленки или пластины на не алмазной подложке авторам данного обзора неизвестны. Поскольку алмазы как природные, так и синтетические имеют высокую стоимость и, как правило, небольшие размеры, то размер подложек для алмазного синтеза ограничивается характерными размерами 3×3, 5×5, максимум 10×10 мм.

Из множества работ разных авторов, посвященных этой теме, можно выделить общие цели и общие проблемы. Одной из основных целей большинства таких работ является получение монокристаллической алмазной пленки или пластины максимально возможных размеров с наименьшим количеством дефектов и с наибольшей возможной скоростью осаждения без снижения качества.

Как отмечено, многими исследователями, гомоэпитаксиальный рост алмаза на алмазных подложках идет, в основном, ступенчато и в направлении перпендикулярном поверхности подложки. При этом по периметру на кромке синтезируемой пленки наблюдается хаотический поликристаллический рост кристаллов во всех направлениях. Для получения из такой пленки или пластины изделия, пригодного для дальнейшего применения в ка-

честве подложки для электроники, образец отделяют от подложки различными способами. Поликристаллическую периферийную часть полученного образца обрезают и, таким образом, получают пластину площадью, не превышающей площади исходной алмазной затравки. В работе [23] для увеличения площади синтезируемой монокристаллической пластины предлагается сложить несколько подогнанных к друг другу монокристаллических подложек, например 4×4 шт, и осаждать на них алмазное покрытие до зарастания зазоров. Авторами [25] для увеличения площади образца предлагается после обрезки его по периметру и шлифовки повернуть образец на 90° и доращивать в реакторе каждую из сторон. Такая идея заслуживает внимания, но насколько такой способ приемлем для массового производства – неизвестно.

Одна из проблем, которая до сих пор не решена радикально – это отделение алмазного покрытия от алмазной подложки с наименьшими потерями для обоих. Обычно это делают с помощью механической прецизионной резки алмазным диском или более прогрессивным методом – лазерной резкой [26]. Интересный способ был предложен в работе [27]. Алмазная подложка перед установкой в MW CVD реактор подвергалась ионной имплантации ионным пучком O^+ с энергией 3.7 МэВ, который проходил без взаимодействия с верхними слоями подложки и разрушал более нижние слои на расстоянии более 1 мкм от поверхности алмаза, оставляя исходную поверхность образца практически нетронутой. После этого проводилось гомоэпитаксиальное алмазное осаждение с последующим отжигом при 600 °С в кислороде при 1 атм в течение 5 ÷ 6 часов для отделения пленки от подложки. После полировки эту подложку можно использовать многократно.

При гомоэпитаксиальном алмазном осаждении многие исследователи [26, 28, 29, 30, 31] столкнулись с проблемой роста “бугорков” на поверхности осаждаемой пленки (рис. 21).

Бугорки представляют собой пирамидальные выступы, имеющие угол наклона граней в несколько градусов, которые образуются на шлифованных параллельно кристаллическим плоскостям подложках. На их вершинах на-

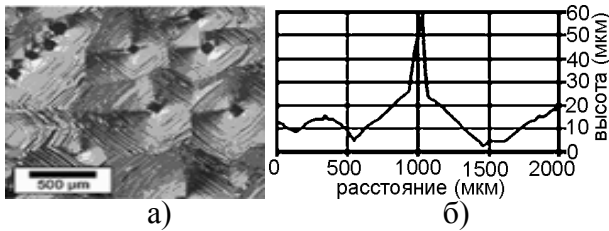


Рис. 21. а) – Поверхность 100 мкм покрытия на (001) ориентированной Ib подложке. б) – профиль поверхности [28].

ходятся не эпитаксиальные кристаллиты. Авторы [28] предположили, что не эпитаксиальные частицы могут образовываться в местах подложки с пониженным энергетическим барьером, например, дефекты поверхности и выходы дислокаций. Скорости роста этих не эпитаксиальных частиц выше, чем скорость вертикального роста основного гомоэпитаксиального материала. Поэтому они работают как непрерывный источник новых плоскостей, которые, расширяясь, образуют наблюдаемый угол наклона пирамидок. Для борьбы с этим явлением используют различные методы.

С целью подавления роста бугорков в работе [28] предварительно шлифовали верхнюю поверхность алмазной подложки с углом $3 \div 8^\circ$ относительно [100]. В результате после осаждения получалась атомарно-гладкая ростовая поверхность. Такую же гладкую поверхность роста получали в работе [32] в экспериментах по осаждению покрытий на кристаллы алмаза, шлифованные под различными ($2^\circ \div 5^\circ$) углами к $\langle 110 \rangle$ и $\langle 100 \rangle$ кристаллографическим направлениям.

Другой способ подавления бугоркового роста был предложен Т. Тегэји с сотрудниками [29, 30]. Харрис и Гудвин [33], а позднее Тамура и др. [34] предложили теорию желобкового механизма, который объясняет формирование атомарно гладкой алмазной поверхности через предпочтительный рост на ступенчатых участках. Механизм роста по этой теории объясняется ими, во-первых, большим числом свободных связей на кромках ступеней по сравнению с плоскостью террас из-за быстрой водородной десорбции и, во-вторых, лёгким объединением абсорбированных углеродных частиц в алмазный кристалл на кромках ступеней, а не на террасах из-за большой силы отталкивания между частица-

ми и ближайшим водородом. Учитывая этот механизм роста, увеличение температуры подложки увеличивает скорость реакции на ступенях, что увеличивает скорость осаждения. Одновременно концентрация углеродных частиц уменьшается над поверхностью образца потому, что углеродные радикалы быстро расходуются для реакций на кромках ступеней, что, в результате, подавляет рост островков. Поэтому для подавления островкового роста и улучшения качества кристаллизации при высоких скоростях осаждения и, соответственно, концентрациях метана авторами [29, 30] применялась температура подложки больше 1000°C . Дополнительно к этому, перед осаждением подложка полировалась и подвергалась травлению в кислородной плазме, что ещё более способствовало получению гладкой ростовой поверхности.

Эффективность предварительной подготовки подложки (очистка в кипящей сульфохромной кислоте с последующим травлением в смеси HCl/HNO_3 для удаления всех включений с последующим травлением подложки в O_2/H_2 плазме в MW CVD реакторе) и достаточно высокой температуры подложки при осаждении с высокой скоростью $\sim 5 - 6$ мкм/час показана в работе [31]. Совместно с предварительной подготовкой, применение большой СВЧ мощности (3.2 кВт) при осаждении позволило увеличить концентрацию метана и вырастить монокристаллическое покрытие толщиной 520 мкм при скорости ~ 6 мкм/час с гладкой поверхностью и очень низкой концентрацией дефектов. Добавление малого количества азота в общую газовую смесь позволило увеличить скорость осаждения до 33 мкм/час, но это, как опасаются авторы, могло привести к деградации электронных свойств получаемых образцов.

Типичный способ получения высококачественных свободных алмазных плёнок пошагово описан в работе [26], который здесь приводится более подробно. Для плазменного осаждения использовалась установка ASTeX с 5 кВт MWP CVD (PDS 17). Подложками служили синтетические алмазные пластинки размером $2.5 \times 2.5 \times 0.5$ мм³, полученные с использованием статических высоких давлений и температур в области фазовой ста-

бильности алмаза (НРПТ) типа Ib с углами отклонения поверхности от (100) плоскости менее 1° . Для того чтобы подавить вторичное зарождение и сделать поверхность подложки с малой плотностью дефектов, применялась разработанная авторами процедура предварительной подготовки. Вначале подложки подвергались химическому травлению в кислотном растворе $\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{KNO}_3$ (250°C , 30 мин) для устранения поверхностных загрязнений, после чего промывались ультра чистой водой. Перед осаждением выполнялось плазменное травление подложек в MWP CVD реакторе течение 90 мин в 4% смеси O_2/H_2 . После травления подложка не извлекалась из камеры. Перед осаждением камера откачивалась турбомолекулярным насосом до $2 \cdot 10^{-7}$ Торр. Типичные условия осаждения были: давление 180 Торр, мощность 600 Вт, температура $700 - 800^\circ\text{C}$. Газовая смесь $\text{CH}_4/\text{H}_2 - 6 \div 15\%$ поступала со скоростью 500 стандартных кубических сантиметра в минуту (scsm). За 160 час получали 400 мкм плёнку, которую затем отделяли от подложки лазерным резанием. Специально разработанный молибденовый подложкодержатель позволял избегать краевых эффектов (т.е. алмаз выступал над краем подложкодержателя). Авторы считают, что присутствие нежелательных кристаллитов можно избежать, если скорость их роста ниже, чем всего слоя в целом. Поэтому они выбрали низкую температуру подложки – менее 800°C , и высокую концентрацию метана – 7% для получения наиболее высокой скорости роста в направлении (100). При температуре подложки 800°C и 7% метана не наблюдалось никакой катодо-люминисценции, свидетельствующей о наличии дефектов структуры или признаков не эпитаксиального роста и пирамидальных бугорков; наблюдались только хорошо выраженные круглые бугорки, размеры и количество которых уменьшалось с понижением температуры подложки. Снижение температуры подложки до 700°C подавляло рост круглых бугорков. Это несколько расходится с приёмами, предложенными другими исследователями [29, 30, 31], где для подавления бугоркового роста, наоборот, использовалось повышение температуры подложки. Тем не

менее, авторы этой работы [26] получили 450 мкм плёнки с величиной средней шероховатости Rms, измеренной с помощью атомно-силового микроскопа (AFM) для поверхности 5×5 мкм², от 0,5 до 1 нм по всей поверхности образцов. Из своих экспериментов они сделали вывод, что комбинация высокой концентрации метана, высокого давления и относительно низкой температуры подложки совместно с её предварительной подготовкой приводят к получению плёнок практически свободных от бугорков или не эпитаксиальных частиц на поверхности.

Интересный результат был получен группой исследователей из Японии [25]. Ими выращен монокристаллический алмаз высотой 10 мм на синтетической НРПТ $5 \times 5 \times 0.7$ мм затравке путем 24 кратного повторения процесса со средней скоростью 68 мкм/час. Высокая скорость осаждения достигнута за счёт малой добавки азота в традиционную водородно-метановую газовую смесь. Для выращивания “суперкристалла” был разработан специальный подложкодержатель (рис. 22). Покрытия, выращенные на этом держателе, показали ровную поверхность и отсутствие роста на кромках. По мере уменьшения d в ходе процесса, кривизна растущей поверхности становится меньше и в конечном итоге при $d = 0$ можно получить практически плоскую поверхность. Вследствие того, что температура пальца из молибдена ниже температуры подложки, края подложки охлаждаются за счёт теплопроводности и, в результате, синтез

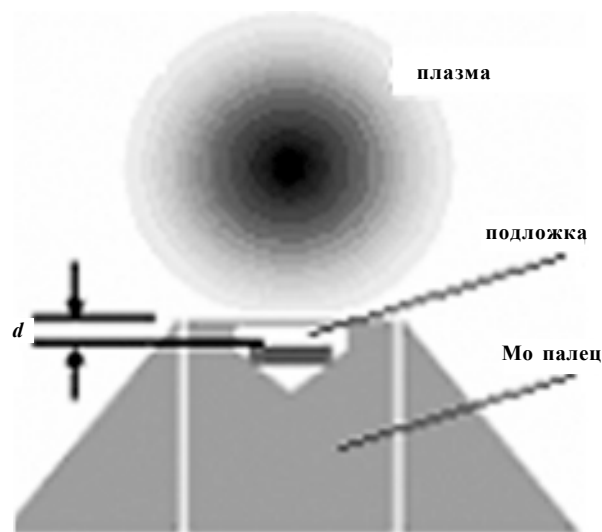


Рис. 22. Схематическое изображение подложкодержателя [25].

в этом месте подавляется. Процесс повторения при выращивании крупного алмаза неизбежен, поскольку увеличение толщины поликристаллов на самом подложкодержателе приводит к перегреву и отслаиванию алмаза. Для устранения этого явления необходимо прерывать процесс осаждения через определённый промежуток времени и чистить подложкодержатель. По мере роста алмаза глубину отверстия в держателе увеличивали. С целью поддержания ровной поверхности процесс осаждения прерывался до того, как d достигало 0. Температура была 1130 °С, давление 24 кПа, напуск азота 0.6 сссм в дополнение к 500 сссм для H_2 и 60 сссм для CH_4 . В результате, как показано на рис. 23, после 24 циклов был успешно выращен большой CVD алмаз, толщиной 1 см и весом 4.65 карат на затравке $5 \times 5 \times 0.7$ мм³.

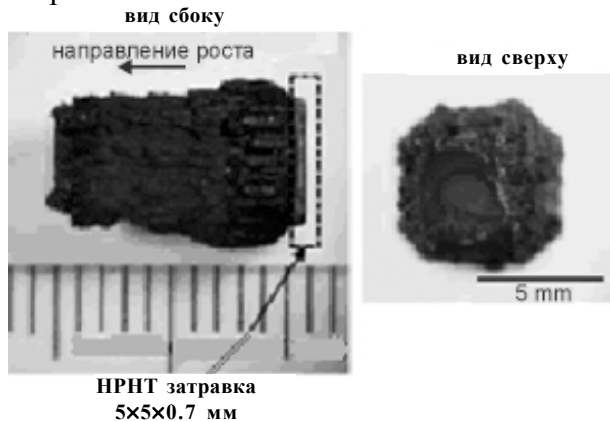


Рис. 23. Синтезированный 4.65 каратный монокристалл алмаза высотой 10мм [25].

В этой же работе предложен метод 3-х мерного увеличения уже выращенного кристалла. Для этого применен тот же циклический метод доразращивания на боковой $\{100\}$ поверхности. Сначала готовился кристалл, выращенный на $3 \times 3 \times 0,5$ мм затравке (рис. 24а). Он обрезался и шлифовался до кубической формы с 6 $\{100\}$ поверхностями (рис. 24б). После подготовки, алмаз был успешно дорощен на одной боковой $\{100\}$ поверхности с помощью 3-х циклов в тех же условиях (рис. 24в). Если применить этот способ многократно для нескольких $\{100\}$ боковых поверхностей то, как утверждают авторы, дальнейшее 3-х мерное увеличение кристаллов вполне возможно.

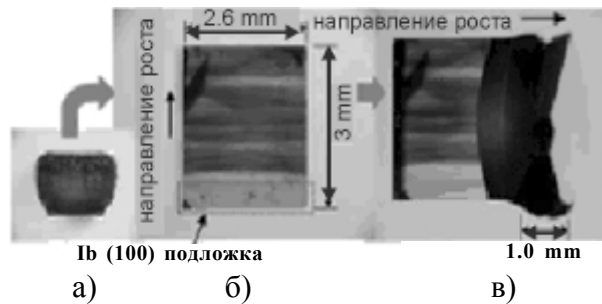


Рис. 24. Увеличение бокового размера синтетического алмаза на $\{100\}$ боковой грани. а) – кристалл, полученный на $3 \times 3 \times 0,5$ мм затравке. б) – обрезанный и отполированный алмаз с шестью $\{100\}$ плоскостями. в) – алмаз, выращенный на боковой $\{100\}$ грани.

НЕКОТОРЫЕ ПРИМЕНЕНИЯ СИНТЕТИЧЕСКОГО АЛМАЗА, ПОЛУЧЕННОГО CVD МЕТОДОМ

В этом разделе приводятся несколько примеров электронных устройств, изготовленных на базе моно- и поликристаллических синтетических алмазных пленок.

Полевые эмиттеры. На рис. 25 приведена фотография, выполненная на сканирующем электронном микроскопе, игольчатого алмазного эмиттера, полученного методом шаблонного травления плазмой. Как известно, алмаз имеет отрицательное электронное сродство (NEA). В NEA материалах возбуждённый электрон, перешедший в зону проводимости, спонтанно эмитируется в вакуум, поскольку его состояние в вакууме более стабильно. Поэтому алмазные полевые игольчатые эмиттеры можно использовать, например, в качестве панелей для плоских дисп-

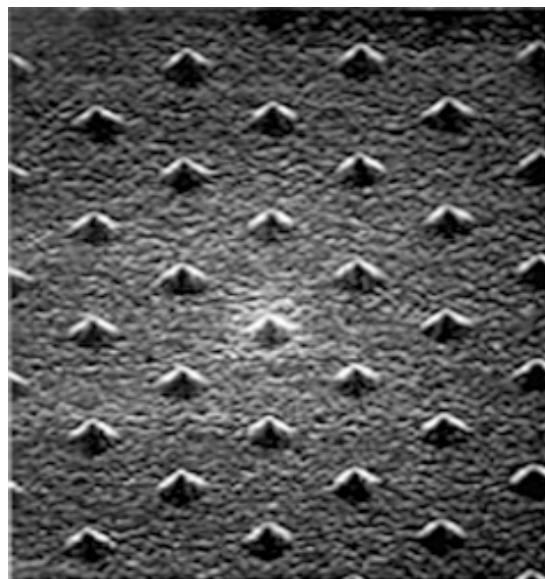


Рис. 25. Фрагмент алмазного полевого эмиттера [23].

леев. Наиболее важным на данном этапе – это найти способ “впрыскивания” электронов в зону проводимости. Также важно разработать получение игл эмиттеров с наименьшим радиусом закругления острия, поскольку, чем острее пик, тем лучше эмиссия электронов.

Газовые сенсоры. Для регистрации легируемых газов для полупроводников, таких как PH_3 и AsH_3 в промышленности используют системы электролитического типа. Ожидается, что размеры и стоимость монтажа сенсоров будут сильно уменьшены, если они будут заменены твердотельными устройствами. Сейчас удалось создать поликристаллическую алмазную плёнку для газовых сенсоров, которая имеет очень высокую чувствительность [23]. Избирательность по алкоголям и водороду была достаточно высокой благодаря предварительной специальной (не уточняется) обработке (активации) поверхности плёнки. По утверждению авторов механизм чувствительности до сих пор неизвестен и для увеличения чувствительности и избирательности им необходимы дальнейшие исследования.

Химический электрод. Как недавно обнаружено, легированная бором полупроводниковая алмазная пленка, а также сильно легированная бором вырожденная “металлическая” алмазная плёнка имеют ряд уникальных характеристик, позволяющих использовать их в качестве электродов в электрохимии. Так электроды из проводящей алмазной плёнки отличаются широким окном потенциала в водных и неводных растворах, малым фоновым током и стойкостью в кислотных и спиртовых растворах. В этой области проведены многочисленные исследования с которыми читатель может ознакомиться в [35].

Алмазные детекторы и сенсоры. Алмаз является идеальным кандидатом для детекторов частиц и ультрафиолетовых, рентгеновских гамма-сенсоров, поскольку объединяет ряд уникальных свойств. Он обладает теплопроводностью в 4 раза выше, чем медь, пробивное напряжение 10^{11} В/см, высокую радиационную стойкость и стабилен при температурах свыше 1000°C . По существу, алмазный детектор может быть подвержен вы-

сокоинтенсивному пучку без большого перегрева и радиационного разрушения. Благодаря его высокому электрическому сопротивлению, поперек детектора можно приложить большие электрические поля без сильного увеличения тока утечки. К тому же, простая металл-алмаз-металл (*m-d-m*) структура может использоваться как детекторный элемент вместо обратного *p-n* плоскостного диода, используемого в обычных детекторах на базе Si. Для наилучшей работы такого *m-d-m* устройства требуется монокристалл алмаза, но из-за высокой стоимости для изготовления детекторов его с успехом заменяют на HOD плёнку, имеющую свойства близкие к монокристаллу. Пошаговое изготовление стрипового алмазного детектора частиц подробно описано в работе [24] (рис. 26).

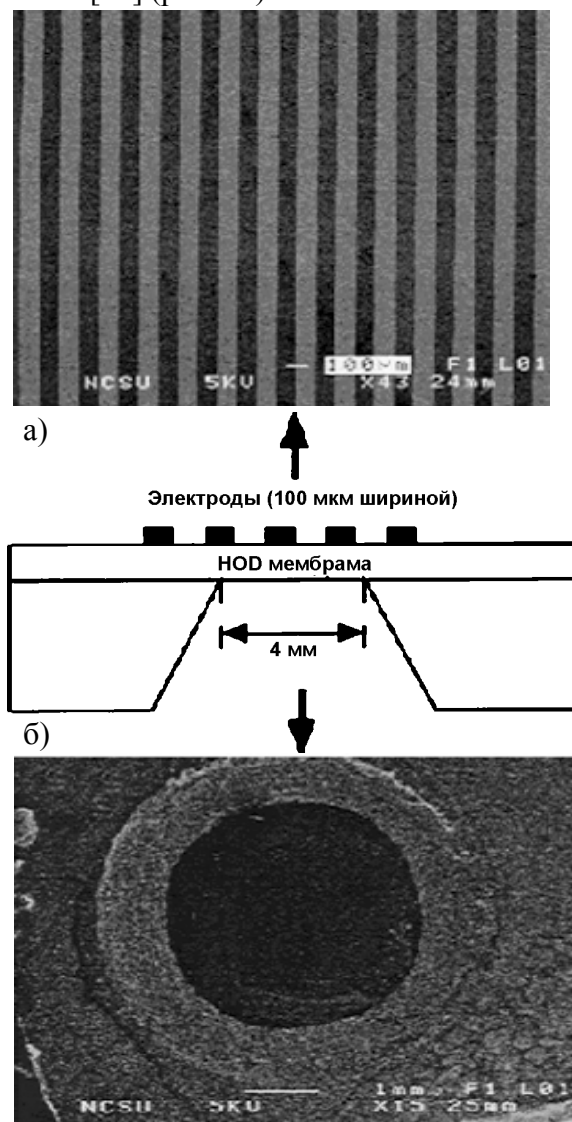


Рис. 26. Стрип-детектор частиц. а) – ленточные контакты сверху HOD мембраны. б) – вид снизу перед осаждением проводящего слоя [24].

Диоды и транзисторы. Диод, состоящий из металлического электрода, нелегированного (внутреннего) алмаза, полупроводникового алмаза и кремниевого или заднего контакта называется MiS диодом. Подобная структура недавно использована для изготовления ультрафиолетового светоиспускающего диода (UV LED).

На рис. 27 представлен новый полевой транзистор (FET – field effect transistor), называемый $p^+ - i - p^+$ [23]. Он изготовлен с применением электронно-лучевой литографии комбинированной с В-ион имплантацией для получения затвора и стока, как показано на рис. 27а, б. Длина затвора всего 0.4 мкм. Уникальность представленного FET состоит в том, что дырки проходят через нелегированный (*i*) алмазный слой под затвором с помощью механизма ограниченного тока объёмного заряда (SCLS – space charge limited current). С помощью рассмотренных выше структуры и использования SCLS механизма решена основная проблема, связанная со стандартными MES-типом (metallized semiconductor) FET. Поэтому авторы надеются, что представленные FETs с SCLS механизмом станут одной из стандартных структур алмазных FETs.

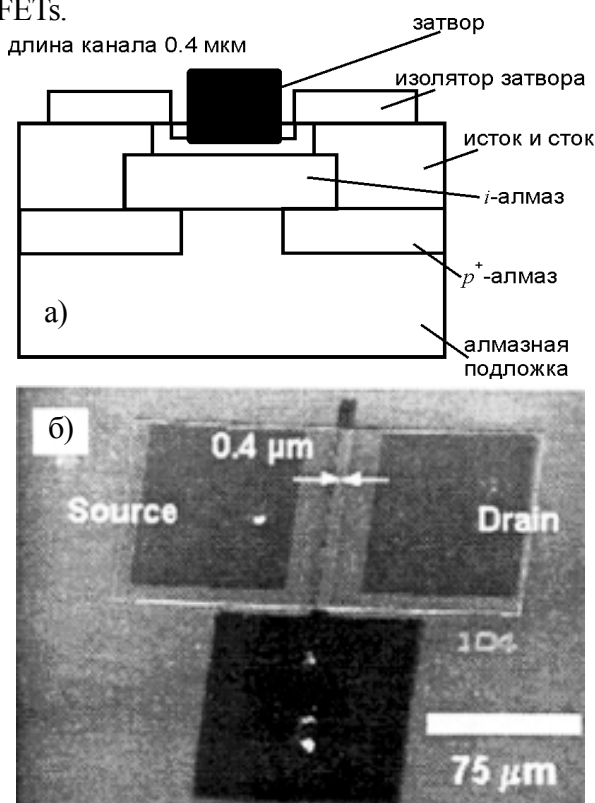


Рис. 27. а) – структура устройства; б) – SEM изображение FET транзистора [23].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В связи с быстрым развитием различных CVD методов получения синтетического алмаза возникла необходимость выделить один из наиболее эффективных на сегодняшний день методов – СВЧ плазменное осаждение из смеси газов (MW CVD). Из огромного количества работ, посвященных данной теме, авторы выделили такие, которые, по их мнению, наиболее полно отражают состояние дел в данной области науки на сегодняшний день. Для систематизации информации обзор разделен на тематические разделы, относящиеся к основным направлениям развития в данной области: это общее описание конструкций различных СВЧ устройств и особенности их функционирования; современные методы проектирования установок и моделирование процессов в них; методы получения, как монокристаллов алмаза, так и поликристаллических плёнок – этому вопросу отведены два раздела, поскольку эти методы уже выделились в два самостоятельных направления. Отдельной главой даны сведения о некоторых наиболее характерных промышленных применениях синтетического CVD алмаза, поскольку это направление приобретает все большую самостоятельность. Разноплановые исследования во множестве лабораторий по всему миру по проектированию СВЧ устройств, получению моно- и поликристаллических алмазов, применению синтетического CVD алмаза для различных целей лишь в малой степени удалось отразить в данном обзоре. Авторы надеются, что данный обзор даст, по крайней мере, информационную базу и приблизительную картину состояния дел на сегодняшний день для исследователей, работающих в данной области, и будет полезным для дальнейшего развития работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N. Diamond Synthesis from Gas Phase in Micro-wave Plasma// Journal of Crystal Growth. – 1983. – Vol. 62. – P. 642-644.
2. Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N. Vapor Deposition of Diamond Particles from Methane//J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 21. – P. L183.
3. Wolter S.D., Okuzumi F., Prater J.T., Sitar Z.

- AC vs. DC Bias-Enhanced Nucleation of Highly Oriented Diamond on Silicon (100)//*J. of the Electrochemical Society*. – 2002. – Vol. 149 (2). – P. G114-G117.
4. Волков Ю.Я., Ушаков В.А., Залеский Д.Ю., Кушнир В.А., Стрельницкий В.Е. Моделирование резонаторной камеры и топологии электрического поля СВЧ реактора для получения алмазных покрытий//*Мат. 5 Міжнар. наук. конф. “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур”* (Харків, Україна). – 2011. – Т. 1. – С. 98-103.
 5. Tan W., Grotjohn T.A. Modeling the Electromagnetic Field and Plasma Discharge in a Microwave Plasma Diamond Deposition Reactor//*Diamond & Related Materials*. – 1995. – Vol. 4. – P. 1145-1154.
 6. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Numerical Analysis of Power Absorption and Gas Pressure Dependence of Microwave Plasma Using a Tractable Plasma Description//*Diamond&Related Materials*. – 2006. – Vol. 15. – P. 1395-1399.
 7. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Shikata S. Simulation with an Improved Plasma Model Utilized to Design a New Structure of Microwave Plasma Discharge for Chemical Vapor Deposition of Diamond Crystals//*Diamond& Related Materials*. – 2008. – Vol. 17. – P. 494-497.
 8. Fuji K., Sumimoto T., Hatta A. Diamond Synthesis by Microwave and DC Hybrid Plasma CVD//*NASA/CP – 2001-210948, Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conf./Second Frontier Carbon Technology Joint Conf. (ADC/FCT 2001)*. – 2001. – P. 348.
 9. Fhner M., Wild C., Koidl P. Novel Microwave Plasma Reactor for Diamond Synthesis//*Appl. Phys. Letters*. – 1998. – Vol. 72, No. 10. – P. 1149-1151.
 10. Fhner M., Wild C., Koidl P. Simulation and Development of Optimized Microwave Plasma Reactors for Diamond Deposition//*Surface and Coatings Technology*. – 1999. – Vol. 116-119. – P. 853-862.
 11. Fhner M., Wild C., Koidl P. Numerical Simulations of Microwave Plasma Reactors for Diamond CVD//*Surface and Coatings Technology*. – 1995. – Vol. 74-75. – P. 221-226.
 12. Silva F., Bonnin X., Scharpf J. A. Pasquarelli, Microwave Analysis of PACVD Diamond Deposition Reactor Based on Electromagnetic Modeling//*Diamond & Related Materials*. – 2010. – Vol. 19. – P. 397-403.
 13. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Horino Y., Shikata S. Simulation of Microwave Plasmas Concentrated on the Top Surface of a Diamond Substrate with Finite Thickness//*Diamond&Related Materials*. – 2006. – Vol. 15. – P. 1383-1388.
 14. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Horino Y., Shikata S. Numerical Analyses of a Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Reactor for Thick Diamond Syntheses//*Diamond& Related Materials*. – 2006. – Vol. 15. – P. 1389-1394.
 15. Yamada H., Mokuno Y., Chayahara A., Horino Y., Shikata S. Predominant Physical Quantity Dominating Macroscopic Surface Shape of Diamond Synthesized by Microwave Plasma CVD//*Diamond&Related Materials*. – 2007. – Vol. 16. – P. 576-580.
 16. Mankelevich Yu.A., May P.W., Allan N.L., Ashfold M.N.R., Richley J.C. Simulations of Polycrystalline CVD Diamond Film Growth Using a Simplified Monte Carlo Model//*Diamond & Related Materials*. – 2010. – Vol. 19. – P. 389-396.
 17. Mankelevich Yu.A., May P.W. New Insights into the Mechanism of CVD Diamond Growth: Single Crystal Diamond in MW PECVD Reactors//*Diamond & Related Materials*. – 2008. – Vol. 17. – P. 1021-1028.
 18. Kobashi K., Nishimura K., Kawate Y., Horiuchi T. Synthesis of Diamonds by use of Microwave Plasma Chemical-vapor Deposition: Morphology and Growth of Diamond Films//*Physical Review B*. – 1988. – Vol. 38, No. 6. – P. 11.
 19. Setaka N. Hyomen//*Surface (in Japanese)*. – 1984. – Vol. 22. – P. 110.
 20. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Ma Jie. Plasma-chemical Processes in Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition Reactors Operating with C/H/Ar Gas Mixtures//*J. Appl. Phys.* – 2008. – Vol. 104. – P. 113304.
 21. Zhou D., Gruen D.M., Qin L.C., McCauley T.G., and Krauss A.R. Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH₄/H₂ microwave plasmas//*J. Appl. Phys.* – 1998. – Vol. 84. – P. 1981.
 22. King D., Yaran M.K., Schuelke T., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Asmussen J. Scaling the Microwave Plasma-assisted Chemical Vapor Diamond Deposition Process to 150 – 200 mm Substrates//*Diamond&Related Materials*. – 2008. – Vol. 17. – P. 520-524.
 23. Kobashi K., Yokota Y. R&D of Diamond Films in Kobe Steel//*Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conf./Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001)*. – 2001. – P. 24-30.
 24. Han S.K., McClure M.T., Wolden C.A., Vlahovic B., Soldi A., Sitar S. Fabrication and Testing of a Microstrip Particle Detector Based on Highly Oriented Diamond Films//*Diamond&Related Materials*. – 2000. – Vol. 9. – P. 1008-1012.

25. Mokuno Y., Chayahara A., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Synthesizing Single-crystal Diamond by Repetition of High Rate Homoepitaxial Growth by Microwave Plasma CVD//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1743-1746.
26. Bogdan G., Neslaýdek M., D’Haen J., Haenen K., D’Olieslaeger M. Freestanding (100) Homoepitaxial CVD Diamond//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 508-512.
27. Tzeng Y., Wei J., Woo J.T., Lanford W. Free-standing Single-crystalline Chemically vapor Deposited Diamond Films//2216 Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63. – P. 6.
28. Bauer T., Schreck M., Sternschulte H., Stritzker B. High Growth Rate Homoepitaxial Diamond Deposition on Off-axis Substrates//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 266-271.
29. Teraji T., Hamada M., Wada H., Yamamoto M., Ito T. High-quality Homoepitaxial Diamond (100) Films Grown under High-rate Growth Condition //Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1747- 1752.
30. Teraji T., Hamada M., Wada H., Yamamoto M., Arima K., Ito T. High Rate Growth and Electrical/optical Properties of High-quality Homoepitaxial Diamond (100) Films//Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 255-260.
31. Tallaire A., Achard J., Silva F., Sussmann R.S., Gicquel A. Homoepitaxial Deposition of High-quality Thick Diamond Films: Effect of Growth Parameters//Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 249-254.
32. Maida O., Miyatake H., Teraji T., Ito T. Characterization of Substrate Off-angle Effects for High-quality Homoepitaxial CVD Diamond Films//Diamond&Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 435-439.
33. Harris S.J., Goodwin D.G. Growth on the reconstructed diamond (100) surface//J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P. 23.
34. Tamura H., Zhou H., Hirano Y., Takami S., Kubo M., Beloskov R., Miyamoto A., Imamura A., Gamo M., Ando T. First-Principle Study on Reactions of Diamond (100) Surfaces with Hydrogen and Methyl Radicals//Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – P. 16995.
35. New Diamond&Frontier Carbon Technology. – 1999. – Vol. 9, No. 3, 4.
- Methane//J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 21. – P. L183.
3. Wolter S.D., Okuzumi F., Prater J.T., Sitar Z. AC vs. DC Bias-Enhanced Nucleation of Highly Oriented Diamond on Silicon (100)//J. of the Electrochemical Society. – 2002. – Vol. 149 (2). – P. G114-G117.
4. Volkov Yu.Ya., Ushakov V.A., Zalesskij D.Yu., Kushnir V.A., Strel’nickij V.E. Modelirovanie rezonatornoj kamery i topologii ‘elektricheskogo polya SVCh reaktora dlya polucheniya almaznyh pokrytij//Mat. 5 Mizhnar. nauk. konf. “Fiziko-himichni osnovi formuvannya i modifikacii mikrota nanostruktur” (Harkiv, Ukraina). – 2011. – T. 1. – S. 98-103.
5. Tan W., Grotjohn T.A. Modeling the Electromagnetic Field and Plasma Discharge in a Microwave Plasma Diamond Deposition Reactor//Diamond & Related Materials. – 1995. – Vol. 4. – P. 1145-1154.
6. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Numerical Analysis of Power Absorption and Gas Pressure Dependence of Microwave Plasma Using a Tractable Plasma Description//Diamond&Related Materials. – 2006. - Vol. 15. - P. 1395-1399.
7. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Sikata Si. Simulation with an Improved Plasma Model Utilized to Design a New Structure of Microwave Plasma Discharge for Chemical Vapor Deposition of Diamond Crystals//Diamond&Related Materials.–2008.–Vol. 17. – P. 494-497.
8. Fuji K., Sumimoto T., Hatta A. Diamond Synthesis by Microwave and DC Hybrid Plasma CVD//NASA/CP – 2001-210948, Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conf./Second Frontier Carbon Technology Joint Conf. (ADC/FCT 2001). – 2001. – P. 348.
9. Fhner M., Wild C., Koidl P. Novel Microwave Plasma Reactor for Diamond Synthesis//Appl. Phys. Letters. – 1998. – Vol. 72, No. 10. – P. 1149-1151.
10. Fhner M., Wild C., Koidl P. Simulation and Development of Optimized Microwave Plasma Reactors for Diamond Deposition//Surface and Coatings Technology. – 1999. – Vol. 116-119. – P. 853-862.
11. Fhner M., Wild C., Koidl P. Numerical Simulations of Microwave Plasma Reactors for Diamond CVD// Surface and Coatings Technology. – 1995. – Vol. 74-75. – P. 221-226.
12. Silva F., Bonnin X., Scharpf J. A. Pasquarelli, Microwave Analysis of PACVD Diamond Deposition Reactor Based on Electromagnetic Modeling//Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 397-403.

LITERATURA

1. Kamo M., Sato Y., Matsumoto S., Setaka N. Diamond Synthesis from Gas Phase in Micro-wave Plasma// Journal of Crystal Growth. – 1983. – Vol. 62. – P. 642-644.
2. Matsumoto S., Sato Y., Kamo M., Setaka N. Vapor Deposition of Diamond Particles from

13. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Soda Y., Horino Y., Shikata S. Simulation of Microwave Plasmas Concentrated on the Top Surface of a Diamond Substrate with Finite Thickness//Diamond&Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 1383-1388.
14. Yamada H., Chayahara A., Mokuno Y., Horino Y., Shikata S. Numerical Analyses of a Microwave Plasma Chemical Vapor Deposition Reactor for Thick Diamond Syntheses//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 1389-1394.
15. Yamada H., Mokuno Y., Chayahara A., Horino Y., Shikata S. Predominant Physical Quantity Dominating Macroscopic Surface Shape of Diamond Synthesized by Microwave Plasma CVD //Diamond&Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 576-580.
16. Mankelevich Yu.A., May P.W., Allan N.L., Ashfold M.N.R., Richley J.C. Simulations of Polycrystalline CVD Diamond Film Growth Using a Simplified Monte Carlo Model//Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 389-396.
17. Mankelevich Yu.A., May P.W. New Insights into the Mechanism of CVD Diamond Growth: Single Crystal Diamond in MW PECVD Reactors//Diamond & Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1021-1028.
18. Kobashi K., Nishimura K., Kawate Y., Horiuchi T. Synthesis of Diamonds by use of Microwave Plasma Chemical-vapor Deposition: Morphology and Growth of Diamond Films//Physical Review B. – 1988. – Vol. 38, No. 6. – P. 11.
19. Setaka N. Hyomen//Surface (in Japanese). – 1984. – Vol. 22. – P. 110.
20. Mankelevich Yu.A., Ashfold M.N.R., Ma Jie. Plasma-chemical Processes in Microwave Plasma-enhanced Chemical Vapor Deposition Reactors Operating with C/H/Ar Gas Mixtures//J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104. – P. 113304.
21. Zhou D., Gruen D.M., Qin L.C., McCauley T.G., and Krauss A.R. Control of diamond film microstructure by Ar additions to CH₄/H₂ microwave plasmas//J. Appl. Phys. – 1998. – Vol. 84. – P. 1981.
22. King D., Yaran M.K., Schuelke T., Grotjohn T.A., Reinhard D.K., Asmussen J. Scaling the Microwave Plasma-assisted Chemical Vapor Diamond Deposition Process to 150 – 200 mm Substrates //Diamond&Related Materials.–2008.– Vol. 17. – P. 520-524.
23. Kobashi K., Yokota Y. R&D of Diamond Films in Kobe Steel//Proceedings of the Sixth Applied Diamond Conf./Second Frontier Carbon Technology Joint Conference (ADC/FCT 2001). – 2001. – P. 24-30.
24. Han S.K., McClure M.T., Wolden C.A., Vlahovic B., Soldi A., Sitar S. Fabrication and Testing of a Microstrip Particle Detector Based on Highly Oriented Diamond Films//Diamond&Related Materials. – 2000. – Vol. 9. – P. 1008-1012.
25. Mokuno Y., Chayahara A., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Synthesizing Single-crystal Diamond by Repetition of High Rate Homoepitaxial Growth by Microwave Plasma CVD//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1743-1746.
26. Bogdan G., Neslaýdek M., D’Haen J., Haenen K., D’Olieslaeger M. Freestanding (100) Homoepitaxial CVD Diamond//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 508-512.
27. Tzeng Y., Wei J., Woo J.T., Lanford W. Free-standing Single-crystalline Chemically vapor Deposited Diamond Films//2216 Appl. Phys. Lett. – 1993. – Vol. 63. – P. 6.
28. Bauer T., Schreck M., Sternschulte H., Stritzker B. High Growth Rate Homoepitaxial Diamond Deposition on Off-axis Substrates//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 266-271.
29. Teraji T., Hamada M., Wada H., Yamamoto M., Ito T. High-quality Homoepitaxial Diamond (100) Films Grown under High-rate Growth Condition //Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1747- 1752.
30. Teraji T., Hamada M., Wada H., Yamamoto M., Arima K., Ito T. High Rate Growth and Electrical/optical Properties of High-quality Homoepitaxial Diamond (100) Films//Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 255-260.
31. Tallaire A., Achard J., Silva F., Sussmann R.S., Gicquel A. Homoepitaxial Deposition of High-quality Thick Diamond Films: Effect of Growth Parameters//Diamond&Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 249-254.
32. Maida O., Miyatake H., Teraji T., Ito T. Characterization of Substrate Off-angle Effects for High-quality Homoepitaxial CVD Diamond Films//Diamond&Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 435-439.
33. Harris S.J., Goodwin D.G. Growth on the reconstructed diamond (100) surface//J. Phys. Chem. – 1993. – Vol. 97. – P. 23.
34. Tamura H., Zhou H., Hirano Y., Takami S., Kubo M., Beloskov R., Miyamoto A., Imamura A., Gamo M., Ando T. First-Principle Study on Reactions of Diamond (100) Surfaces with Hydrogen and Methyl Radicals//Phys. Rev. B. – 2000. – Vol. 62. – P. 16995.
35. New Diamond&Frontier Carbon Technology. – 1999. – Vol. 9, No. 3, 4.

ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССЕЯНИЙ ВЫБИТЫХ АТОМОВ В КАСКАДЕ СТОЛКНОВЕНИЙ НА ФОРМИРОВАНИЕ РЕЛЬЕФА ПРИ ОБЛУЧЕНИИ АМОРФНОЙ МИШЕНИ Si ИОНАМИ Ar С ЭНЕРГИЕЙ 1 кэВ

А.А. Губарев

Донецкий национальный университет

Украина

Поступила в редакцию 29.01.2013

Методом статистического моделирования в приближении парных столкновений исследовано распределение рассеяний в каскадах столкновений выбитых атомов мишени при облучении аморфного Si ионами Ar с энергией 1 кэВ. Обнаружена сильная зависимость от глубины среднего косинуса угла между направлением движения выбитого атома после очередного рассеяния и направлением падения первичного иона. Выполненный в предположении больших углов падения, численный анализ влияния обнаруженной зависимости на формирование рельефа позволил идентифицировать основную особенность в распределении рассеяний, ответственную за отсутствие возникновения рельефа при динамическом моделировании без учета переноса атомов под поверхностью мишени.

Ключевые слова: Статистическое моделирование, приближение парных столкновений, рельеф поверхности, ионное распыление.

ВПЛИВ РОЗПОДІЛУ РОЗСІЮВАНЬ ВИБИТИХ АТОМІВ У КАСКАДІ ЗІТКНЕНЬ НА ФОРМУВАННЯ РЕЛЬЄФУ ПРИ ОПРОМІНЕННІ АМОРФНОЇ МІШЕНІ Si ІОНАМИ Ar З ЕНЕРГІЄЮ 1 кэВ

А.А. Губарев

Методом статистичного моделювання в наближенні парних зіткнень досліджено розподіл розсіювань у каскадах зіткнень вибитих атомів мішені при опроміненні аморфного Si іонами Ar з енергією 1 кеВ. Виявлено сильну залежність від глибини середнього косинуса кута між напрямком руху вибитого атома після чергового розсіювання і напрямком падіння первинного іона. Виконаний у припущенні великих кутів падіння, чисельний аналіз впливу виявленої залежності на формування рельєфу дозволив ідентифікувати основну особливість у розподілу розсіювань, відповідальну за відсутність виникнення рельєфу при динамічному моделюванні без обліку переносу атомів під поверхнею мішені.

Ключові слова: Статистичне моделювання, наближення парних зіткнень, рельєф поверхні, іонне розпилення.

INFLUENCE OF DISTRIBUTION OF SCATTERING IN COLLISION CASCADES OF RECOIL ATOMS ON PATTERN FORMATION OF AMORPHOUS Si SURFACE UNDER IRRADIATION OF Ar ION WITH ENERGY 1 keV

A.A. Gubarev

The distribution of scatterings in collision cascades of recoil atoms under 1 keV Ar ion bombardment has been investigated by simulation in binary collision approximation. The strong dependency of mean cosine of angle between recoil atom direction and primary ion one has been found. The numerical calculation in the approximation of large incidence angle has revealed the main feature in distribution of scatterings which is responsible for absence of pattern formation at the dynamic simulation without the account of transfer of atoms under the surface of target.

Keywords: Simulation, binary collision approximation, surface pattern, ion beam sputtering.

ВВЕДЕНИЕ

Облучение изначальной плоской поверхности твердого тела пучком ионов может приводить к формированию волнообразного рельефа (см. обзорные работы [1, 2]). При малых углах падения (θ), отсчитываемых от нормали

к первоначальной плоской поверхности образца, волновой вектор рельефа параллелен проекции направляющего вектора пучка на поверхность мишени (\parallel -рельеф). При превышении некоторого угла θ_c волновой вектор перпендикулярен проекции направляющего

вектора пучка (\perp -волны). В экспериментах, в зависимости от мишени, типа первичного иона и его энергии, θ_c лежит в диапазоне $55^\circ - 80^\circ$ [3, 4, 5]. В работе [6] была предложена модель, объясняющая изменение направления волнового вектора рельефа с изменением θ . В этой модели волнообразный рельеф формировался в результате конкуренции поверхностной диффузии, приводящей к сглаживанию рельефа, и зависящей от локальной кривизны поверхности скорости травления, приводящей к увеличению неровности. Обычно в работах посвященных исследованию формирования рельефа, и в частности [6], выбирают правую систему координат, в которой ось X направлена вдоль проекции направляющего вектора пучка на первоначальную плоскую поверхность мишени, ось Z направлена перпендикулярно первоначальной поверхности мишени в вакуум; через $h(x, y)$ обозначают высоту поверхности. Для получения выражения для локальной скорости травления поверхности в [6] предположено, что количество распыленных частиц пропорционально произведению средней упруго выделенной в каскаде столкновений энергии на поверхности мишени, $E(x, y)$, и плотности пучка первичных ионов на поверхности образца в данной точке, $J = J_0 \Phi(x, y)$, (то есть с учетом локального угла наклона поверхности)

$$v_{\text{ВН}} = \Lambda J_0 \int_{-\infty}^{+\infty} \int_{-\infty}^{+\infty} E(x, y) \Phi(x, y) dx dy, \quad (1)$$

где J_0 – плотность ионного пучка при нормальном падении на плоскую мишень, Λ – постоянная пропорциональности (учитывающая, в частности, поверхностную энергию связи). Распределение средней упруго выделенной энергии предполагалось нормальным и задавалось средней глубиной вдоль направления падения первичного иона (a) и страглингами: вдоль направления падения первичного иона (α) и в перпендикулярном направлении (β). При падении первичных ионов по нормали к исходной плоской поверхности распределение имело вид

$$E(x, y, z) = \frac{E_0}{(2\pi)^{3/2} \alpha \beta^2} \times$$

$$\times \exp\left(-\frac{(z-h+a)^2}{2\alpha^2} - \frac{x^2 + y^2}{2\beta^2}\right), \quad (2)$$

где E_0 – полная средняя упруго выделенная в каскаде столкновений энергия; первичный ион пересекает поверхность в точке $(0, 0, h)$. Предположив, также, что в локальной системе координат, в которой ось z' направлена вдоль локальной нормали в вакуум, а ось x' лежит в плоскости параллельной локальной нормали и направляющему вектору пучка, поверхность можно аппроксимировать функцией

$$h = -\frac{1}{2} \left(\frac{x'^2}{R_x} + \frac{y'^2}{R_y} \right), \quad (3)$$

$R_x \gg a, R_y \gg a$ и неровность поверхности мала, в [6] разложением (1) по малым параметрам a/R_x и a/R_y получено линейное уравнение, описывающее эволюцию поверхности на начальных этапах формирования рельефа

$$\begin{aligned} \frac{\partial h}{\partial t} = & -v_0(\theta) + v'_0(\theta) \frac{\partial h}{\partial x} + v_x(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial x^2} + \\ & + v_y(\theta) \frac{\partial^2 h}{\partial y^2} - B \nabla^2 \nabla^2 h, \end{aligned} \quad (4)$$

где коэффициенты $v_0(\theta), v_x(\theta), v_y(\theta)$ выражаются через параметры распределения (2); дополнительно включенный в правую часть уравнения член $-B \nabla^2 \nabla^2 h$ описывает поверхностную диффузию. На поверхности формируется волнообразный рельеф, если по крайней мере один из коэффициентов v_x или v_y имеет отрицательное значение, причем формируется \parallel -рельеф, если $v_x < v_y$, и \perp -рельеф, если $v_x > v_y$. Коэффициент v_y имеет отрицательную величину во всем диапазоне углов падения, тогда как v_x отрицателен при малых θ и положителен при больших θ . Для некоторых значений параметров распределения выделенной энергии при малых θ выполняется $v_x < v_y$. С увеличением θ коэффициент v_x начинает возрастать, сравнивается в некоторой точке $\theta_c^{\text{ВН}}$ с v_y и далее оказывается больше. При $\theta = \theta_c^{\text{ВН}}$ происходит изменение ориентации волнового рельефа.

Результаты моделирования в приближении парных столкновений (ППС) облучения мишени Си ионами Ag с энергией 5 кэВ указывали на отклонение распределения выделен-

ной энергии от (2) [7]. Однако выполненный в [7] учет отклонения распределения выделенной энергии от предполагаемого в [6], показывает, что качественно картина не меняется: при малых углах падения ионов должны формироваться \parallel -волны, а при больших углах – \perp -волны. В [5] продолжено изучение распределения упруго выделенной энергии при помощи моделирования в ППС (в пакете SRIM). Однако, как и в [7], детально не исследовались латеральные распределения средней упруго выделенной энергии (в частности, зависимость латерального страгглинга β от расстояния до поверхности). В [8] при помощи моделирования методом молекулярной динамики получено, что поверхности постоянной величины упруго выделенной энергии имеют форму эллипсоидов, усеченных поверхностью, а зависимость от угла падения сводится к повороту эллипсоидов. То есть выполненный в [8] качественный анализ подтверждает предположения [6] относительно распределения упруго выделенной в каскадах столкновений энергии.

Учет при динамическом моделировании переноса атомов под поверхностью мишени приводил к формированию \parallel -рельефа при облучении Si ионами Ar 1 кэВ [9]. Однако, если перенос атомов не учитывался, то есть в расчет принимались те же физические процессы, что и в модели [6], то формирование \parallel -волн в диапазоне углов падения $20^\circ - 45^\circ$ получено не было [9, 10]. Вместо \parallel -волн на поверхности формируется неупорядоченный холмообразный рельеф малой амплитуды, появление которого ожидается в том случае, когда $v_x \approx v_y$. В данной работе, на примере облучения поверхности аморфного Si ионами Ar 1 кэВ, выясняется какая особенность в распределении рассеяний выбитых атомов в каскаде столкновений может быть ответственной за отсутствие формирования \parallel -волн при динамическом моделировании.

При динамическом моделировании в ППС формирования рельефа используется изотропный (сферический) потенциальный барьер [9, 10, 11, 12]. В этом приближении достигший поверхности выбитый атом считается расплывшимся, если его энергия больше поверхностной энергии связи E_s , а на-

правляющий вектор скорости направлен в вакуум. Для расчета формирования рельефа поверхности недостаточно распределения рассеяний атомов, полученного при моделировании облучения мишени, ограниченной некоторой фиксированной поверхностью. Учитывая результаты [8], в разделе 1 исследуются распределения в неограниченном пространстве. В разделе 2 полученные аппроксимации используются для анализа формирования \parallel -рельефа в диапазоне углов $20^\circ - 45^\circ$.

1. РАСПРЕДЕЛЕНИЯ РАССЕЙНИЙ АТОМОВ В КАСКАДЕ СТОЛКНОВЕНИЙ

1.1. МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

Для исследования распределения рассеяний атомов в каскадах столкновений использовалось статическое (без модификации мишени) моделирование в ППС при помощи программы SRGr [10]. В основе программы лежит модель случайной мишени [13]; в качестве потенциала межатомного взаимодействия используется экранированный кулоновский потенциал Циглера-Бирзака-Литмарка [14]. Детали расчета каскадов столкновений приведены в [10]. Здесь кратко опишем модификации связанные с выполняемыми исследованиями в данной работе.

Ось \tilde{Z} направлена вдоль первоначальной скорости первичного иона. Точка первого столкновения первичного иона с атомом мишени распределена равномерно в кубической ячейке с ребрами: $[0, L]$ – вдоль оси \tilde{Z} , и $[-L/2, L/2]$ – вдоль осей \tilde{X} и \tilde{Y} , где L – длина ребра кубической ячейки, имеющей объем приходящийся на один атом мишени. Для краткости и ассоциации с облучением мишени, ограниченной поверхностью, будем \tilde{z} называть глубиной. Расстояние от оси до точки рассеяния атома обозначим через ρ ; косинус угла между осью и направлением движения атома после рассеяния – через χ . При получении статистических оценок моментов и гистограмм распределений учитывались выбитые атомы, имеющие после очередного рассеяния энергию большую E_s . В дальнейшем при описании это не будет оговариваться. Для получения гистограмм распределения числа рассеянных атомов использовалась группировка с постоянным шагом $\Delta z = 0.2$ нм вдоль

оси (границы “слоёв” $Z_i = i\Delta z$), $\Delta\rho = 0.25$ нм по ρ (границы “цилиндров” $\rho_j = j\Delta\rho$) и $\Delta\tilde{n} = 0.05$ по χ (границы промежутков $\tilde{n}_k = -1 + k\Delta\tilde{n}$, $k = 0.39$). Для оценки параметров плотности распределения числа рассеянных атомов от глубины вычислялись выборочные моменты $\hat{\alpha}^{(p)}[\tilde{z}] = \frac{1}{M} \sum_{i=1}^M \tilde{z}_i^p$, $p=1, \dots, 4$,

где $\tilde{z}_i - \tilde{z}$ – координата точки рассеяния атома, M – общее количество рассеяний атомов. Для оценки параметров латерального распределения среднего числа рассеяний атомов для каждого слоя рассчитывались оценки латеральных

$$\hat{\alpha}_i^{(1)} = \frac{1}{M_i} \sum_{l=1}^{M_i} \rho_l, \quad \hat{\alpha}_i^{(2)} = \frac{1}{M_i} \sum_{l=1}^{M_i} \rho_l^2, \\ \hat{\alpha}_i^{(3)} = \frac{1}{M_i} \sum_{l=1}^{M_i} \rho_l^3, \quad (5)$$

где M_i – общее количество рассеяний атомов в i -ом слое, то есть промежутке $Z_i \leq z < Z_{i+1}$. А для оценки распределения c – оценки моментов

$$\hat{\alpha}[\chi]_{i,j}^{(1)} = \frac{1}{L_{ij}} \sum_{l=1}^{L_{ij}} c_l, \quad \hat{\alpha}[\chi]_{i,j}^{(2)} = \frac{1}{L_{ij}} \sum_{l=1}^{L_{ij}} c_l^2, \quad (6)$$

где c_l – косинус угла между направлением атома после рассеяния и осью \tilde{Z} , L_{ij} – общее количество рассеяний атомов в промежутке $Z_i \leq z < Z_{i+1}$, $\rho_i \leq \rho < \rho_{i+1}$.

Плотность мишени полагалась равной 2.321 г/см³, объемная энергия связи – равной нулю, поверхностная энергия связи – 6.0 эВ. Значение поверхностной энергии связи больше обычно задаваемого при моделировании распыления при использовании плоского потенциального барьера значения 4.7 эВ [13]. Слегка завышенное значение было выбрано для применяемого в [9] и данной работе сферического потенциального барьера с целью получать в диапазоне углов $20^\circ - 60^\circ$ значения коэффициента распыления, близкие к результатам работы программы TRIM [14], использующей плоский потенциальный барьер. Для вычисления оценок распределений было выполнено более 530 миллионов генераций каскадов столкновений.

1.2. РЕЗУЛЬТАТЫ МОДЕЛИРОВАНИЯ

Полученное в результате моделирования распределение числа рассеянных атомов как функция плохо аппроксимируется нормальным распределением, но удовлетворительно бета-распределением первого типа

$$f_B(\tilde{z}) = \frac{a_1^{m_1} a_2^{m_2}}{(a_1 + a_2)^{m_1+m_2+1} B(m_1+1, m_2+1)} \times \\ \times \left(1 + \frac{\tilde{z}-a}{a_1}\right)^{m_1} \left(1 - \frac{\tilde{z}-a}{a_2}\right)^{m_2}, \quad (7)$$

где $B(m_1, m_2)$ – β -функция Эйлера. (Причем при оценке параметров методом моментов в классе распределений Пирсона [15] искомого распределению соответствует β -распределение первого типа, а не распределение Пирсон IV, часто используемое для аппроксимации пробегов ионов в веществе, см., например, [16]). Однако аппроксимирующее β -распределение слишком быстро спадает при $\tilde{z} < 0$. Кроме этого при $\tilde{z} = 0$ полученная в результате моделирования эмпирическая плотность испытывает слабый разрыв. Для более точной аппроксимацией оказалась аппроксимация экспоненциальным распределением

$$f_E(\tilde{z}) = \alpha_e \exp(\alpha_e \tilde{z}), \quad \tilde{z} < 0. \quad (8)$$

На рис. 1 приведена аппроксимация результатов моделирования плотностью

$$f_p(\tilde{z}) = \begin{cases} C_B f_B(\tilde{z}), & \tilde{z} \geq 0, \\ C_E f_E(\tilde{z}), & \tilde{z} < 0. \end{cases} \quad (9)$$

Параметры плотности (9) подбирались методом наименьших квадратов с учетом усло-

вия нормировки $\int_{-\infty}^{+\infty} f_p(\tilde{z}) d\tilde{z} = 1$. Полученная

аппроксимация груба только при больших положительных значениях \tilde{z} (см. вставку (б) на рис. 1), которые не дают заметный вклад в распыление поверхности в диапазоне углов падения, рассматриваемых в данной работе.

При фиксированном \tilde{z} латеральное распределение числа рассеянных ионов хорошо аппроксимируется распределением

$$f_l(\rho | \tilde{z}) = \frac{\lambda(\tilde{z})}{2^{\mu/2} \Gamma\left(\frac{\mu}{2}\right)} \rho^{\mu-1} \times \beta^\mu(\tilde{z})$$

$$\times \exp\left(-\left(\frac{\rho}{\sqrt{2}\beta(\tilde{z})}\right)^{\lambda(\tilde{z})}\right), \quad (10)$$

где $\Gamma(x)$ – гамма-функция Эйлера. Такое выражение для плотности взято для того, чтобы при некотором выборе значений параметров (а именно $\lambda = 2$ и $\mu = 2$) получить плотность двумерного нормального распределения в полярной системе координат. При оценке всех трех параметров этого распределения (μ , β и λ) по выборочным моментам (5) получаются трудно аппроксимируемые зависимости параметров от \tilde{z} , которые к тому же трудны при разложении, выполняемом в разделе 2. Однако удовлетворительную аппроксимацию можно получить, если считать, что μ имеет значение 2, если $\tilde{z} > 0$, и значение около 4.5, если $\tilde{z} < 0$, а остальные два параметра оценивать по первым двум выборочным моментам (5).

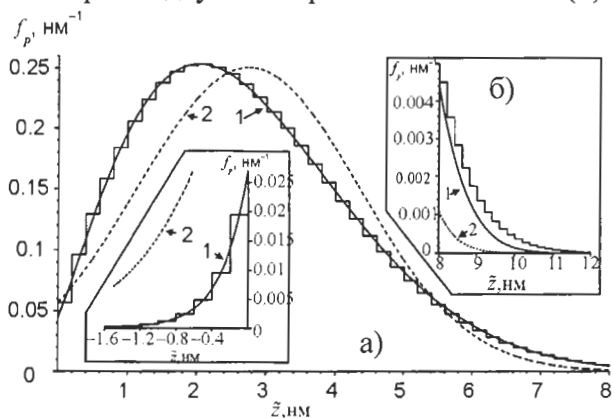


Рис. 1. Плотность числа рассеянных атомов от \tilde{z} : гистограмма – результат моделирования, сплошная линия 1 – результат аппроксимации плотностью f_p , линия 2 – результат аппроксимации плотностью нормального распределения. На вставке (а) приведено распределение при $\tilde{z} < 0$, на вставке (б) – при больших положительных значениях

На рис. 2 приведены статистические оценки параметров β , λ и их аппроксимации зависимостями

$$\beta(\tilde{z}) = \begin{cases} \beta_\infty - k_\beta \exp(-\alpha_\beta \tilde{z}), & \tilde{z} \geq 0, \\ \beta_0 + \beta_1 \tilde{z}, & \tilde{z} < 0; \end{cases}$$

$$\lambda(\tilde{z}) = \begin{cases} \lambda_\infty^+ - k_\lambda^+ \exp(-\alpha_\lambda^+ \tilde{z}), & \tilde{z} \geq 0, \\ \lambda_\infty^- - k_\lambda^- \exp(-\alpha_\lambda^- \tilde{z}), & \tilde{z} < 0; \end{cases} \quad (11)$$

где входящие в правые части параметры β_∞ , $k\beta_\infty$, λ_∞^+ являются постоянными, которые оценивались по результатам моделирования. При

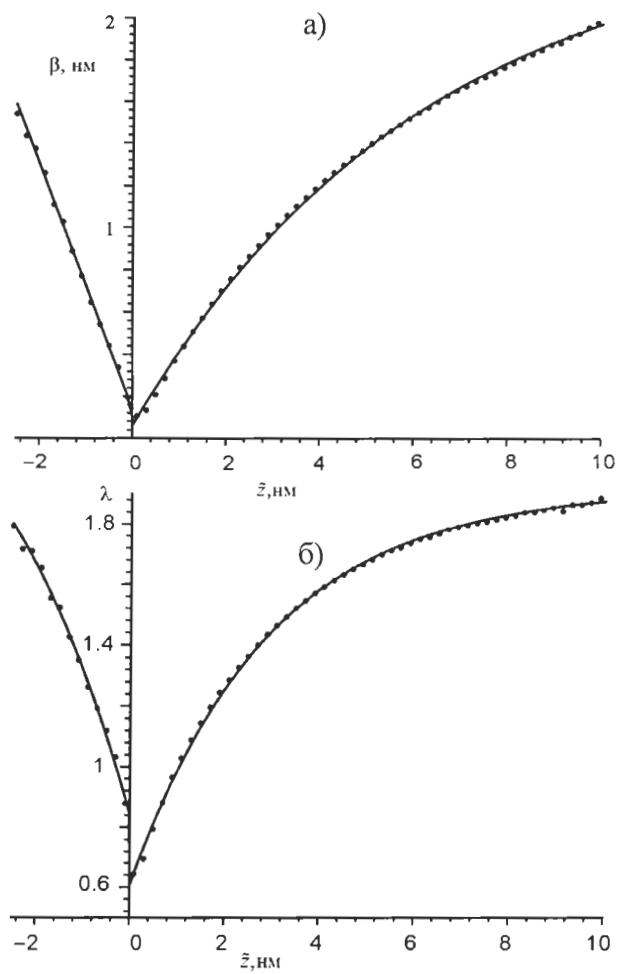


Рис. 2. Зависимость параметров β и λ от \tilde{z} , если $\mu = 4$ для $\tilde{z} < 0$, и $= 2$ для $\tilde{z} \geq 0$. Точками отображены результаты моделирования; сплошная линия – аппроксимация.

больших положительных \tilde{z} значение оценки параметра λ приближается к значению, которое соответствует нормальному распределению.

Плотность (10) с параметрами, имеющими вид (11), хорошо аппроксимирует результаты моделирования при всех значениях \tilde{z} за исключением близких к 0, см. рис. 3а и 3е, где приведены гистограммы и аппроксимации для значений \tilde{z} отстоящих от $\tilde{z} = 0$ на величину меньшую $L/2$ (≈ 0.135 nm). Однако при наклонном падении эта область дает малый вклад в распыление. С увеличением $|\tilde{z}|$ согласие быстро улучшается и сохраняется до самых больших значений $|\tilde{z}|$, см. рис. 3в) и рис. 3г), γ_2). При малых по абсолютной величине значениях $\tilde{z} < 0$ аппроксимации неудовлетворительны при значениях $\mu < 4$, а при $\tilde{z} \ll 0$ – неудовлетворительны при $\mu > 5$. При $4 \leq \mu \leq 5$ получаются аппроксимации достаточно хорошо согласующиеся с результатами моделирования, см. рис. 3г) – е) и рис. 3г₂) – е₂).

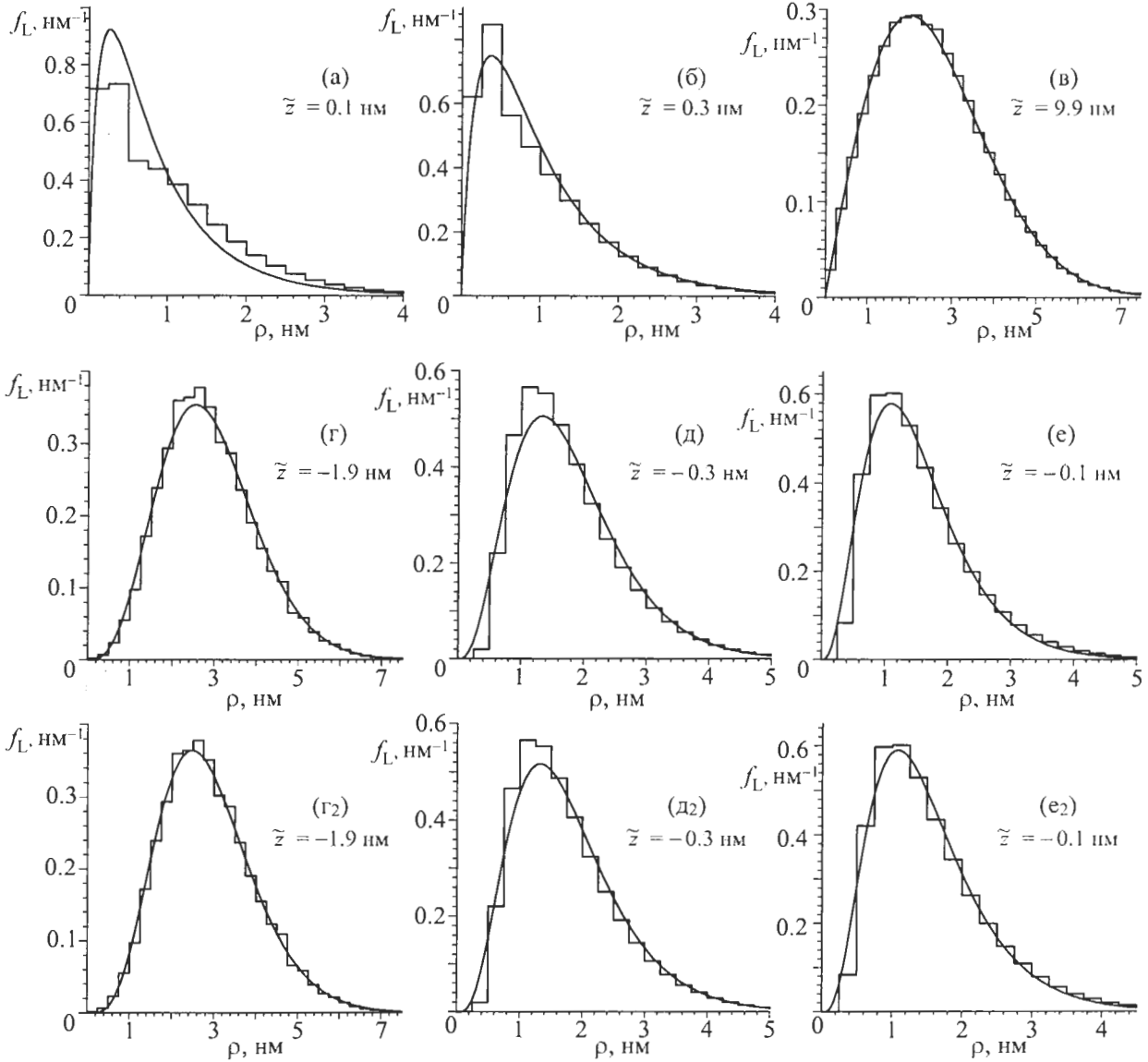


Рис. 3. Плотность распределения числа рассеянных ионов как функция ρ для различных значений \tilde{z} (значения приведены на рисунках). Гистограммы – результаты моделирования, линии – аппроксимации. На рис. (г), (д), (е) приведены результаты аппроксимации с $\mu = 4$; на рис. (г₂), (д₂), (е₂) – с $\mu = 5$.

За исключением малых значений \tilde{z} и ρ плотность распределения χ в некоторой точке мишени хорошо аппроксимируется

$$f_{\chi}(c) = \alpha(\rho)c^2 + \beta(\rho)c + \gamma(\rho), \quad -1 \leq c \leq 1, \quad \alpha/3 + \gamma = 1/2 \quad (12)$$

см. рис. 4, где приведены аппроксимации с коэффициентами α , β , γ найденными методом моментов по выборочным моментам (6). Общей закономерностью является увеличение среднего косинуса угла

$$\bar{\chi}(\tilde{z}, \rho) = \int_{-1}^1 c f_{\chi}(c; \tilde{z}, \rho) dc$$

с увеличением \tilde{z} . Это объясняется тем, что при первом столкновении первичного иона с атомом мишени последний, рассеивается в направлении близком перпендикулярному к

направлению движения первичного иона. На рис. 4а) виден хорошо выраженный пик распределения χ при $\rho = 0.12$ нм вблизи косинуса 90° , соответствующий дальним столкновениям первичного иона и атома мишени. Дополнительно было выполнено моделирование, при котором в оценке распределения χ не учитывались первично выбитые атомы (ПВА). В этом случае пик распределения χ при нм слабо выражен. Так как массы Ar и Si близки, то, испытав при малых \tilde{z} близкое столкновение с атомом мишени, первичный ион не достигает больших глубин. Большие глубины достигают первичные ионы, испытавшие на малых глубинах только очень слабые дальние столкновения, в результате которых направление движения практически не

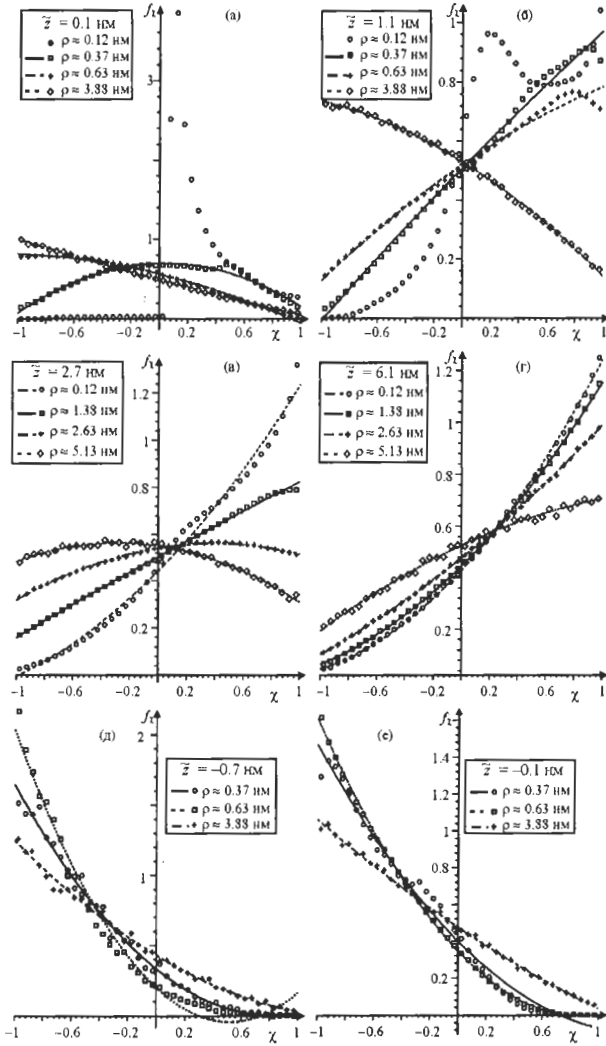


Рис. 4. Плотность распределения χ при некоторых значениях \tilde{z} и ρ . Символами указаны результаты моделирования, линиями – аппроксимации, параметры которых найдены методом моментов.

меняется. В результате потери энергии такими первичными ионами сечение столкновений становится таким, что на больших глубинах они выбивают атомы мишени в столкновениях близким к лобовым.

При $\tilde{z} < 0$ зависимость $\bar{\chi}(\tilde{z}, \rho)$ может быть удовлетворительно описана смесью распределений, где одно распределение призвано описать пик, вызванный ПВА, а второе – медленное убывание при больших ρ

$$\bar{\chi}(\tilde{z}, \rho) = \bar{\chi}_0(\tilde{z}) - \bar{\chi}_1(\tilde{z}) \left[\frac{1}{6} \frac{C_1(\tilde{z})}{\sigma_1(\tilde{z})} \left(\frac{\rho}{\sigma_1(\tilde{z})} \right)^3 e^{-\rho/\sigma_1(\tilde{z})} + \frac{1 - C_1(\tilde{z})}{\sigma_2(\tilde{z})} \frac{\rho}{\sigma_2(\tilde{z})} e^{-\rho/\sigma_2(\tilde{z})} \right]. \quad (13)$$

На рис. 5а) выборочно для некоторых глубин приведены результаты моделирования и их аппроксимация при помощи (13).

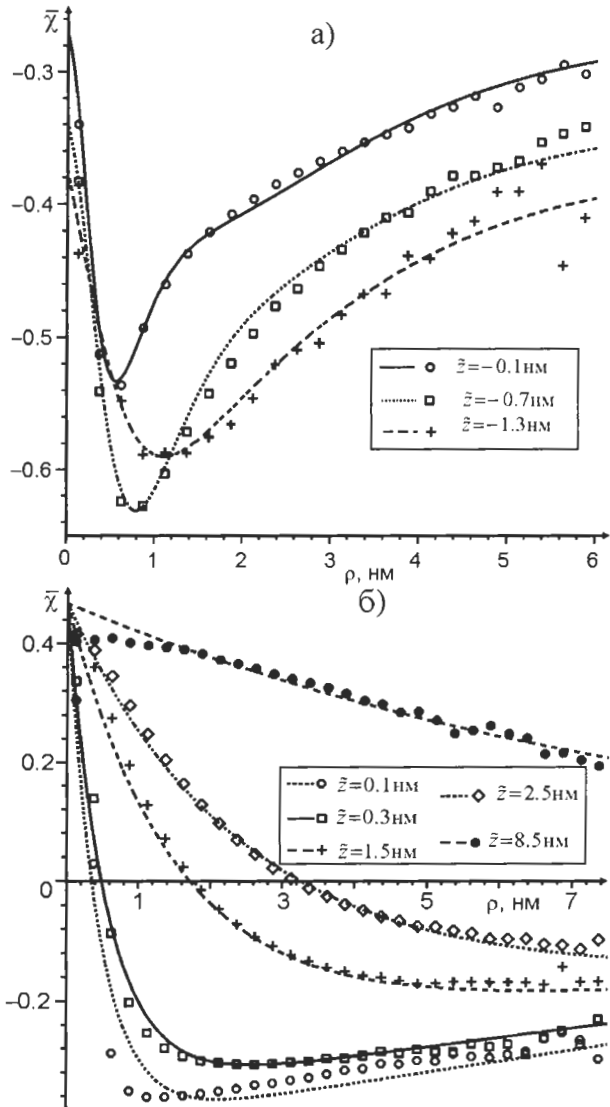


Рис. 5. Зависимость $\bar{\chi}$ от ρ и \tilde{z} : а) – при $\tilde{z} < 0$, б) – при $\tilde{z} > 0$. Символами показаны результаты моделирования, линиями – аппроксимация.

За исключением самых малых глубин (до глубин порядка L), при $\tilde{z} > 0$ зависимость $\bar{\chi}$ удовлетворительно аппроксимируется выражением

$$\bar{\chi}(\tilde{z}, \rho) = (a_{c0} - b_c(\tilde{z})) \exp\left(-\frac{\rho}{\lambda_c(\tilde{z})}\right) + b_c(\tilde{z}) + a_{c2} \exp(-\alpha_c \tilde{z} \rho), \quad (14)$$

где $\lambda_n(\tilde{z}) = \lambda_{n0} + \lambda_{n1} \tilde{z}^k$, $b_c(\tilde{z}) = a_{c10} + a_{c11} \tilde{z}^5$. На рис. 5б) приведены результаты аппроксимации с коэффициентами $\lambda_n(\tilde{z}) = 0.41 + 6.5 \tilde{z}^{1.22}$ нм, $b_c = -0.55 + 0.27 \tilde{z}^{0.32}$, полученные при использовании $a_{c2} = 0.02$ нм⁻¹,

$\alpha_n = 0.8 \text{ нм}^{-1}$. На рис. 5б) видно, что отклонение аппроксимации от результатов моделирования наблюдаются при малых глубинах (глубинах до L ; линия, соответствующая $\tilde{z} = 0.1 \text{ нм}$), а также на больших глубинах (начиная с 2.5 нм) и малых ρ . Оценки показывают, что отклонение на больших глубинах и малых ρ не даёт заметный вклад в распыление, при углах падения в диапазоне $20^\circ - 50^\circ$, если амплитуда рельефа мала.

Выбранная в данной работе аппроксимация среднего косинуса не является универсальной и физически обоснованной. Это связано с тем, что с одной стороны, при достаточно низких энергиях первичных ионов задача не может быть исследована аналитически, а с другой стороны, аппроксимация должна быть достаточно точной и удобной для разложения по малым параметрам a/R_x и a/R_y .

На рис. 6 приведена зависимость $\langle \bar{\chi}(\tilde{z}) \rangle$ (сплошная линия), полученная усреднением результатов моделирования (символы о) и найденная по полученным аппроксимациям

$$\langle \bar{\chi}(z) \rangle_\rho = \int_0^{+\infty} \bar{\chi}(\tilde{z}, \rho) f_L(\rho | \tilde{z}) d\rho. \quad (15)$$

При отрицательных \tilde{z} усреднение по полученным аппроксимациям (15) хорошо соответствует результатам моделирования. При $\tilde{z} > 5 \text{ нм}$ (15) лежит незначительно выше результатов моделирования, что является дополнительным оправданием пренебрежения отклонениями аппроксимации $\langle \bar{\chi}(\tilde{z}) \rangle$ от результатов моделирования при больших \tilde{z} и малых ρ , которые отмечались выше. При $0 < \tilde{z} < 2$ усреднение (15) проходит заметно ниже результатов моделирования. Это связано, как с недостаточной точностью аппроксимации $\bar{\chi}(\tilde{z}, \rho)$, так и с недостаточной точностью аппроксимации $f_L(\rho | \tilde{z})$. Для анализа формирования рельефа (в следующем разделе) приемлема такая аппроксимация с погрешностью, приводящей к усилению распыления из впадин. Поскольку, если и при такой аппроксимации формирование рельефа при наклонном падении не будет, то при более

точной аппроксимации формирования рельефа не будет тем более.

В целом, характерной особенностью является возрастание $\langle \bar{\chi}(\tilde{z}) \rangle_\rho$. Грубо эту зависимость можно описать функцией

$$\tilde{a}_c(\tilde{z}) = c_0 + (c_\infty - c_0)[1 - \exp(-\tilde{z}/\tilde{\lambda}_c)]. \quad (16)$$

На рис. 6 пунктиром построена такая грубая аппроксимация, которая в следующем разделе будет использована в простейшей модели, допускающей решение в аналитическом виде.

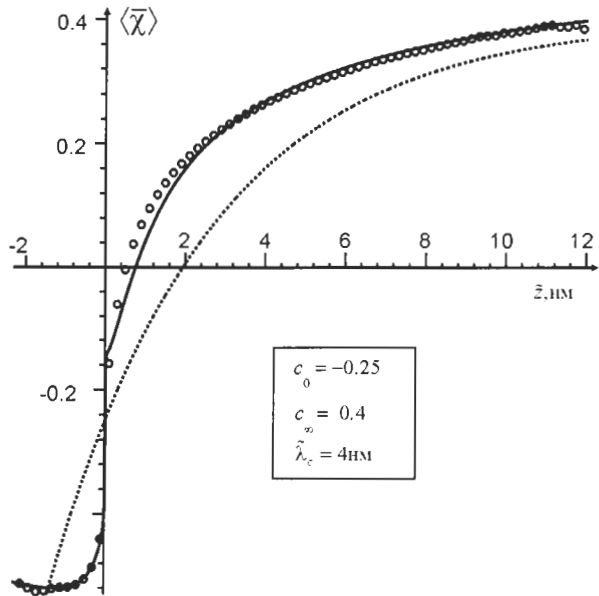


Рис. 6. Зависимость среднего направляющего косинуса направления движения рассеянного атома к оси падения первичного иона от глубины. Символами показаны результаты моделирования; сплошная линия – результат усреднения по полученным аппроксимациям, формула (15); линия из точек – аппроксимация (16).

Обозначим через φ угол между вектором $\vec{r} = (\tilde{x}, \tilde{y})$, где \tilde{x} и \tilde{y} – координаты точки рассеяния и вектором $\omega = (\omega_x, \omega_y)$, где ω_x и ω_y – косинусы направления движения атома после рассеяния к оси \tilde{X} и \tilde{Y} , соответственно. В силу симметрии относительно оси \tilde{Z} , для полного описания направления движения атома после очередного рассеяния достаточно знать плотность совместного распределения χ и φ .

На рис. 7 выборочно приведены полученные в результате моделирования оценки плотности совместного распределения χ и φ . Для удобства анализа, вместо трехмерной гистограммы, приведены двумерные рисунки, на которых зависимость от угла φ отображается

различными символами. За исключением очень малых отрицательных \tilde{z} ($\tilde{z} < -0.4$ нм), при малых ρ рассеяние на большие углы ϕ больше, чем на малые [см. рис. 7а₁) на котором видно, что оценка плотности растет с увеличением ϕ]. С увеличением ρ ситуация меняется на обратную: с увеличением ϕ плотность убывает. Это связано с тем, что рассеяния вызывают в основном атомы, выбитые на больших глубинах. Поскольку вблизи оси падения плотность числа рассеяний мала, для выбивания атомов при малых ρ налетающие атомы должны иметь направление движения в сторону оси падения. Следовательно, выбиваемые ими атомы будут иметь большие углы ϕ . Для выбивания атомов на больших расстояниях от оси падения эти атомы, наоборот, имеют преимущественно малые ϕ приводя к выбиванию атомов с малыми ϕ . С увеличением абсолютного значения \tilde{z} значение ρ_n ,

при котором происходит изменение характера зависимости плотности от ϕ , возрастает. Так при $\tilde{z} \approx -0.6$ нм, $\rho_n \approx 0.9$ нм, а при $\tilde{z} = -1.4$ нм, $\rho_n \approx 1.3$ нм (не приведено на рис. 7). При всех < 0 общей характерной особенностью является слабая зависимость плотности от ϕ при малых ρ , и возрастание зависимости с ростом ρ .

При малых положительных \tilde{z} наблюдается сильная зависимость оценки плотности от ϕ [см. рис. 7б₁)]. При этом рассеяние на большие углы при малых ρ мало и возрастает с ростом ρ . С увеличением \tilde{z} зависимость от ϕ уменьшается, причем сильнее при малых ρ [см. рис. 7в₁)]. Такое поведение ожидаемо, поскольку достигающие дальних границ каскада выбитые атомы чаще имеют низкую энергию и вектор ω , имеющий направление близкое к направлению вектора χ , приводя к выбиванию атомов в направлении вектора χ .

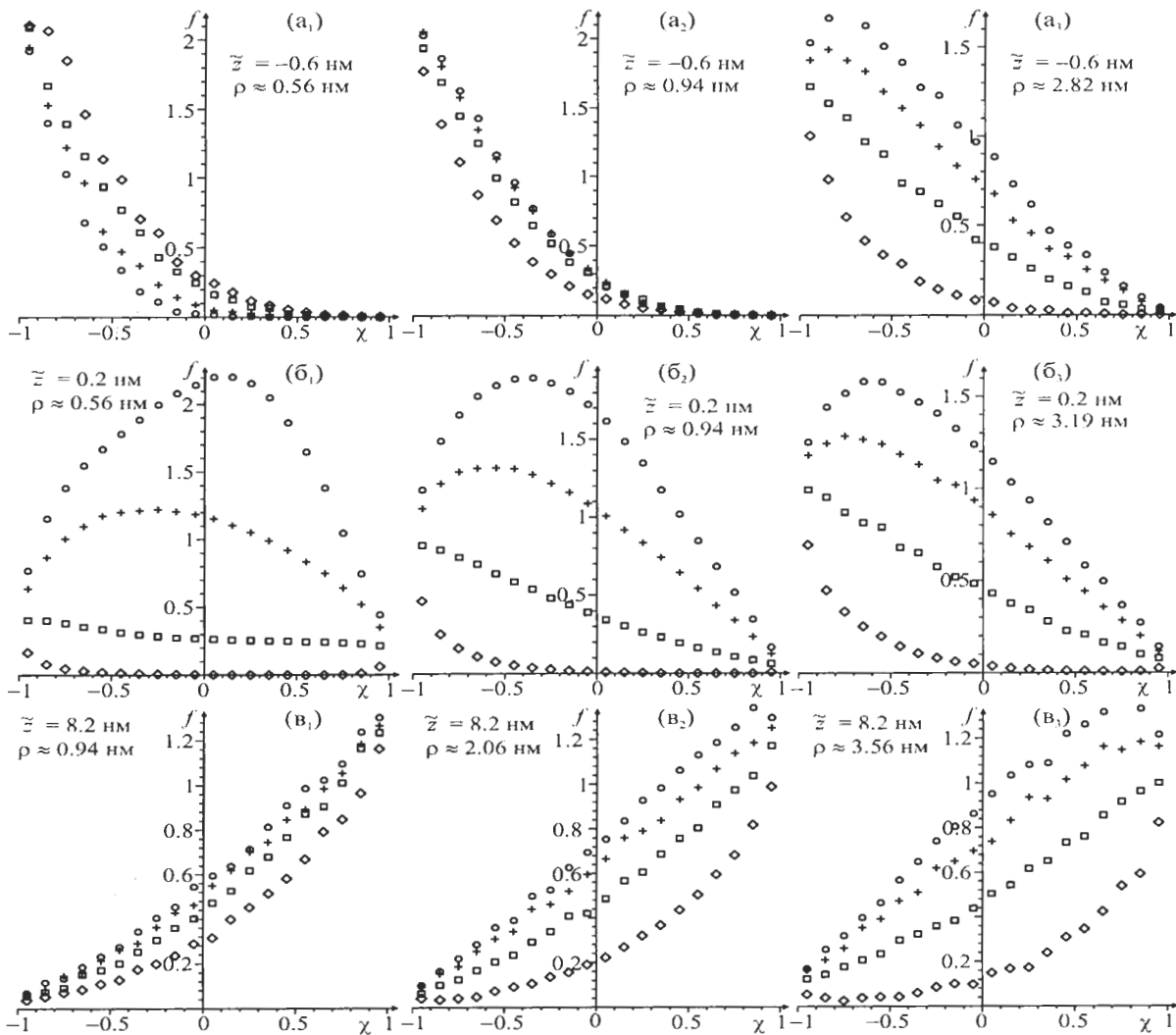


Рис. 7. Оценки плотности f совместного распределения χ и ϕ для некоторых \tilde{z} и ρ . Различными символами указаны значения ϕ : $\circ - 10^\circ$, $+$ $- 50^\circ$, $\square - 110^\circ$, $\diamond - 170^\circ$.

2. ВЛИЯНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЙ РАССЕЙНЫХ В КАСКАДЕ СТОЛКНОВЕНИЙ АТОМОВ НА ФОРМИРОВАНИЕ РЕЛЬЕФА

Будем считать, что локально поверхность имеет вид (3). Получим выражение для скорости распыления в некоторой произвольной точке O , которую без ограничения общности можно считать началом координат. Это выражение для скорости обычно ищется в указанной во введении системе координат $X'Y'Z'$; угол между скоростью первичного иона и нормалью к поверхности в точке в начале координат обозначается через φ [6]. Однако в приближении малых углов наклона поверхности, переход от $X'Y'Z'$ к XYZ приводит только к появлению в уравнении (4) слагаемого с первой производной высоты по координате и замене в выражениях $v_x(\varphi)$ и $v_y(\varphi)$ переменной φ на угол θ . Поскольку в данной работе исследуется поведение коэффициентов v_x, v_y , и не исследуется коэффициенты при первой производной по координате в (4), то, для краткости, координаты локальной системы координат $X'Y'Z'$ обозначаются так же, как и координаты глобальной системы координат XYZ .

Если первичный ион пересекает поверхность в точке с координатами $M_0 = (x, y, h(x, y))$, то расстояние от оси падения первичного иона до начала координат задается выражением

$$\rho = \sqrt{\left(\cos \varphi x - \frac{1}{2} \sin \varphi \left(x^2/R_x + y^2/R_y \right) \right)^2 + y^2}, \quad (17)$$

а смещение от M_0 до точки пересечения плоскости перпендикулярной направлению падения пучка и проходящей через начало координат – выражением

$$\tilde{z} = - \left[\sin \varphi x + \frac{1}{2} \cos \varphi \left(x^2/R_x + y^2/R_y \right) \right]. \quad (18)$$

Предположим, что выбитый атом выходит в вакуум, не испытав рассеяний на атомах мишени, из приповерхностного слоя толщиной Λ , если его единичный направляющий вектор \vec{e} и орт оси Z – вектор \vec{k} – составляют острый угол, то есть $\vec{e}\vec{k} > 0$. Λ имеет порядок половины среднего расстояния между атомами мишени. Задача существенно упрощается,

если предположить независимость χ и φ , и равномерное распределение φ на $[0, \pi]$. В этом случае для задания координат \vec{e} можно ввести угол $\hat{\varphi}$ между его проекцией на плоскость $\tilde{X}\tilde{Y}$ и осью \tilde{X} . Угол $\hat{\varphi}$ будет равномерно распределен на $[0, 2\pi]$. В результате, в системе координат $\tilde{X}, \tilde{Y}, \tilde{Z}$ вектор \vec{k} имеет координаты $(-\sin \varphi, 0, -\cos \varphi)$, вектор $\vec{e} = (\sin \vartheta \cos \hat{\varphi}, \sin \vartheta \sin \hat{\varphi}, \cos \vartheta)$, где ϑ – угол между направлением движения атома и осью $O\tilde{Z}$. Так как $0 \leq \vartheta \leq \pi$ и $0 \leq \varphi < \pi/2$, то условие распыления можно записать в виде

$$\chi < \frac{-\operatorname{tg} \varphi \cos \hat{\varphi}}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi \cos^2 \hat{\varphi}}}.$$

Используя независимость χ и $\hat{\varphi}$, и предполагая, что угол равномерно распределен на $[0, 2\pi]$, простое выражение для вероятности распыления атома (p_s) может быть получено, если предположить, что χ имеет плотность (12)

$$p_s = P \left\{ \chi < \frac{-\operatorname{tg} \varphi \cos \hat{\varphi}}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi \cos^2 \hat{\varphi}}} \right\} = \frac{1}{2\pi} \int_0^{2\pi} d\hat{\varphi} \int_{-1}^{\frac{-\operatorname{tg} \varphi \cos \hat{\varphi}}{\sqrt{1 + \operatorname{tg}^2 \varphi \cos^2 \hat{\varphi}}}} (\alpha c^2 + \beta c + \gamma) dc = \frac{2 - 3\bar{\chi}(\tilde{z}, \rho) \cos \varphi}{4}. \quad (19)$$

В этом приближении скорость распыления поверхности

$$v(\varphi, R) \approx J_0 \Omega \Sigma \Lambda \iint N_{\text{rec}}(\tilde{z}, \rho) p_s(\tilde{z}, \rho) \Phi dx dy, \quad (20)$$

где Σ – среднее число рассеяний в каскаде столкновений, вызванном падением одного первичного иона; N_{rec} – пространственное распределение числа рассеянных атомов, имеющих энергию большую E_x ; Ω – объем, приходящийся на один атом мишени. Разложение до первого порядка по малым параметрам a/R_x и a/R_y фактора, учитывающего влияние наклона поверхности на локальную плотность пучка ионов на поверхности мишени, имеет вид $\Phi = \cos \varphi - \sin \varphi \cdot x/R_x$. Интегрирование выполняется по всей плоскости xy .

Как было получено в разделе 1, распределения существенно зависят от знака \tilde{z} . Сле-

довательно, для разложения скорости распы-
 еâáí èúî î àèùî î àðàì àððàì a/R_x и a/R_y инте-
 грал (20) необходимо разбить на интегралы
 по областям, в которых сохраняется знак. Так
 как при исследовании формирования рельефа
 традиционно используются безразмерные
 переменные $\xi = x/a$, $\psi = y/a$, то перейдем к
 ним. В зависимости от знаков R_x и R_y урав-
 нение линии $\tilde{z} = 0$ будет эллипсом (если R_x и
 R_y одного знака) или гиперболой (если R_x и R_y
 разных знаков):

$$\frac{(\xi + \operatorname{tg} \varphi R_x/a)^2}{(\operatorname{tg} \varphi R_x/a)^2} + \frac{\psi^2}{(\operatorname{tg} \varphi \sqrt{R_x R_y}/a)^2} = 1,$$

$$R_x > 0, R_y > 0 \text{ или } R_x < 0, R_y < 0;$$

$$\frac{(\xi + \operatorname{tg} \varphi R_x/a)^2}{(\operatorname{tg} \varphi R_x/a)^2} - \frac{\psi^2}{(\operatorname{tg} \varphi \sqrt{-R_x R_y}/a)^2} = 1,$$

$$R_x < 0, R_y < 0 \text{ или } R_x > 0, R_y > 0.$$

При падении первичного иона по нормали
 на холм ($R_x > 0, R_y > 0$) в окрестности начала
 координат $\tilde{z} > 0$, а при падении во впадину
 ($R_x < 0, R_y < 0$) – $\tilde{z} < 0$. Этому соответствует
 стягивание эллипсов в точку в начале коор-
 динат при $\varphi \rightarrow 0$. Если радиусы кривизны
 имеют разные знаки, то при $\varphi \rightarrow 0$ окрест-
 ности начала координат \tilde{z} будет иметь один
 знак, если R_x или R_y положить равным беско-
 нечности, то есть в случае формирования
 волнообразного рельефа. Так как в данной
 работе исследуется формирование рельефа
 при наклонном падении, то такие случаи не
 будут рассматриваться. Насколько большим
 должен быть угол падения зависит от вели-
 чин R_x и R_y . Результаты нестационарного мо-
 делирования формирования рельефа и экс-
 периментов указывают, что на начальном эта-
 пе формирования рельефа абсолютные вели-
 чины этих параметров превосходят a более
 чем в десять раз.

На рис. 8 сплошными линиями отображе-
 ны границы областей постоянного знака \tilde{z} ,
 для значений $|R_x| = |R_y| = 10a$ и угле падения
 10° . Вклад в распыление в начале координат
 дают первичные ионы, пересекающие по-
 верхность на расстоянии от начала координат
 не более нескольких a . Следовательно, при
 падении первичных ионов под углами не
 слишком близкими к нулевому, в случае па-
 раметров R_x и R_y разных знаков можно пре-

небречь дальней левой границей при $R_x > 0$,
 $R_y > 0$ (рис. 8в)), и правой границей при $R_x < 0$,
 $R_y < 0$ (рис. 8г)). Таким образом, во всех четы-
 рех случаях граница области изменения знака
 лежит в одной из полуплоскостей. Разложе-
 ние подынтегрального выражения в (20) по
 параметрам a/R_x и a/R_y до первого порядка ма-

лости имеет вид $f = f_0 + f_x \frac{a}{R_x} + f_y \frac{a}{R_y}$, где

f_0, f_x, f_y – величины, не зависящие от кривиз-
 ны поверхности. Обозначим через D полу-
 плоскость $\xi < 0$, либо $\xi > 0$, в которой лежит
 линия $\tilde{z} = 0$. Для получения разложения ско-
 рости распыления до первого порядка малос-
 ти по этим параметрам $\iint_D f_0 dx dy$ достаточ-

но разложить до первого порядка малости по

a/R_x и a/R_y . Для полноты ниже будет приведе-
 но и сведение двойного интеграла к повтор-
 ному в полуплоскости, где \tilde{z} не изменяет
 знак. Рассмотрим подробнее разложение в
 полуплоскости, в которой \tilde{z} меняет знак.
 Обозначим через D_+ и D_- области, в которых
 $\tilde{z} > 0$ и $\tilde{z} < 0$, соответственно. Будем пользо-
 ваться тем, что в силу симметрии интеграл
 по всей области равен удвоенному интегралу
 по части области, где $\psi > 0$. Через ψ_+ обо-
 значим часть эллипса или гиперболы, удо-
 влетворяющую условию $\psi > 0$. При разло-
 жении будем предполагать, что $\operatorname{tg} \varphi \cdot R_x/a \gg 1$,

то есть $u \equiv \xi / \left(\operatorname{tg} \varphi \frac{R_x}{a} \right) \ll 1$.

Случай $R_x > 0, R_y > 0$. Интеграл по левой
 полуплоскости. Для получения разложения до
 первого порядка малости по параметрам a/R_x
 и a/R_y , достаточно удержать в разложении ψ_+
 члены с наименьшей степенью u , то есть

$$\psi_+ = \sqrt{-\xi/\varepsilon}, \text{ где } \varepsilon = \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \varphi \frac{a}{R_y}.$$

Таким обра-
 зом, интегрирование по области ограничен-
 ной эллипсом заменим интегрированием по
 области ограниченной параболой и прямой
 $\xi = \xi_1$. Если для описания среднего числа рас-
 сеянных атомов используется нормальное
 или показательное распределение, то можно
 считать, что $\xi_1 = -\infty$. Однако, в случае испо-

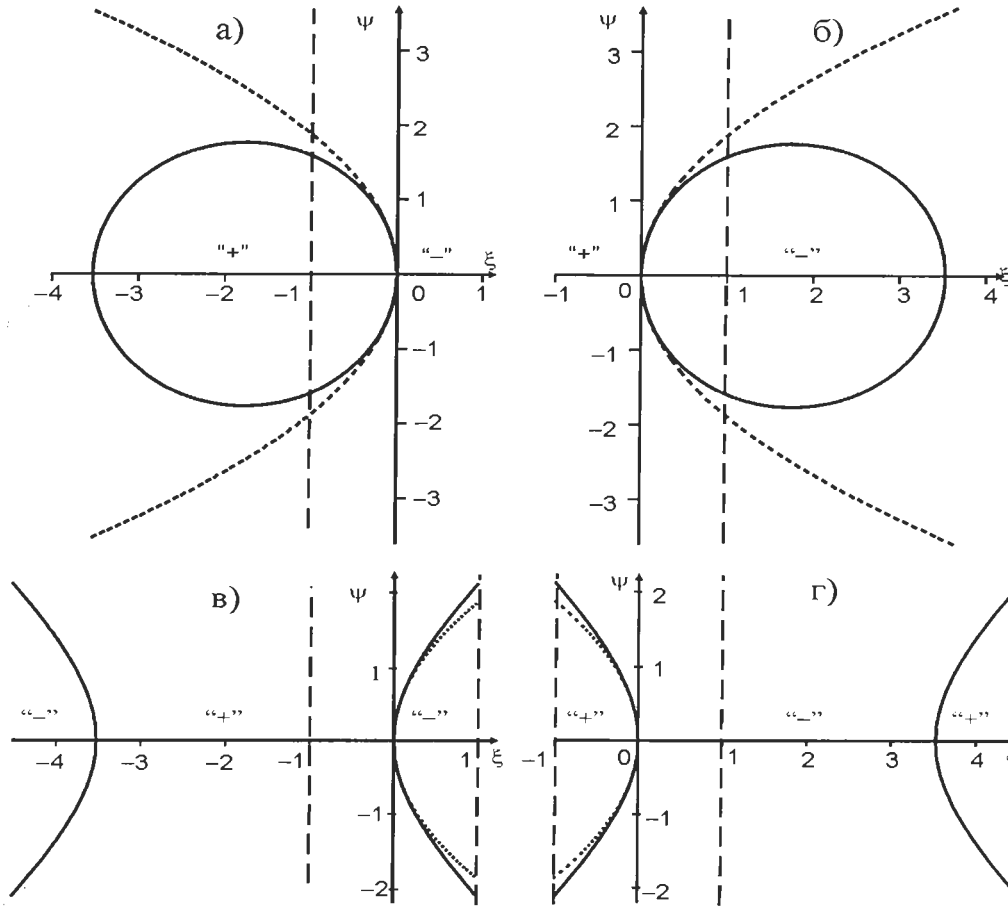


Рис. 8. Области постоянного знака $\tilde{z}(\xi, \psi)$ для различных знаков радиусов кривизны: (а) $R_x > 0, R_y > 0$; (б) $R_x < 0, R_y < 0$; (в) $R_x > 0, R_y < 0$; (г) $R_x < 0, R_y > 0$. Сплошной линией отображена $\tilde{z}(\xi, \psi) = 0$, точками – асимптотические по a/R_x и a/R_y границы интегрирования, пунктирными прямыми построены $\xi = -1$ и $\xi = +1$. Символами “+” и “-” указан знак $\tilde{z}(\xi, \psi) = 0$ внутри области.

льзования бета-распределения, имеющего ограниченный носитель, $\xi_1 = -(a_2 + a)/(a \sin \varphi)$.

$$\iint_{D_+} f_0^{(+)}(\xi, \psi) d\xi d\psi \approx 2 \int_{\xi_1}^0 d\xi \int_0^{\sqrt{-\xi/\varepsilon}} f_0^{(+)}(\xi, \psi) d\psi.$$

Разлагая интеграл по малому параметру ε , и удерживая члены до первого порядка, получим

$$\iint_{D_+} f_0^{(+)}(\xi, \psi) d\xi d\psi \approx 2 \int_{\xi_1}^0 d\xi \int_0^{+\infty} f_0^{(+)}(\xi, \psi) d\psi - \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \varphi \frac{a}{R_y} \int_0^{+\infty} f_0^{(+)}(0, \sqrt{t}) \sqrt{t} dt.$$

Здесь и далее через ξ обозначен коэффициент f_0 для областей D_+ и D_- соответственно. Таким же образом

$$\iint_{D_-} f_0^{(-)}(\xi, \psi) d\xi d\psi \approx 2 \int_{\xi_1}^0 d\xi \int_{\sqrt{-\xi/\varepsilon}}^{+\infty} f_0^{(-)}(\xi, \psi) d\psi =$$

$$= \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \varphi \frac{a}{R_y} \int_0^{+\infty} f_0^{(-)}(0, \sqrt{t}) \sqrt{t} dt. \quad (21)$$

Следовательно, интеграл по левой полуплоскости

$$\iint_D f_0(\xi, \psi) d\xi d\psi \approx 2d \int_0^{+\infty} f_0^{(+)}(\xi, \psi) d\psi + \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \varphi \frac{a}{R_y} \times \left(\int_0^{+\infty} f_0^{(-)}(0, \sqrt{t}) \sqrt{t} dt - \int_0^{+\infty} f_0^{(+)}(0, \sqrt{t}) \sqrt{t} dt \right).$$

Интеграл по правой полуплоскости

$$\iint_D f_0 d\xi d\psi \approx 2 \int_0^{\xi_2} d\xi \int_0^{+\infty} f_0^{(-)}(\xi, \psi) d\psi,$$

где, как и в случае левой полуплоскости, для нормального или показательного распределения можно считать, что $\xi_2 = +\infty$, а для бета-распределения $\xi_2 = (a_1 - a)/(a \sin \varphi)$.

Случай $R_x < 0, R_y < 0$. Аналогично предыдущему случаю, в правой полуплоскости

$$\iint_D f_0 d\xi d\psi \approx 2 \int_0^{\xi_2} d\xi \int_0^{+\infty} f_0^{(-)}(\xi, \psi) d\psi + \frac{1}{2} \operatorname{ctg} \varphi \frac{a}{R_y} \times$$

$$\times \left(\int_0^{+\infty} f_0^{(-)}(0, \sqrt{t}) \sqrt{t} dt - \int_0^{+\infty} f_0^{(+)}(0, \sqrt{t}) \sqrt{t} dt \right), \quad (22)$$

и в левой полуплоскости

$$\iint f_0 d\xi d\psi \approx 2 \int_{\xi_1}^0 d\xi \int_0^{+\infty} f_0^{(+)}(\xi, \psi) d\xi d\psi.$$

Случаи радиусов кривизны разных знаков. В линейном приближении по малым параметрам a/R_x и a/R_y случай $R_x > 0, R_y < 0$ сводится к случаю $R_x < 0, R_y < 0$, а случай $R_x > 0, R_y < 0$ – к случаю $R_x > 0, R_y > 0$.

2.1. ПРОСТЕЙШАЯ МОДЕЛЬ, ДОПУСКАЮЩАЯ РЕШЕНИЕ В ЭЛЕМЕНТАРНЫХ ФУНКЦИЯХ

Предположим:

1°. Распределение числа рассеянных атомов является нормальным, имеющим при падении по нормали вид подобный (2)

$$N_{\text{rec}} = \frac{1}{(2\pi)^{3/2} \alpha \beta^2} \exp\left(-\frac{(z-h+a)^2}{2\alpha^2} - \frac{x^2+y^2}{2\beta^2}\right),$$

где a, α, β – средняя глубина и страгглинги числа рассеянных атомов.

2°. $\bar{\chi}$ не зависит от ρ , а зависимость от описывается (16).

При таких предположениях нет необходимости разбивать область интегрирования на области одинакового знака \tilde{z} . Однако, поскольку нормальное распределение при $\tilde{z} \ll 0$ спадает медленней, чем получено в результате моделирования, а с другой стороны, аппроксимация $\bar{\chi}$ выражением (16) при $\tilde{z} < 0$ возрастает быстрее, чем наблюдается при моделировании, то такой упрощенный подход не позволит достаточно точно предсказать величины v_x и v_y . Поэтому для выяснения влияния учета зависимости p_s от \tilde{z} будут сравниваться величины, нормированные на соответствующие значения при нормальном падении.

В указанных предположениях скорость распыления можно записать в виде

$$v(\varphi, R) \approx \tilde{C} \iint \exp\left\{-\frac{\left[a + \sin \varphi x + \frac{1}{2} \cos \varphi \left(\frac{x^2}{R_x} + \frac{y^2}{R_y}\right)\right]^2}{2\alpha^2}\right\} -$$

$$\frac{\left[\cos \varphi x - \frac{1}{2} \sin \varphi \left(\frac{x^2}{R_x} + \frac{y^2}{R_y}\right)\right]^2 + y^2}{2\beta^2} \left\{1 - \frac{3}{2} \{c_0 + (c_\infty - c_0) \times\right.$$

$$\times \left[1 - \exp\left\{-\frac{\sin \varphi x + \frac{1}{2} \cos \varphi \left(\frac{x^2}{R_x} + \frac{y^2}{R_y}\right)}{\bar{\lambda}_c}\right\}\right] \right\} \times$$

$$\times \cos \varphi \left\{ \cos \varphi - \sin \varphi \frac{x}{R_x} \right\} dx dy,$$

где $\tilde{C} = \frac{1}{2} \frac{J_0 \Omega \Sigma \Lambda}{(2\pi)^{3/2} \alpha \beta^2}$, а интегрирование вы-

полняется по всей плоскости XY . Делая замену переменных $\xi = x/a$ и $\psi = y/a$, группируя аргумент экспоненты по степеням ξ и ψ , и, удерживая только линейные слагаемые по a/R_x и a/R_y , скорость распыления можно записать в виде

$$v = \left(1 - \frac{3}{2} c_\infty \cos \varphi\right) v_{\text{BH}} + \frac{3}{2} (c_\infty - c_0) \cos \varphi \hat{v}_{\text{BH}}, \quad (23)$$

где v_{BH} есть скорость распыления без учета зависимости p_s от \tilde{z} , а \hat{v}_{BH} – поправка, учитывающая эту зависимость. Выражения для v_{BH} и \hat{v}_{BH} имеют вид

$$\tilde{C} \alpha^2 \exp\left(-\frac{a^2}{2\alpha^2}\right) \iint \exp\left[-A\xi - \frac{1}{2} \left(B_1 + B_2 \frac{a}{R_x}\right) \xi^2 +\right.$$

$$\left. + C\xi^3 \frac{a}{R_x} - E\psi^2 - \frac{1}{2} B_2 \psi^2 \frac{a}{R_y} + C\xi\psi^2 \frac{a}{R_y}\right] \times$$

$$\times \left[\cos \varphi - \xi \frac{a}{R_x} \sin \varphi\right] d\xi d\psi$$

и отличаются только выражением для коэффициентов A и B_2 . В силу совпадения формы выражения для распределения N_{rec} с выражением для распределения упруго выделенной энергии (2) выражения для коэффициентов v_{BH} совпадают с выражениями, полученными в [6]. Коэффициенты A и B_2 для \hat{v}_{BH} помечены ниже, как \hat{A} и \hat{B}_2 .

$$A = \frac{a^2}{\alpha^2} \sin \varphi, \quad \hat{A} = \left(\frac{a^2}{\alpha^2} - \frac{a}{\tilde{\lambda}_c} \right) \sin \varphi,$$

$$B_1 = \left(\frac{a}{\alpha} \right)^2 \sin^2 \varphi + \left(\frac{a}{\beta} \right)^2 \cos^2 \varphi, \quad B_2 = \frac{a^2}{\alpha^2} \cos \varphi,$$

$$\hat{B}_2 = \left(\frac{a^2}{\alpha^2} - \frac{a}{\tilde{\lambda}_c} \right) \cos \varphi, \quad E = \frac{1}{2} \left(\frac{a}{\beta} \right)^2,$$

$$C = \frac{1}{2} \left[\left(\frac{a}{\beta} \right)^2 - \left(\frac{a}{\alpha} \right)^2 \right] \sin \varphi \cos \varphi.$$

Считая, что $\hat{A} > 0$, удерживая в подынтегральном выражении линейные по a/R_x , a/R_y слагаемые, и вычисляя интегралы, получим

$$v_{\text{BH}} = J_0 \Omega Y_0^{\text{BH}}(\varphi) \left(\cos \varphi + \Gamma_x \frac{a}{R_x} + \Gamma_y \frac{a}{R_y} \right),$$

$$\hat{v}_{\text{BH}} = J_0 \Omega \hat{Y}_0^{\text{BH}}(\varphi) \left(\cos \varphi + \hat{\Gamma}_x \frac{a}{R_x} + \hat{\Gamma}_y \frac{a}{R_y} \right), \quad (24)$$

где $\Gamma_y = -\frac{\beta^2}{a^2} \left(\frac{1}{2} B_2 + \frac{AC}{B_1} \right) \cos \varphi$,

$$\Gamma_x = \frac{A}{B_1} \sin \varphi - \frac{B_2}{2B_1} \left(1 + \frac{A^2}{B_1} \right) \cos \varphi - \frac{AC}{B_1^2} \left(3 + \frac{A^2}{B_1} \right) \cos \varphi$$

и $Y_0^{\text{BH}}(\varphi) = \frac{1}{2} \frac{\Lambda \Sigma a}{\sqrt{2\pi\alpha\beta}} B_1^{-1/2} \exp \left(-\frac{a^2}{2\alpha^2} + \frac{A^2}{2B_1} \right)$

совпадают с полученными в [6]; $\hat{\Gamma}_x$, $\hat{\Gamma}_y$ и \hat{Y}_0^{BH} получаются заменой A на \hat{A} , и A_2 на \hat{B}_2 в Γ_x , Γ_y и Y_0^{BH} , соответственно.

Обозначим коэффициенты v_x и v_y для случая, когда зависимость p_s от \tilde{z} не учитывается ($p_s = 1/2$) через v_x^{BH} и v_y^{BH} ($v_x^{\text{BH}} = J_0 \Omega Y_0^{\text{BH}} a \Gamma_x$, $v_y^{\text{BH}} = J_0 \Omega Y_0^{\text{BH}} a \Gamma_y$). И введем обозначения $\hat{v}_x^{\text{BH}} = J_0 \Omega \hat{Y}_0^{\text{BH}} a \hat{\Gamma}_x$, $\hat{v}_y^{\text{BH}} = J_0 \Omega \hat{Y}_0^{\text{BH}} a \hat{\Gamma}_y$. Так как с точностью до коэффициентов выражения (24) совпадают с выражением для скорости, приведенной в [6], и выражение для скорости (23) является линейной функцией v_{BH} и \hat{v}_{BH} , то уравнение эволюции поверхности будет иметь вид (4), а коэффициенты будут задаваться выражениями

$$v_x = \left(1 - \frac{3}{2} c_\infty \cos \varphi \right) v_x^{\text{BH}} + \frac{3}{2} (c_\infty - c_0) \cos \varphi \hat{v}_x^{\text{BH}},$$

$$v_y = \left(1 - \frac{3}{2} c_\infty \cos \varphi \right) v_y^{\text{BH}} + \frac{3}{2} (c_\infty - c_0) \cos \varphi \hat{v}_y^{\text{BH}}.$$

Для того чтобы показать детали поведения в исследуемом диапазоне углов ($20^\circ - 60^\circ$) на рис. 9 приведены зависимости нормированных коэффициентов в диапазоне углов падения $0^\circ - 75^\circ$, и не показана часть графика, лежащая выше оси абсцисс. Учет зависимости p_s от \tilde{z} приводит к тому, что критический угол изменения ориентации рельефа становится значительно меньше ($\theta_c \approx 35^\circ$ тогда как $\theta_c^{\text{BH}} \approx 48^\circ$), а на участке от 0° до θ_c графики $v_x/v_x(0)$ и $v_y/v_y(0)$ расположены значительно ближе друг к другу по сравнению с графиками $v_x^{\text{BH}}/v_x^{\text{BH}}(0)$ и $v_y^{\text{BH}}/v_y^{\text{BH}}(0)$.

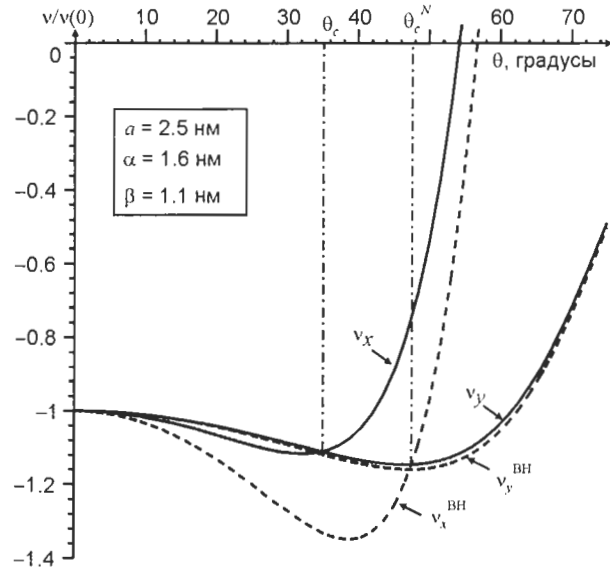


Рис. 9. Зависимость нормированных коэффициентов $v/v(0)$ (сплошные линии) и $v^{\text{BH}}/v^{\text{BH}}(0)$ (пунктирные линии) от угла падения первичного иона.

2.2. МОДЕЛЬ, УЧИТЫВАЮЩАЯ ДЕТАЛИ ПОЛУЧЕННЫХ В РАЗДЕЛЕ 1 РАСПРЕДЕЛЕНИЙ

В этом разделе, как и в предыдущем, φ и χ будут считаться независимыми; также будет предполагаться, что угол φ равномерно распределен на $[0, \pi]$; однако, будут учтены детали распределений среднего числа рассеянных атомов и $\bar{\chi}$ в предположении, что $\varphi \gg 0$. $N_{\text{rec}}(\tilde{z}, \rho) = f_p(\tilde{z}) f_l(\rho | \tilde{z}) / \rho$, где $f_p(\tilde{z})$ задавалась (9), $f_l(\rho | \tilde{z})$ – (10). Для $\bar{\chi}(\tilde{z}, \rho)$ используется аппроксимация (13) для области, в ко-

торой $\tilde{z} > 0$, и аппроксимация (14) для области, в которой $\tilde{z} < 0$. Подставив, используя (17) и (18), указанные распределения в (19), (20) и удерживая при помощи (21), (22) в разложении скорости по малым параметрам a/R_x и a/R_y слагаемые до первого порядка включительно, были получены выражения для скоростей распыления вида (24), но с коэффициентами, которые задаются двойными интегралами. В силу громоздкости явное выражение для этих коэффициентов не приводится. Следовательно, в приближении больших углов падения, как и в предыдущем п. 2.1, уравнение эволюции поверхности будет иметь вид (4).

Обозначим через v_{N_x} и v_{N_y} коэффициенты, полученные в результате разложения скорости по малым параметрам a/R_x и a/R_y без учета зависимости вероятности распыления атома от $\bar{\chi}$ (то есть, при $p_s = 1/2$), а через v_x и v_y коэффициенты, учитывающие эту зависимость. На рис. 10 приведены зависимости этих коэффициентов v_x^{BH} и v_y^{BH} коэффициентов и из п. 2.1 от угла падения в диапазоне $2.5^\circ - 75^\circ$. Для расчета коэффициентов, при $\tilde{z} < 0$ применялись аппроксимации параметров плотности f_l , полученные при использовании значения параметра μ равного 4. На промежутке $3^\circ - 15^\circ$ коэффициент v_{N_x} возрастает, вместо ожидаемого убывания. v_{N_x} и v_{N_y} испытывают при малых θ резкое убывание. Это связано как с тем, что разложение справедливо для больших углов, так и с относительно большой погрешностью аппроксимации распределений вблизи поверхности.

Замена нормального распределения для среднего числа рассеянных атомов, используемого при расчете v^{BH} , на более точное распределение, не приводит к существенному изменению поведения коэффициентов уравнения (v_{N_x} и v_{N_y}). В диапазоне углов падения от 20° до $\theta_c^N \approx 46^\circ$ выполняется $v_{N_x} < v_{N_y}$ и на поверхности должны формироваться ||-волны. Тогда как, учет зависимости вероятности распыления от $\bar{\chi}$ приводит к тому, что при углах падения свыше 20° ||-волны формироваться не могут: свыше 20° выполняется $v_x > v_y$. Если взять $N_{rec}(\tilde{z}, \rho) = f_B(\tilde{z}) f_l(\rho | \tilde{z}) / \rho$, с параметрами f_B , найденными методом моментов, то зависимости коэффициентов от θ заметно не

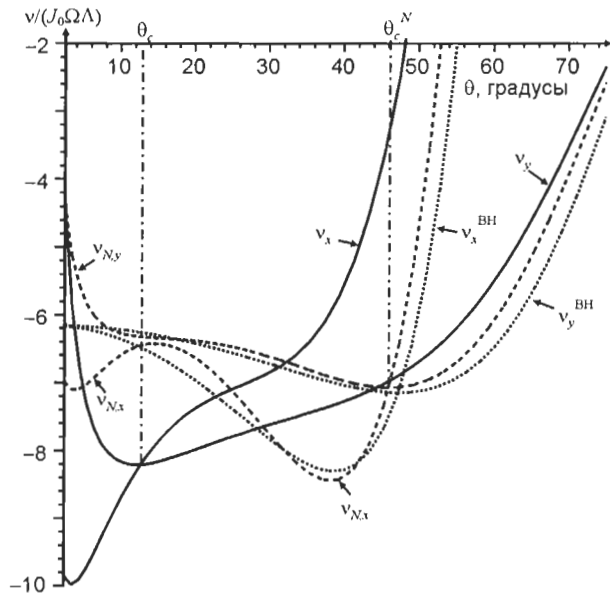


Рис. 10. Зависимость коэффициентов v (сплошная линия) и v_N (пунктирная линия) и v^{BH} (линия из точек) от угла падения первичного иона.

изменится, и качественный результат останется в силе: свыше 20° ||-волны формироваться не могут. Также не приводит к заметным изменениям в зависимости коэффициентов от θ применение f_l с аппроксимацией параметров для $\tilde{z} < 0$, найденных при использовании значения параметра μ равного 4.5 или 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В данной работе предпринята попытка получения уравнения эволюции поверхности на основе распределений, которые можно оценить при моделировании. Результаты моделирования развития каскада в неограниченной мишени показывают сильную зависимость от глубины среднего косинуса угла между направлением движения после очередного рассеяния выбитого атома и осью падения первичного иона ($\bar{\chi}$). Существенное упрощение задачи получается, если предположить, что χ и полярный угол $\hat{\phi}$ направляющего вектора скорости рассеянного атома независимы, и $\hat{\phi}$ распределен равномерно на $[0, 2\pi]$. В этом случае вероятность распыления атома p_s может быть достаточно точно выражена через $\bar{\chi}$ и, в предположении больших углов падения первичного иона, уравнение эволюции поверхности имеет вид уравнения Бредли-Харпера (4). Значения коэффициентов v_x и v_y этого уравнения таковы, что при углах

падения свыше 20° на поверхности не могут формироваться \parallel -волны; вместо этого на поверхности должны формироваться \perp -волны. Таким образом, учет зависимости вероятности распыления атома от $\bar{\chi}(\bar{z}, \rho)$ приводит к качественному изменению предсказания направленности волн на поверхности мишени при облучении. В диапазоне углов падения $20^\circ - 40^\circ$ различие между найденными значениями коэффициентов v_x и v_y мало. Следовательно, выполненные при получении коэффициентов упрощения могут приводить к существенному изменению результата. Результаты нестационарного моделирования формирования рельефа без учета переноса атомов под поверхность твердого тела [10, 9] можно интерпретировать как приближенное равенство коэффициентов v_x и v_y в диапазоне углов падения $20^\circ - 45^\circ$. Таким образом, рассмотренное приближение преувеличивает влияние зависимости ρ_x от $\bar{\chi}$. Причина такого преувеличения – предположение о независимости χ и ϕ . Изложенные в разделе 1.2 результаты моделирования показывают, что за исключением случая малых удалений от оси \bar{z} при $\bar{z} < 0$, плотность совместного распределения убывает с ростом ϕ . Это означает, что с увеличением угла падения углубления будут распыляться в большей степени, чем предсказывает рассмотренная в п. 2.2 модель, и разница в абсолютных величинах v_x и v_y будет меньше в диапазоне углов падения от 20° до 45° .

Несмотря на то, что рассмотренные в п. 2 простые модели преувеличивают влияние распределения направлений движения выбитых атомов, они позволяют сделать вывод: отсутствие формирования \parallel -волн при моделировании без учета переноса атомов в каскадах столкновений в работах [9, 10] связано не с особенностями распределения среднего числа рассеянных атомов, а с особенностью распределения направлений движения выбитых атомов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Makeev M. A., Cuerno R., Barabási A.-L. Morphology of ion-sputtered surfaces//Nucl. Instr. And Meth. B. – 2002. – Vol. 197. – P. 185-227.
2. Cuerno R., Castro M., Munoz-García J., Gago R., Vázquez L. Nanoscale pattern formation at surfaces under ion-beam sputtering: a perspective from continuum models//Nucl. Instr. and Meth. B. – 2011. – Vol. 269. – P. 894-900.
3. Pahlovy S.A., Mahmud S.F., Yanagimoto K., Miyamoto I. Ripple formation on atomically flat cleaved Si surface with roughness of 0.038 nm rms by low-energy Ar^{1+} ion bombardment//J. Vac. Sci. Technol. A. – 2011. – Vol. 29, No. 2. – P. 021015-021019.
4. Basu T., Mohanty J.R., Som T. Unusual pattern formation on Si(100) due to low energy ion bombardment// Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. – P. 9944-9948.
5. Mishra P., Ghose D. The rotation of ripple pattern and the shape of the collision cascade in ion sputtered thin metal films//J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104. – P. 094305-094309.
6. Bradley R.M., Harper J.M.E. Theory of ripple topography induced by ion bombardment//J. Vac. Sci. Technol. A. – 1988. – Vol. 6. – P. 2390-2395.
7. Feix M., Hartmann A.K., Kree R., Munoz-García J., Cuerno R. Influence of collision cascade statistics on pattern formation of ion-sputtered surfaces//Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – P. 125407-125420.
8. Hossain M.Z., Freund J.B., Johnson H.T. Ion impact energy distribution and sputtering of Si and Ge//J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 103513-103518.
9. Губарев А.А., Яковлев Д.А. Моделирование формирования рельефа поверхности кремния при облучении ионами аргона с энергией 1 кэВ //Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. – 2012. – № 8. – С. 8-16.
10. Губарев А.А., Яковлев Д.А. Имитационное моделирование образования рельефа на первоначально плоской поверхности твердого тела. Часть I. Расчет без учета модификации мишени в объеме//Вестник Донецкого национального университета. Сер. А: Естеств. науки. – 2009. – Вып. 2. – С. 198-205.
11. Hautala M., Koponen I. Simulation of submicron-scale erosion and ripple formation on ion bombarded solid surfaces//Nucl. Instr. and Meth. B. – 1996. – Vol. 117. – P. 95-100.
12. Koponen I., Hautala M., Sievänen O.-P. Simulation of self-affine roughening and ripple formation on ion bombardment amorphous carbon surface//Nucl. Instr. and Meth. B. – 1997. – Vol. 129. – P. 349-355.
13. Eckstein W. Computer simulation of ion-solid interactions. – New York: Springer-Verlag, 1991. – 296 p.

14. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. – New York: Pergamon Press, 1985. – 321 p.
15. Кендалл М., Стьюарт А. Теория распределений. – М.: Наука, 1966. – 588 с.
16. Таблицы параметров пространственного распределения ионно-имплантированных примесей/Под. Ред. А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. – Минск: Изд-во БГУ, 1980. – 352 с.
8. Hossain M.Z., Freund J.B., Johnson H.T. Ion impact energy distribution and sputtering of Si and Ge//J. Appl. Phys. – 2012. – Vol. 111. – P. 103513-103518.
9. Gubarev A.A., Yakovlev D.A. Modelirovanie formirovaniya rel'efa poverhnosti kremniya pri obluchenii ionami argona s energiej 1 keV// Poverhnost'. Rentgen., sinhrotr. i nejtron. issled. – 2012. – № 8. – S. 8-16.
10. Gubarev A.A., Yakovlev D.A. Imitacionnoe modelirovanie obrazovaniya rel'efa na pervonachalno ploskoj poverhnosti tverdogo tela. Chast' I. Raschet bez ucheta modifikacii misheni v ob'eme //Vestnik Doneckogo nacional'nogo universiteta. Ser. A: Estestv. nauki. – 2009. – Vyp. 2. – S. 198-205.

LITERATURA

1. Makeev M. A., Cuerno R., Barabási A.-L. Morphology of ion-sputtered surfaces//Nucl. Instr. And Meth. B. – 2002. – Vol. 197. – P. 185-227.
2. Cuerno R., Castro M., Munoz-García J., Gago R., Vázquez L. Nanoscale pattern formation at surfaces under ion-beam sputtering: a perspective from continuum models//Nucl. Instr. and Meth. B. – 2011. – Vol. 269. – P. 894-900.
3. Pahlovy S.A., Mahmud S.F., Yanagimoto K., Miyamoto I. Ripple formation on atomically flat cleaved Si surface with roughness of 0.038 nm rms by low-energy Ar⁺ ion bombardment//J. Vac. Sci. Technol. A. – 2011. – Vol. 29, No. 2. – P. 021015-021019.
4. Basu T., Mohanty J.R., Som T. Unusual pattern formation on Si(100) due to low energy ion bombardment// Applied Surface Science. – 2012. – Vol. 258. – P. 9944-9948.
5. Mishra P., Ghose D. The rotation of ripple pattern and the shape of the collision cascade in ion sputtered thin metal films//J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 104. – P. 094305-094309.
6. Bradley R.M., Harper J.M.E. Theory of ripple topography induced by ion bombardment//J. Vac. Sci. Technol. A. – 1988. – Vol. 6. – P. 2390-2395.
7. Feix M., Hartmann A.K., Kree R., Munoz-García J., Cuerno R. Influence of collision cascade statistics on pattern formation of ion-sputtered surfaces//Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71. – P. 125407-125420.
11. Hautala M., Koponen I. Simulation of submicron-scale erosion and ripple formation on ion bombarded solid surfaces//Nucl. Instr. and Meth. B. – 1996. – Vol. 117. – P. 95-100.
12. Koponen I., Hautala M., Sievänen O.-P. Simulation of self-affine roughening and ripple formation on ion bombardment amorphous carbon surface//Nucl. Instr. and Meth. B. – 1997. – Vol. 129. – P. 349-355.
13. Eckstein W. Computer simulation of ion-solid interactions. – New York: Springer-Verlag, 1991. – 296 p.
14. Ziegler J.F., Biersack J.P., Littmark U. The stopping and range of ions in solids. – New York: Pergamon Press, 1985. – 321 p.
15. Kendall M., St'yuart A. Teoriya raspredelenij. – М.: Nauka, 1966. – 588 с.
16. Tablicy parametrov prostranstvennogo raspredeleniya ionno-implantirovannyh primesej/Под. Ред. А.Ф. Буренков, Ф.Ф. Комаров, М.А. Кумахов, М.М. Темкин. – Минск: Изд-во БГУ, 1980. – 352 с.

ПОЛУЧЕНИЕ ВЫСОКОКАЧЕСТВЕННЫХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ АКТИВИРОВАННОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, К.И. Кошевой, О.А. Опалев, В.Е. Стрельницкий

*Национальный научный центр “Харьковский физико-технический институт”
Украина*

Поступила в редакцию 24.12.2012

Проведен литературный обзор некоторых особенностей и общих закономерностей процесса получения алмазных покрытий химическим газофазным осаждением. Приведены теоретические и экспериментальные результаты исследований, посвященные вопросу получения высококачественных алмазных покрытий с большими скоростями роста. На основании анализа приведенных данных определены наиболее перспективные направления дальнейших исследований при разработке процессов производства высококачественных алмазных материалов. **Ключевые слова:** алмазные покрытия, метод химического газофазного осаждения, скорость роста покрытия, дефектность покрытия.

ОТРИМАННЯ ВИСОКОЯКІСНИХ АЛМАЗНИХ ПОКРИТТІВ МЕТОДАМИ АКТИВОВАНОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАДЖЕННЯ

В.І. Грицина, С.Ф. Дудник, К.І. Кошовий, О.А. Опалєв, В.Є. Стрельницький

Проведено літературний огляд деяких особливостей та загальних закономірностей процесу отримання алмазних покриттів хімічним газофазним осадженням. Наведено теоретичні й експериментальні результати досліджень, що присвячені питанню отримання високоякісних алмазних покриттів з великою швидкістю росту. На підставі аналізу наведених даних визначені найбільш перспективні напрямки подальших досліджень при розробці процесів виробництва високоякісних алмазних матеріалів.

Ключові слова: алмазні покриття, метод хімічного газофазного осадження, швидкість росту покриття, дефектність покриття.

SYNTHESIS OF HIGH-QUALITY DIAMOND COATINGS BY METHODS OF ACTIVATED CHEMICAL VAPOR DEPOSITION

V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, K.I. Koshevoi, O.A. Opalev, V.E. Strel'nitskij

Literature review of some features and common mechanism of processes of diamond coatings synthesis by a chemical vapor deposition have been presented. Theoretical and experimental results of study of high-quality diamond coatings synthesis with high deposition growth rates have been given. On the basis of the analysis of the given data the most perspective directions of further developments of technology of industrial production of high-quality diamond materials are determined.

Keywords: diamond coatings, chemical vapor deposition, the coating growth rate, defect structure of coatings.

ВВЕДЕНИЕ

На сегодняшний день процессы получения алмазных покрытий методами активированного газофазного осаждения достаточно освоены. Они имеют отличия по типу оборудования, используемого для реализации этих процессов, и, соответственно, по устройствам и их характеристикам. Однако, независимо от существующих различий, показано, что данными методами можно получать алмазные покрытия, приближающиеся по ряду свойств, а в некоторых случаях, и превышающие свойства высококачественных при-

родных алмазов [1]. Тем не менее, несмотря на ряд преимуществ данного метода по сравнению с методом получения искусственных алмазов при сверхвысоких давлениях (это, прежде всего, касается возможности формировать как тонкие, так и достаточно толстые пленки больших размеров с уникальными свойствами, присущему алмазу как материалу), коммерческое использование алмазных пленок весьма ограничено. Причин здесь много и одна из них связана с проблемой получения алмазных покрытий с воспроизводимым высоким качеством и высокой произво-

льностью. Получение высококачественных алмазных покрытий при снижении их стоимости сделает экономически оправданным их использование в электронике, в приборостроении, в частности, при создании радиационноустойчивых детекторов ионизирующего излучения большой интенсивности, а также в других приложениях, где востребованы те или иные свойства алмаза.

ОСОБЕННОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ МЕТОДАМИ АКТИВИРОВАННОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ

Одна из особенностей процесса получения алмазных покрытий методом активированного газофазного осаждения заключается в том, что он осуществляется в области температур и давлений, где единственной термодинамически стабильной модификацией углерода является графит. В работе [2] проанализированы роль термодинамических и кинетических факторов в процессах зарождения и роста алмазных покрытий из газовой фазы с участием химических реакций. Поскольку речь касается получения метастабильной модификации углерода, то подход, применявшийся в практике процессов получения покрытий из газовой фазы, при котором области температур, давлений, составов газовой фазы, необходимые для формирования того или иного покрытия, могли быть достаточно хорошо предсказаны на основании термодинамических расчетов изменения свободной энергии данной системы в результате протекания химических реакций, при получении алмазных покрытий не применим. Собственно это и было основанием для авторов некоторых теоретических исследований в свое время сделать заключение о невозможности получения алмаза таким методом [2]. Тем не менее, экспериментально была показана возможность получения газофазным методом алмазных покрытий. Исследования показали, что такая возможность обусловлена селективностью процесса взаимодействия атомарного водорода с поверхностью углеродного конденсата, при которой скорость реакции газификации графита пре-

вышает скорость газификации алмазной фазы. Для того, чтобы обеспечить необходимую концентрацию атомарного водорода, при которой скорость газификации графита достаточна, чтобы рост алмазной фазы не блокировался, требуется дополнительная активация газовой фазы. Для активации реакционной газовой смеси используются в основном термические или электрические методы активации [3]. При термической активации рядом с подложкой, на которую предполагается наращивать алмаз, располагают проволоку из тугоплавкого металла (W, Ta). Ее раскаляют до температуры ~2000 °С, при которой диссоциация молекул H₂ происходит с достаточно большой скоростью (метод "горячей нити"). Для электрической активации используют различные формы электрического разряда (дуговой, тлеющий) с применением как постоянного, так и переменного тока (СВЧ, импульсный режим). В настоящее время для активации рабочего газа чаще всего используют СВЧ разряд.

Задача получения высокочистых и совершенных в кристаллическом отношении алмазных осадков методом осаждения из газовой фазы осложняется по сравнению с получением других высокочистых материалов этим методом, например, кремния, германия и др. по нескольким причинам.

1. Источником загрязнений может быть тот же элемент, из которого состоит покрытие, какой бы чистоты не был исходный прекурсор. В остальном, конечно, требования к чистоте газов и максимально возможное исключение других источников загрязнений растущего осадка остается.

2. Поскольку процесс активированного газофазного осаждения алмазного покрытия осуществляется в условиях очень далеких от равновесия, то не применим прием получения высококачественных кристаллических осадков в условиях роста с малым пересыщением, когда за счет протекания обратных реакций могут удаляться дефекты роста.

3. Температурный интервал получения алмазных покрытий близок к температуре начала его графитизации, что исключает возможность повышения его качества путем термообработки.

Несмотря на эти моменты, касающиеся получения алмазных покрытий, газофазные методы имеют исключительно широкие возможности в создании различных материалов и оказания влияния на их свойства через большое число параметров, управляющих этим процессом. Они являются одними из базовых процессов получения материалов самой высокой чистоты и совершенства для микроэлектроники. Это обстоятельство, а также имеющиеся экспериментальные результаты по получению высококачественных алмазных покрытий дают основание считать, что обозначенная выше задача со временем будет успешно решена.

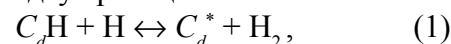
НЕКОТОРЫЕ ОБЩИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПРОЦЕССА ПОЛУЧЕНИЯ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ ОСАЖДЕНИЕМ ИЗ ГАЗОВОЙ ФАЗЫ

Исследованию закономерностей при получении алмазных покрытий осаждением из газовой фазы, выяснению механизмов формирования таких осадков посвящено огромное количество работ. Общим при рассмотрении этих вопросов является признание всеми исследователями ключевой роли атомарного водорода в процессах роста алмазной фазы на поверхности конденсата. Этого нельзя сказать о роли того или иного углеродосодержащего соединения при выборе его в качестве прекурсора и о влиянии, а точнее, определяющей роли какой либо из компонент газовой фазы в виде углеродосодержащих соединений и их радикалов у поверхности подложки при получении алмазных покрытий. Принимая во внимание это обстоятельство, автор работы [4] предложил упрощенную модель процесса получения алмазного покрытия и на ее основе получил простые математические выражения для скорости роста в зависимости от концентрации адсорбированного атомарного водорода и углеродосодержащего соединения, не рассматривая его конкретную формулу. Кроме того, автор данной работы на основе такой модели предложил выражение для оценки дефектности растущего осадка. Не ставя задачу детального рассмотрения теоретических аспектов в вопросе влияния условий осаждения на скорость рос-

та и дефектность алмазных покрытий, представляется целесообразным несколько подробнее остановиться на результатах, полученных в данной работе, поскольку она затрагивает в целом проблему данного обзора, особенно такого вопроса как дефектность.

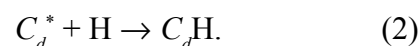
Признавая сложность и комплексность процессов, протекающих в газовой фазе и на подложке при росте алмазных покрытий, для описания которых, возможно, следует рассматривать не одну сотню реакций, автор работы [4] считает, что, по существу, можно ограничиться рассмотрением всего нескольких общих стадий. Это – активация поверхности, адсорбция на свободных активных центрах, десорбция и встраивание в кристаллическую решетку. Рассматривается обычный газофазный процесс, в котором температура подложки около 1200 К и углеродосодержащий прекурсор вводится в реакционный объем вместе с водородом. Хотя температура оказывает большое влияние на процессы, протекающие при росте покрытия, в данной модели она принимается неизменной. Считается также, что при росте алмазного покрытия количество образующегося углерода не алмазной модификации относительно невелико, чтобы можно было не учитывать его при рассмотрении вопроса о скорости роста конденсированной фазы.

Химия роста алмазного покрытия, связанная со стадией активации поверхности, в упрощенном виде может быть представлена протеканием двух реакций.



где C_dH – гидрогенизированный центр адсорбции, а C_d^* – свободный центр адсорбции (не занятый атомом водорода).

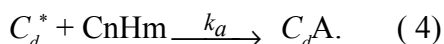
Свободный центр адсорбции может взаимодействовать с атомарным водородом по реакции:



Из-за большого изменения свободной энергии для реакции (2) обратный процесс с термической десорбцией атомарного водорода пренебрежимо мал. Исходя из этих реакций, относительная плотность свободных центров адсорбции f^* на поверхности роста покрытия будет определяться следующим выражением:

$f^* = [C_d^*]/[C_d^*] + [C_dH] = k_1X_H/(k_1 + k_2)X_H$, (3)
 где k_i – константа скорости реакций (1) – (2), а X_H – мольная доля атомарного водорода на поверхности.

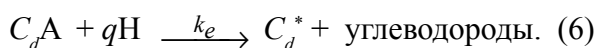
Следующая стадия – адсорбция на свободных центрах углеводородного химически активного соединения (радикала, ненасыщенной молекулы):



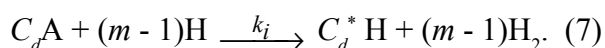
Адсорбированный комплекс C_nH_m может возвратиться в газовую фазу за счет термической десорбции по реакции:



или за счет взаимодействия с атомарным водородом (реакция травления):



Встраивание в кристаллическую решетку алмаза идет по реакции:



Исходя из совокупности реакций (1) – (7) и в предположении, что реакция (6) и (7) являются реакциями первого порядка по отношению к $[H]$, автором рассматриваемой работы было получено выражение для скорости роста G алмазного покрытия

$$G = g_1 f^* [C_nH_m][H]/g_2 + [H], \quad (8)$$

где $g_1 = k_j k_a n_s / (k_e + k_j) n_d$, (9)

$$g_2 = k_d / (k_e + k_j), \quad (10)$$

а n_s и n_d – соответственно общая плотность центров адсорбции на растущей поверхности конденсата (mol/cm^2) и молярная плотность алмаза (mol/cm^3).

Используя экспериментальные данные и оценочные значения для величин, входящих в уравнение (8), автор показал, что полученное простое выражение для скорости роста алмазного покрытия эмпирически может предсказывать измеряемые экспериментально скорости роста алмазных покрытий с приемлемой точностью.

Рассматривая вопрос о связи условий роста с дефектностью алмазного покрытия, автор работы [4] исходит из модели, согласно которой образование дефекта происходит в результате реакции между ближайшими парами адсорбата до их встраивания в кристаллическую решетку. Безусловно, такое рассмот-

рение, отмечает автор, может предсказать только качественно изменение дефектности покрытия и из всего множества возможных дефектов в алмазных покрытиях (включения sp^2 углерода, примеси замещения, внедрения, вакансии, дислокации и др.), оно применено для включений sp^2 -углерода и водорода.

Исходя из таких посылок скорость образования дефектов A_{def} должна быть пропорциональна количеству пар адсорбированных комплексов C_dA

$$A_{\text{def}} = k_{\text{def}} [C_dA]^2, \quad (11)$$

где k_{def} – зависящая от температуры константа скорости образования дефекта.

Относительная доля дефектов в осадке X_{def} будет определяться отношением скорости образования дефектов к скорости роста покрытия. Если представить скорость роста покрытия исходя из реакции (7) в виде:

$$G = k_j [C_dA][H]/n_d \quad (12)$$

то $X_{\text{def}} = k_{\text{def}} n_d G / k_j^2 [H]^2$. (13)

При постоянной температуре подложки

$$X_{\text{def}} \sim G/[H]^2. \quad (14)$$

Хотя под X_{def} может рассматриваться только ограниченная часть спектра дефектов, из выражения (14) следует, что качество алмазного осадка, с одной стороны, может улучшаться при уменьшении скорости его роста, а с другой стороны, не исключает возможности получения алмазного покрытия без ухудшения его качества при высоких скоростях роста. В последнем случае для этого необходимо обеспечить высокую концентрацию атомарного водорода на растущей поверхности осадка. И то, и другое, как будет показано ниже, имеет экспериментальное подтверждение. В целом, проведенный автором анализ процессов при газофазном методе получения алмазных покрытий, сделанные им оценки влияния различных факторов на скорость роста покрытия и его дефектность и полученные в конечном итоге простые выражения, отражающие закономерности изменения скорости роста и дефектности покрытия, для экспериментаторов могут служить базой при выборе направления поиска оптимальных условий получения алмазных покрытий с высокой скоростью роста и высокого качества. Частным примером плодотворности предложенного авторами работы [4] подхода к анализу про-

цессов формирования алмазных покрытий и дальнейшее его использование может служить работа [5].

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ ПО ПОЛУЧЕНИЮ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ И ИССЛЕДОВАНИЮ ИХ КАЧЕСТВА

Дать в кратком обзоре картину всего многообразия экспериментальных результатов по получению алмазных покрытий и исследованию их качества, приведенных в литературе к настоящему времени, задача невыполнимая. Поэтому приведены результаты отдельных работ, которые могут иллюстрировать, каким образом влияют условия получения алмазных покрытий на их свойства и кинетику роста, поскольку именно эти сведения могут служить основой при выборе средств и путей решения задачи получения высококачественных алмазных покрытий с достаточной для их промышленного использования производительностью. Кроме этого, круг рассматриваемых работ будет ограничен такими, в которых использованы методы получения алмазных покрытий со схожими условиями транспорта компонент газовой фазы к подложке, для которых скоростноопределяющими являются процессы диффузионного, а не конвективного переноса. Это системы, в которых так называемое число Пеклета $Pe \ll 1$. Такому условию отвечает большинство методов получения алмазных покрытий с активацией газовой фазы при пониженных давлениях в реакционном объеме.

Многие характеристики алмаза и, соответственно, алмазных покрытий, проявляют высокую чувствительность к содержанию примесей, дефектам кристаллического строения. К таким можно отнести оптические свойства, электрическую проводимость, теплопроводность и некоторые другие. Это лежит в основе широкого применения для характеристики качества алмазных осадков таких методов, как метод комбинационного рассеяния света, изучение спектра пропускания в широком диапазоне длин волн, определение величины электрической проводимости. Эти методы дают качественную оценку степени дефектности покрытий путем сравнения

с характеристиками высококачественных природных или искусственно полученных алмазных кристаллов, а также при сравнении качества получаемых алмазных пленок между собой. Количественное определение содержания дефектов того или иного типа в общем случае более трудоемко и требует применения более дорогого оборудования. Результаты таких исследований приводятся значительно реже, хотя они более информативны при выяснении влияния условий получения алмазных покрытий на качество покрытий и тип дефектов, которым оно определяется.

В работе [6] проведено исследование влияния условий синтеза алмазных покрытий на захват примесей азота N_n и образование дефектных центров N_c с разорванными углеродными связями. Эти исследования выполнены с использованием метода ЭПР, который позволяет идентифицировать парамагнитные примеси и определять их концентрацию N (спин/см³). Дефекты в алмазе обычно обусловлены одиночными атомами примеси азота, замещающими углерод в кристаллической решетке. Под дефектными центрами с разорванными углеродными связями подразумеваются дефекты, которые могут располагаться на границах когерентного рассеяния (ОКР), в местах срачивания кристалликов, вблизи скопления вакансий и дислокаций.

Исследования выявили весьма сложную, часто прямо противоположную для N_n и N_c зависимость количества дефектов от параметров процесса получения покрытий.

Повышение температуры кристаллизации от ~1100 до 1300 °С сопровождалось монотонным снижением количества дефектов обоих типов на фоне линейного возрастания скорости роста от ~5 до 8 мкм/час. Давление (10⁴ Па), мощность разряда (400 Вт) и концентрация метана (4%) в этой серии экспериментов не изменялись (рис. 1).

А вот в серии экспериментов с изменением мощности разряда при концентрации метана 4% и постоянной температуре кристаллизации 1270 °С концентрации дефектов N_n и N_c изменялись в противоположных друг к другу направлениях.

Так, увеличение мощности разряда с 250 Вт до 600 Вт сопровождалось уменьшением

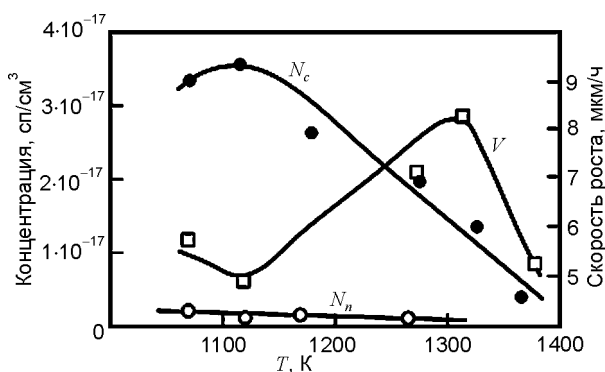


Рис. 1. Зависимость средней концентрации оборванных углеродных связей N_c , парамагнитного (замещающего) азота N_n , а также скорости роста пленки V от температуры кристаллизации [6].

ем концентрации дефектов N_c и увеличением концентрации дефектов N_n на фоне линейного роста скорости осаждения покрытия от 1 мкм/ч до 6 мкм/ч . При дальнейшем увеличении мощности разряда до 700 Вт, наоборот, концентрация N_n стала уменьшаться, а N_c расти, но уже на фоне уменьшения скорости роста покрытия (рис. 2).

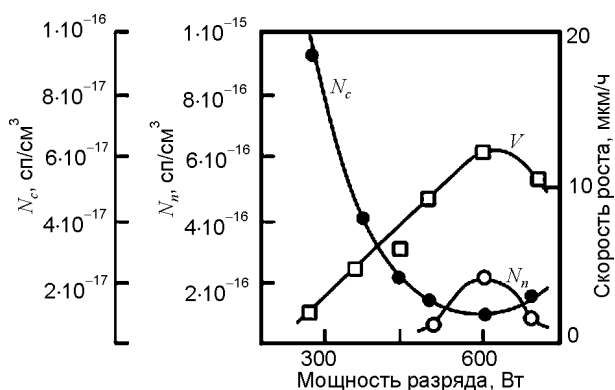


Рис. 2. Зависимость средней концентрации оборванных углеродных связей N_c , парамагнитного (замещающего) азота N_n , а также скорости роста пленки V от степени активации газовой фазы, определяемой мощностью разряда [6].

Увеличение концентрации метана с 2% до 6% привело к существенному увеличению концентрации дефектов N_c и увеличению скорости роста покрытия чуть ли не в два раза. Концентрация дефектов N_n при этом снизилась, но относительно мало (рис. 3).

Полученные в данной работе результаты свидетельствуют о чрезвычайно сложной и неоднозначной зависимости и взаимосвязи таких характеристик, как скорость роста покрытия и его качество при изменении условий проведения процесса синтеза алмазных покрытий. Вместе с тем показано, что при оп-

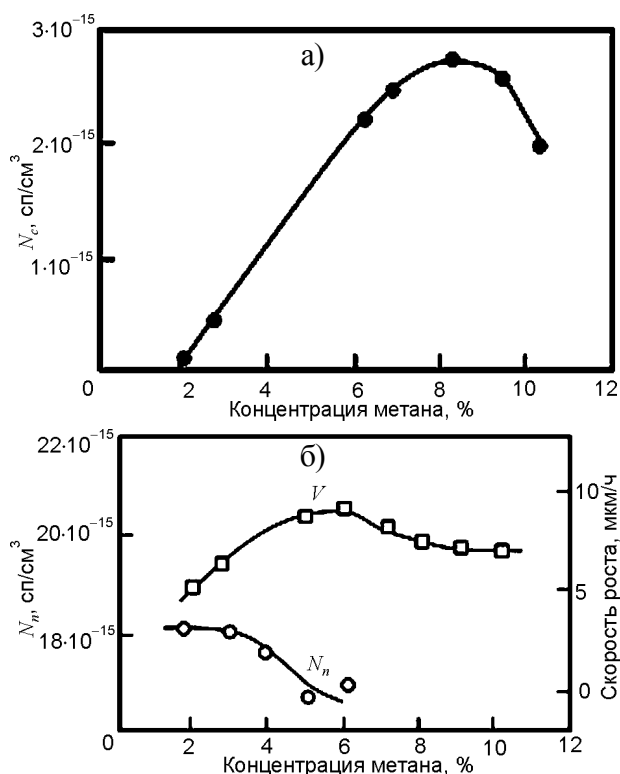


Рис. 3. Зависимость средней концентрации оборванных углеродных связей N_c (а), парамагнитного (замещающего) азота N_n и скорости роста пленки V (б) от концентрации метана в исходной смеси при температуре кристаллизации 1270 К [6].

ределенных сочетаниях параметров процесса синтеза алмазных покрытий может иметь место такая область параметров, в которой увеличение скорости роста покрытия сопровождается уменьшением общего количества дефектов покрытия. Учитывая большое количество параметров, которые оказывают влияние на процессы синтеза алмазного покрытия, включая конструктивные особенности того или иного оборудования, можно полагать, что существует не единственная область параметров, оптимальная с позиций достижения высокого качества и скорости роста покрытия. Это, с одной, стороны, усложняет задачу оптимизации процесса получения высококачественных алмазных покрытий, а, с другой стороны, расширяет возможности совершенствования этого процесса.

В зависимости от типа и характеристик используемого для синтеза алмазных покрытий оборудования, такие параметры как температура подложки и концентрация метана в газовой фазе, приводимые в различных работах, могут заметно отличаться. Общим является то, что с ростом температуры скорость

осаждения покрытия проходит через максимум, такого же типа зависимость наблюдается и с ростом концентрации метана в газовой смеси. В этой связи при выборе оптимальных условий получения алмазных покрытий исследуется, как правило, та область параметров, которая находится в окрестности максимумов скорости роста или на возрастающих ветвях этих зависимостей [7 – 10].

Концентрация метана, при которой формируются более качественные покрытия, в большинстве случаев, находится ниже значений, соответствующих максимальной скорости роста покрытия на кривой ее зависимости от концентрации метана [8 – 10]. Так, в работе [8] максимум скорости 5,8 мкм/час наблюдался при концентрации метана 4 об.%. Исследования же алмазных свободных пленок с помощью метода комбинационного рассеяния света показал, что наилучшим качеством обладала пленка, полученная со скоростью роста 2,1 мкм/час при концентрации метана 3%. Полуширина максимума пика, соответствовавшего алмазной фазе, составляла 3 см^{-1} . Пиков от не алмазных фаз зарегистрировано не было. Данная пленка, не смотря на то, что она не подвергалась полировке, была прозрачна для видимой части спектра света при толщине 230 мкм. Это также является свидетельством достаточно высокого качества такой пленки. Пленки же полученные при других значениях концентрации метана были не прозрачны и имели серый или темно серый цвет.

Исследования электрических характеристик алмазных покрытий в работе [9] показали сильную зависимость их проводимости от концентрации метана, при которой они были получены. Увеличение концентрации метана в газовой фазе при росте алмазных покрытий с 3 об.% до 4 об.% привело к увеличению их проводимости при комнатной температуре от $\sim 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $\sim 10^{-10} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$. Как считают авторы работы, это связано, прежде всего, с увеличением плотности дефектов по границам зерен, ответственных за проводимость при относительно низких температурах. Минимальную интегральную плотность дефектов, ответственных за проводимость, имели алмазные покрытия, полученные при кон-

центрации метана между 2 и 3 об.%. Подобная, но еще более сильная зависимость проводимости от концентрации метана наблюдалась в работе [10]. Проводимость алмазных покрытий при комнатной температуре, полученных при концентрации метана 3 об.% и 6 об.% составляла, соответственно, $\sim 10^{-12} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ и $\sim 10^{-8} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$, т.е. отличалась примерно в 10^4 раз. Следует отметить, что в данной работе значение концентрации метана 6 об.% соответствовало уже ниспадающей ветви зависимости скорости роста алмазного покрытия от концентрации метана, тогда как 3 об.% метана соответствовало восходящей ветви зависимости скорости роста.

В соответствии с выражением (14), для сохранения определенного уровня качества алмазного покрытия при увеличении скорости роста необходимо обеспечить адекватное увеличение концентрации атомарного водорода на его поверхности. Концентрацию атомарного водорода на поверхности роста алмазного покрытия можно увеличить, прежде всего, за счет увеличения ее в области, где обеспечивается образование атомарного водорода, а также путем уменьшения расстояния от этой области до подложки.

В процессах, в которых активация газовой фазы осуществляется за счет различных форм электрического разряда, степень диссоциации молекулярного водорода можно повысить, увеличивая удельную, приходящуюся на единицу объема, мощность разряда. Оптимизируя конструкцию подложкодержателя и, в целом, устройства для возбуждения газового разряда можно также уменьшать и длину промежутка между поверхностью растущего осадка и областью генерации атомарного водорода. В этих направлениях в настоящее время ведутся исследования для решения задачи получения высококачественных алмазных покрытий с повышенными скоростями.

При использовании для активации газовой фазы тлеющего разряда постоянного тока увеличение мощности разряда за счет увеличения тока разряда ограничено предельными значениями тока, при котором тлеющий разряд переходит в дуговой. В этой связи авторы работы [10] для увеличения удельной мощности разряда изменили конструкцию уст-

ройства для возбуждения разряда, при которой объем, в котором происходит активация газовой смеси за счет горения тлеющего разряда при сохранении мощности разряда на прежнем уровне, уменьшился ~ в 1,4 раза. Это позволило увеличить скорость роста алмазного покрытия более чем в 2 раза по сравнению со значениями скорости роста до изменения конструкции устройства для возбуждения разряда, которая не превышала 4 мкм/час. При этом качество получаемых покрытий, оцениваемое по такому показателю, как удельное сопротивление алмазного покрытия, даже возросло и составляло $(2 \div 5) \cdot 10^{12}$ Ом·см против ранее получаемых значений на уровне $(1 \div 3) \cdot 10^{11}$ Ом·см.

Повысить удельную мощность разряда без изменения общей мощности можно также за счет увеличения давления газовой смеси при использовании для возбуждения плазмы СВЧ разряда [11]. Это происходит за счет уменьшения объема, в котором возбуждается СВЧ разряд. Как показано в этой работе, удельный энергозатрат в плазму практически линейно зависит от давления в реакционной камере. При увеличении давления со 120 Торр до 200 Торр энергозатрат в плазму при общей мощности разряда 3 кВт возрос соответственно с 75 Вт/см^3 до 200 Вт/см^3 (рис. 4), а скорость роста алмазного покрытия выросла с ~8 мкм/час до 23 мкм/час. Исследования качества алмазных покрытий с использованием метода комбинационного рассеяния света подтвердили высокое качество образцов, полученных при высоком энергозатрате в плазму.

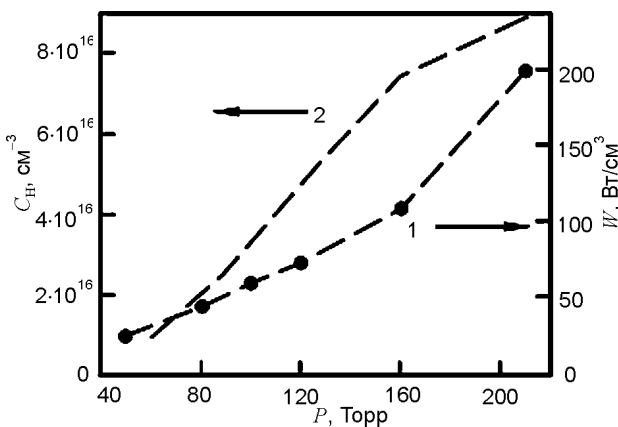


Рис. 4. Зависимость среднего удельного энергозатрата (1) и концентрации атомарного водорода (2) на расстоянии 2 мм от поверхности подложки от давления газа. СВЧ мощность составляла 3 кВт. Кружки – экспериментальные данные, пунктир – расчет [11].

Идя по пути увеличения удельной мощности СВЧ разряда за счет увеличения давления в работе [12] были проведены эксперименты по получению алмазных покрытий при давлении от 80 кПа до 300 кПа. Общая мощность, вводимая в разряд, находилась в пределах от 100 Вт до 170 Вт. Значения удельной мощности в разряде не приводятся. В зависимости от концентрации метана в газовой фазе, мощности разряда и температуры подложки, а также давления газовой смеси скорость роста изменялась от ~25 мкм/час до 250 мкм/час. Максимальная скорость роста была получена при давлении газовой смеси 300 кПа и мощности разряда 170 Вт. Исследование полученных алмазных покрытий с использованием метода Рамановской спектроскопии показало, что их качество, по мнению авторов, сопоставимо с качеством алмазных покрытий, получаемых при обычных, гораздо более низких давлениях. Авторы данной работы не приводят размеров полученных образцов с алмазным покрытием. По снимкам общего вида образцов с масштабной меткой, приведенных в работе, можно заключить, что их размер не превышал нескольких миллиметров в поперечнике. В этом отношении, несмотря на достигнутую столь большую скорость роста алмазного покрытия при малой общей мощности разряда и высоком давлении в реакционном объеме, важно находить оптимум между стремлением к достижению более высокой удельной мощности СВЧ разряда за счет увеличения давления газовой среды и возможностью при этом обеспечить рост алмазного покрытия на подложке заданных размеров.

Исходя из такой позиции в работе [13], с целью выяснения возможности нанесения алмазных покрытий при повышенных давлениях без адекватного уменьшения их площади роста, были проведены исследования распределения плотности электронов в плазме СВЧ разряда. Соответственно, были проведены исследования конфигурации разряда вблизи подложек разного размера от давления в реакторах разной конструкции с использованием метода численного моделирования (рис. 5).

Расчеты показали, что предложенная авторами этой работы конструкция реактора

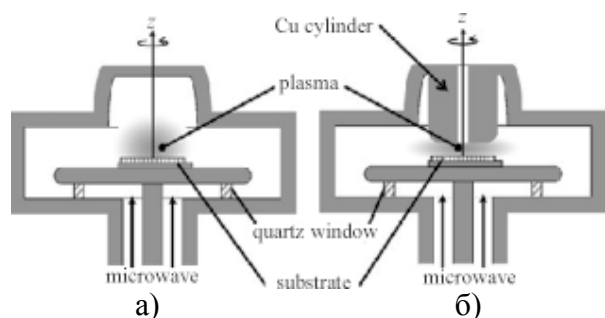


Рис. 5. Схематическое изображение конструкции СВЧ реакторов, которые исследовались в работе: а) – обычная конструкция; б) – предлагаемая конструкция [13].

обеспечивала при одинаковой мощности разряда и давлении газовой смеси большую плотность и однородность плазмы вблизи подложки больших размеров по сравнению с традиционной конструкцией СВЧ реактора для синтеза алмазных покрытий (рис. 6).

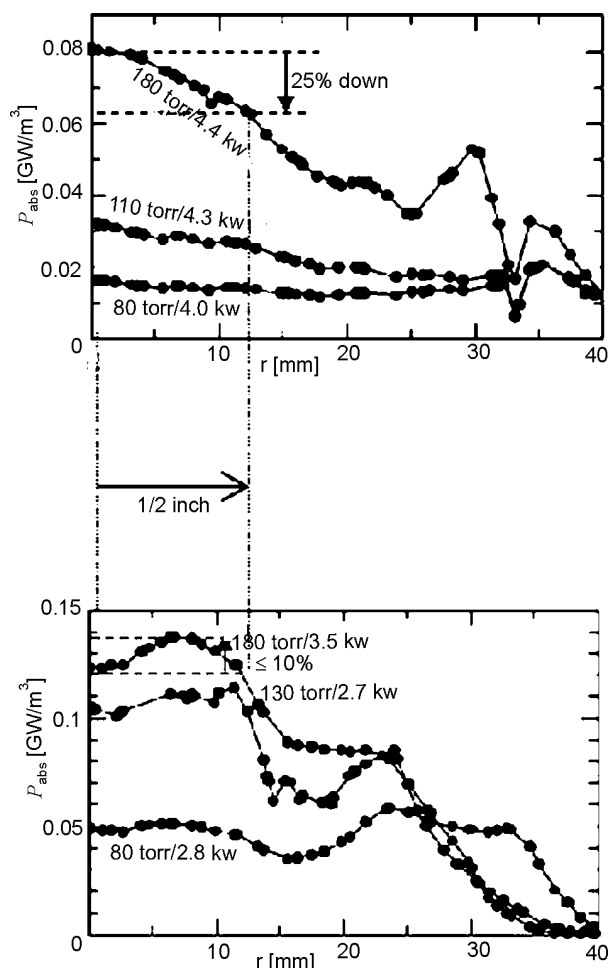


Рис. 6. Радиальное распределение удельной мощности разряда вблизи подложки для СВЧ реактора: а) – обычной конструкции; б) – предлагаемой конструкции [13].

Экспериментальное сравнение возможности нанесения равномерных по толщине алмазных покрытий на подложке диаметром

25 мм показало, что в реакторе традиционной конструкции это возможно в интервале давлений от 80 Торр до 110 Торр со скоростью роста, соответственно от 15 – 30 мкм/час до 40 – 50 мкм/час. При увеличении давления до 135 Торр скорость роста в центре и на периферии образца сильно отличалась и такой режим считался не приемлемым. В реакторе предлагаемой конструкции аналогичные скорости роста алмазных покрытий были достигнуты при давлении в диапазоне от 120 Торр до 150 Торр. Тем не менее, авторы этой работы полагают, что в предлагаемой конструкции реактора возможно и дальше повышать давление с соответствующим увеличением скорости и сохранением размеров покрываемых подложек, чего не позволяет традиционный тип конструкции реактора и, в этой связи, планировали продолжить исследования в этом направлении.

В работе [14] увеличение удельной мощности в СВЧ разряде достигалось одновременным увеличением мощности разряда и давления в реакционной камере таким образом, чтобы объем области возбуждения оставался неизменным. Увеличение удельной мощности разряда с 65 до 125 Вт/см³ привело к увеличению скорости гомоэпитаксиального роста алмазного покрытия с 3 до 8,5 мкм/час при концентрации метана в газовой фазе 4%, а при концентрации метана 7% она возросла с 11 до 19 мкм/час. При увеличении мощности разряда до 125 Вт/см³, авторы этой работы столкнулись с проблемой перегрева стенок камеры и смотрового окна. Это, по их мнению, было возможной причиной загрязнения алмазной пленки, полученной при мощности разряда 125 Вт/см³, примесями кремния и азота из-за травления атомарным водородом кварцевого окна и появления микротечей. В этой связи были проведены исследования по возможности использования импульсного режима возбуждения плазмы для синтеза алмазного покрытия. Результаты этих исследований показали, что если перейти от режима непрерывной работы СВЧ генератора к импульсному режиму с удельной мощностью разряда в пике 190 Вт/см³, то при средней удельной мощности разряда 95 Вт/см³, при которой не происходил перегрев стенок ка-

меры, можно было достичь скорость роста алмазного покрытия 22 мкм/час. При этом качество покрытия было такое же, как и покрытия, полученного со скоростью около 6 мкм/час в непрерывном режиме возбуждения плазмы с удельной мощностью разряда 95 Вт/см³. Аналогичные результаты (рис. 7, 8), в случае использования импульсного режима работы СВЧ генератора для возбуждения плазмы без увеличения средней удельной мощности разряда, были получены в работе при эпитаксиальном росте монокристаллического алмазного покрытия [15].

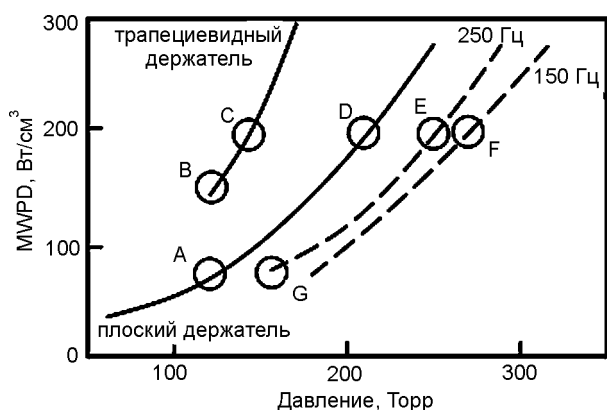


Рис. 7. Зависимость удельной мощности СВЧ разряда (MWPD) от давления газа при вводимой средней мощности 2,7 кВт: сплошная линия – непрерывный режим разряда (для разных типов подложкодержателя, плоского и трапециевидного); пунктирная линия – импульсный режим с частотой 150 и 250 Гц. Буквами обозначены режимы, для которых проводили сравнение по скорости роста монокристаллических алмазных покрытий [15].

В целом, можно отметить, что большинство работ по получению алмазных покрытий с высокой удельной мощностью разряда посвящено пока исследованию процессов эпитаксиального наращивания монокристаллических подложек, в которых, благодаря малым размерам таких подложек, легче реализовать высокие удельные мощности разряда.

Естественно, предел, до которого можно увеличивать удельную мощность разряда в каждом конкретном случае имеет определенные ограничения. Эти ограничения могут быть связаны с конструкцией оборудования, мощностью источника питания, используемого для активации газовой фазы, и другими факторами. Некоторые приемы и технические решения, как показано в работах [10 – 15], позволяют без существенных затрат на модер-

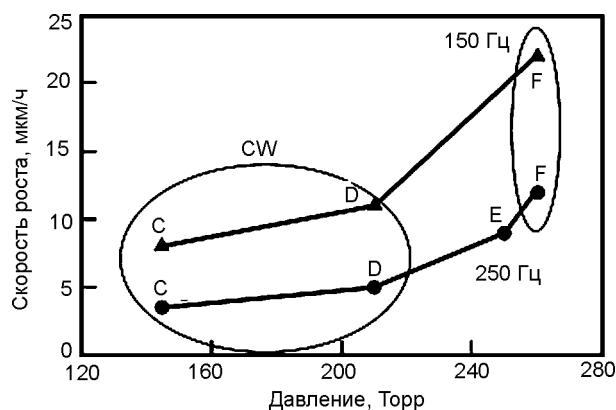


Рис. 8. Зависимость скорости роста монокристаллических алмазных покрытий от давления газа для непрерывного (CW) и импульсного режима разряда (PW) при одинаковой средней удельной мощности разряда 200 Вт/см³ и концентрации метана 4% (экспериментальные точки – круги) и 8% (треугольники). Буквы на графике соответствуют обозначениям на рис. (7) [15].

низацию оборудования расширять пределы повышения удельной мощности разряда для увеличения скорости роста алмазного покрытия и улучшения его качества.

Как показали исследования, увеличение удельной мощности разряда дает возможность расширить диапазон концентраций метана, при которых не наступает насыщение на кривой зависимости скорости роста алмазного покрытия от концентрации последнего. За счет этого можно также увеличить скорость роста покрытий от нескольких единиц до нескольких десятков микрометров в час. Так, в работе [16] приведены данные зависимости скорости роста алмазного покрытия от концентрации метана при разной мощности СВЧ разряда. При мощности СВЧ разряда 750 Вт насыщение на кривой зависимости скорости роста от концентрации метана наблюдалось вблизи значения около 1%. При увеличении мощности разряда до 3,8 – 4,2 кВт рост концентрации метана от 0,4% вплоть до 32% сопровождался увеличением скорости роста алмазного покрытия от менее чем 0,1 мкм/час до 25 мкм/час без признаков перехода в область насыщения на кривой зависимости скорости роста от концентрации метана (рис. 9).

Исследование свойств покрытий показало, что наилучшим качеством обладают гомоэпитаксиальные покрытия алмаза, выращенные все же при умеренной концентрации метана в газовой фазе, равной 4 об.%, и

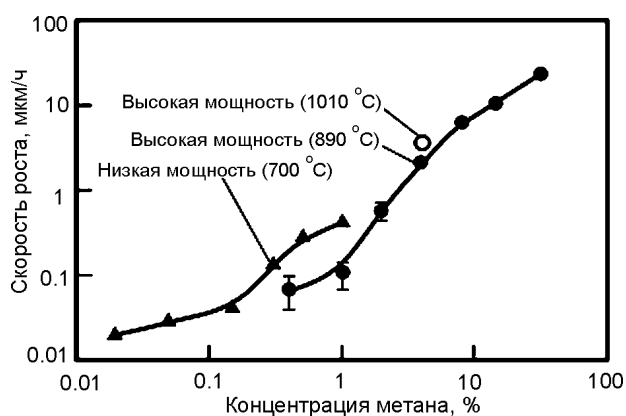


Рис. 9. Зависимость скорости роста алмазного покрытия при разных условиях роста: высокая мощность СВЧ разряда (~4 кВт) при температуре подложки 890 °C (закрашенные круги) и 1010 °C (не закрашенные круги); гомоэпитаксиальный рост алмазного покрытия при обычной низкой мощности СВЧ разряда (750 Вт) — закрашенные треугольники.

скорости роста 2,5 мкм/час. Увеличение концентрации метана свыше оптимального значения сказывалось отрицательно на величине коэффициента диффузии электронов и величине их подвижности, по которым оценивалось и сравнивалось качество получаемых покрытий алмаза. В покрытиях, полученных при скорости роста свыше 10 мкм/час, методами эмиссионного анализа фиксировалось наличие примеси азота.

Подавление процесса внедрения примесей при получении алмазных покрытий с высоким кристаллическим совершенством и высокой скоростью роста, по мнению ряда авторов рассмотренных выше работ, должно быть предметом дальнейших исследований. Тем не менее, как не парадоксально это может казаться, велись и ведутся работы, в которых с целью получения более качественных алмазных покрытий в водород-метановые смеси намеренно вводятся такие примеси, как кислород, углекислый газ, азот [17 – 20]. Положительное влияние таких примесей на качество получаемых алмазных покрытий проявлялось при содержании их в газовой фазе на уровне сотых об.% и меньше. Показано также, что введение примеси азота позволяет в разы повышать скорость роста алмазных покрытий с сохранением их высокого качества. В этом отношении впечатляющие результаты по высокоскоростному, до 50 – 150 мкм/час росту гомоэпитаксиальных высококачественных алмазных покрытий с введением в газовую

фазу азота получены сотрудниками Carnegie Institution of Washington, США, опубликовавшими свои результаты в Proc. Nat. Acad. Sci. US., A. 99 (2002). Достижение таких скоростей роста открывает путь к получению монокристаллов больших размеров, превышающих по весу десятки карат. В работе [21] сделано обобщение результатов исследований Геофизической лаборатории Carnegie Institution of Washington по высокоскоростному росту монокристаллов алмаза с введением в газовую фазу, как азота, так и кислорода. Подобные результаты по высокоскоростному наращиванию монокристаллов с введением в газовую фазу малых добавок азота были получены позже и рядом исследователей в Европе, Японии и других странах [19, 20]. Так, в работе [22] синтез алмазной пленки осуществлялся на установке АХ-5250 с СВЧ возбуждением плазмы при мощности в разряде от 1 до 3 кВт. Газовая фаза содержала метан около 10,7 об.%, азот ~0,032 об.%, остальное – водород. В зависимости от конструкции подложкодержателя, температуры синтеза скорость роста алмазного покрытия могла составлять от 50 мкм/час до 100 – 160 мкм/час. На подложке из синтетического монокристалла алмаза размерами 5×5×0,7 мм³ в оптимальных условиях для роста высококачественной алмазной пленки был дорощен монокристалл до толщины около 1 см со средней скоростью роста 68 мкм/ч. В работе [23], где исследовалось влияние добавки азота в газовую фазу на рост и качество гомоэпитаксиальных алмазных покрытий зафиксировано увеличение скорости роста покрытия с 5 мкм/ч. до 11 мкм/час при введении дополнительно азота всего в количестве 6 ppm. Полученное покрытие толщиной 1,7 мм было совершенно прозрачным и бесцветным. Увеличение концентрации метана с 4% до 7% и, соответственно, азота с 6 ppm до 20 ppm привело к дальнейшему увеличению скорости роста до 33 мкм/ч. Однако, полученное покрытие, оставаясь прозрачным, приобрело слабый коричневый цвет. Это свидетельствовало, хотя и о незначительном, но все же увеличении в нем количества дефектов при такой скорости роста.

Механизм воздействия малых добавок примесей в газовой фазе на процессы роста

алмазных покрытий не совсем ясен. В работе [24] авторы пришли к выводу, что атомы азота не заменяют водород в процессах преимущественного травления не алмазной модификации углерода и генерации центров роста. Влияние добавок азота на процессы роста алмазных покрытий проявляется через изменение концентрации атомарного водорода, метила и ацетилена при образовании CN радикалов, которые активно участвуют в реакциях на поверхности растущего осадка. Этим может быть обусловлено сильное влияние азота как на скорость роста, так и качество алмазных покрытий. В теоретической работе [25] рассмотрено влияние азота на процессы адсорбции радикала CH_3 и абстракции H от уже адсорбированного радикала CH_3 и показано, что его влияние на эти процессы зависит от поверхностной ориентации решетки алмаза. Влиянию примесей на процессы роста и морфологию алмазных покрытий посвящена теоретическая работа [26], в которой проанализировано влияние поверхностной ориентации решетки алмаза на захват примеси азота. Результаты этих работ качественно могут объяснить ряд экспериментально наблюдающихся фактов влияния примесей на кинетику роста и кристаллическое совершенство алмазных покрытий. Однако, сложность протекающих процессов при синтезе алмазных покрытий, как в газовой фазе, так и на поверхности растущего осадка, не позволяет пока теоретически определить оптимальную концентрацию, и вид примеси, как и значения других параметров синтеза алмазных покрытий, обеспечивающих максимальную скорость их роста и качество.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Получение высококачественных алмазных покрытий и в настоящее время является достаточно сложной задачей, хотя за последнее десятилетие, в ее решении, достигнут существенный прогресс. Этот прогресс обусловлен как лучшим пониманием особенностей синтеза алмазных покрытий благодаря результатам экспериментальных и теоретических работ в этой области, так и совершенствованием оборудования для получения таких покрытий. Повышение удельной

мощности, вводимой в разряд для активации газовой фазы в процессах синтеза алмазных покрытий, позволяет, как было показано, получать их с гораздо более высокой скоростью и качеством. Дальнейшие исследования в этом направлении можно расценивать как одно из наиболее перспективных при разработке технологии промышленного производства высококачественных алмазных материалов. К числу актуальных направлений можно отнести и исследования по влиянию примесей на качество и скорость роста алмазных покрытий, особенно примеси азота, в привязке к разработке высокоскоростных технологий их получения. В данном рассмотрении не были затронуты вопросы, касающиеся характеристик оборудования для синтеза алмазных покрытий, их совершенствования, хотя, совершенно очевидно, без надлежащего аппаратного оформления такая задача, как получение качественных, совершенных в кристаллическом отношении алмазных материалов будет неразрешима.

ЛИТЕРАТУРА

1. James E. Butler and Henry Windischman. Development in CVD-diamond synthesis during the past decade//MRS BULLETIN. – 1998. – P. 22-27.
2. Варнин В.П. Роль термодинамических и кинетических факторов при росте алмаза из газовой фазы//Тр. 1-го междунар. сем. по алмазным пленкам. Техника средств связи. Серия “технология производства и оборудование”. – 1991. – Вып. 4. – С. 70-91.
3. Самойлович М.И., Белянин А.Ф. Алмазные и алмазоподобные углеродные пленки: формирование и строение//Сб. докл. 15-го междунар. симп. “Тонкие пленки в оптике и электронике”. Алмазные пленки и пленки родственных материалов (Харьков). – 2003. – С. 6-37.
4. Goodwin D.G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry//J. Appl. Phys. – 1993. – Vol. 74, No. 11. – P. 6888-6894.
5. Silva F., Achard J., Brinza O., Bonnin X., Hasso-uni K., Anthonis A., De Corte K., Barjon J. High quality, large surface area, homoepitaxial MPA CVD diamond growth//Diamond and Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 683-697.
6. Карпухина Т.А., Чередниченко А.Г., Буйлов Л.Л., Алексенко А.Е., Белянин А.Ф. Исследование дефектных центров и примесей в

- поликристаллических пленках алмаза//Тр. 1^{го} междунар. сем. по алмазным пленкам. Техника средств связи. Серия "технология производства и оборудование". – 1991. – Вып. 4. – С. 40-50.
7. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Кутний В.Е., Опалев О.А. А. Рыбка С., Стрельницкий В.Е. Исследование влияния параметров синтеза алмазных покрытий на скорость их роста и величину удельного электрического сопротивления//Вопросы атомной науки и техники, Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2010. – Т. 95, № 1. – С. 104-107.
 8. Baik Y.J., Lee J.K., Lee W.S., Eun K.Y. Large area deposition of thick diamond film by direct-current PACVD//Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 341. – P. 202-206.
 9. Ermakova O.N., Polyakov V.I., Ermakov M.G., Perov P.I., Lazareva O.I., Sokolina G.A., Spitsin B.S. Electrical characteristic frequency dispersion of diamond polycrystalline films//Diamond and Related Materials. – 1993. – Vol. 2. – P. 1336-1340.
 10. Соколина Г.А., Буйлов Л.Л., Теремецкая И.Г., Лазарева И.О. Влияние состава ростовой газовой фазы на электрические свойства алмазных пленок//Тр. 1-го междунар. сем. по алмазным пленкам. Техника средств связи. Серия "технология производства и оборудование". – 1991. – Вып. 4. – С. 144-147.
 11. Вихарев А.Л., Горбачев А.М., Мучников А.Б., Радищев Д.Б. Исследования осаждения тонких монокристаллических алмазных пленок в плазме СВЧ разряда//Сб. докл. XIII Междунар. науч.-техн. конф. "Высокие технологии в промышленности России". XX Междунар. симп. "Тонкие пленки в электронике". – 2008. – С. 374-379.
 12. Toyota H., Nomura S., Mukasa S., Takahashi Y., Okuda S. Diamond synthesis by plasma chemical vapor deposition in liquid and gas//Diamond and Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 418-422.
 13. Hideaki Yamada, Akiyoshi Chayahara, Yoshiaki Mokuno, Shin-ichi Shikata. Numerical and experimental studies of high growth-rate over area with 1-inch in diameter under moderate input-power by using MWPCVD//Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1062-1066.
 14. Tallaire A., Achard J., Silva F., Gicquel A. Effect of increasing the microwave density in both continuous and pulsed wave mode on the growth of monocrystalline diamond films//Phys. stat. sol., (a). – 2005. – Vol. 202, No. 11. – P. 2059-2065.
 15. Muchnikov A., Vikharev A., Gorbachev A., Radishev D. Comparative study of homoepitaxial single crystal diamond growth at continuous and pulsed mode of MPACVD reactor operation//Diamond and Related Materials.– 2011. – Vol. 20. – P. 1225-1228.
 16. Tokuyuki Teraji, Mitsuhiro Hamada, Hideki Wada, Michinori Yamamoto, Kazuya Arima, Toshimichi Ito. High rate growth and electrical/optical properties of high-quality homoepitaxial diamond (100) films//Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 255-260.
 17. Hassan Chatei, Jamal Bougdira, Mishel Remy, Patrick Alnot, Christian Bruch, Jan K. Kruger. Effect of nitrogen concentration on plasma reactivity and diamond growth in H₂-CH₄-N₂ microwave discharge//Diamond and Related Materials. – 1997. – Vol. 6. – P. 107-119.
 18. Hag S., Tunncliffe D.L., Savage J.A. Optical characterization of textured microwave CVD diamond//Diamond and Related Materials. – 1994. – Vol. 3. – P. 593-597.
 19. Jentsch H.-G., Rosiwal S.M., Singer R.F. High growth rate and high quality CVD diamond growth//Proceedings of the sixth applied diamond conference/second frontier carbon technology joint conference (ADC/FCT 2001) NASA/CP-2001-210948. – 2001. – P. 333.
 20. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Кутний В.Е., Опалев О.А., Рыбка А.С., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Особенности осаждения поликристаллических алмазных пленок для детекторов ионизирующего излучения//Тр. 18 Междунар. Конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта, Крым). – 2008. – С. 374-375.
 21. Qi Liang, Chih-shiue Yan, Yufei Meng, Joseph Lai, Szczesny Krasnicki, Ho-kwang Mao, Russell J. Hemley. Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond//Diamond and Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 698-703.
 22. Mokuno Y., Chayahara A., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate homoepitaxial growth by microwave plasma CVD//Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1743-1746.
 23. Tallaire A., Achard J., Silva F., Sussmann R.S., Gicquel A. Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films: effect of growth pa-

rameters//Diamond and Related Materials. - 2005. - Vol. 14. - P. 249-254.

24. Xue-Gui Qi, Ze-Shao Chen, Hong Xu. Construction and analysis of C-H-N-phase diagram for diamond chemical vapor deposition by simulation of gas-phase chemistry//Surface and Coatings Technology. - 2006. - Vol. 200. - P. 5268-5276.
25. Van Regemorter T., Larsson K. Effect of substitutional N on the diamond CVD growth process: A theoretical approach//Diamond and Related Materials. - 2008. - Vol. 17. - P. 1076-1079.
26. Zoya Mehmood Shah, Alison Mainwood. A theoretical study of the effect of nitrogen, boron and phosphorus impurities on the growth and morphology of diamond surfaces//Diamond and Related Materials. - 2008. - Vol. 17. - P. 1307-1310.

LITERATURA

1. James E. Butler and Henry Windischman. Development in CVD-diamond synthesis during the past decade//MRS BULLETIN. - 1998. - P. 22-27.
2. Varnin V.P. Rol' termodinamicheskikh i kineticheskikh faktorov pri roste almaza iz gazovoj fazy //Tr. 1-go mezhdunar. sem. po almaznym plenkam. Tehnika sredstv svyazi. Seriya "tehnologiya proizvodstva i oborudovanie". - 1991. - Vyp. 4. - S. 70-91.
3. Samojlovich M.I., Belyanin A.F. Almaznye i almazopodobnye uglerodnye plenki: formirovanie i stroenie//Sb. dokl. 15-go mezhdunar. simp. "Tonkie plenki v optike i elektronike". Almaznye plenki i plenki rodstvennykh materialov (Harkov). - 2003. - S. 6-37.
4. Goodwin D.G. Scaling laws for diamond chemical-vapor deposition. I. Diamond surface chemistry//J. Appl. Phys. - 1993. - Vol. 74, No. 11. - P. 6888-6894.
5. Silva F., Achard J., Brinza O., Bonnin X., Hassouni K., Anthonis A., De Corte K., Barjon J. High quality, large surface area, homoepitaxial MPA CVD diamond growth//Diamond and Related Materials. - 2009. - Vol. 18. - P. 683-697.
6. Karpuhina T., Cherednichenko A., Bujlov L., Aleksenko A.E., Belyanin A.F. Issledovanie defektnykh centrov i primesej v polikristallicheskih plenках almaza//Tr. 1-go mezhdunar. sem. po almaznym plenkam. Tehnika sredstv svyazi. Seriya "tehnologiya proizvodstva i oborudovani". - 1991. - Vyp. 4. - S. 40-50.
7. Vyrovec I.I., Gricyna V.I., Dudnik S.F., Kutnij V.E., Opalev O.A., Rybka A.S., Strelnickij V.E. Issledovanie vliyaniya parametrov sinteza almaznykh pokrytij na skorost ih rosta i velichinu udelnogo elektricheskogo soprotivleniya//Voprosy atomnoj nauki i tehniki, Seriya: Fizika radiacionnykh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie. - 2010. - T. 95, № 1. - S. 104-107.
8. Baik Y.J., Lee J.K., Lee W.S., Eun K.Y. Large area deposition of thick diamond film by direct-current PACVD//Thin Solid Films. - 1999. - Vol. 341. P. 202-206.
9. Ermakova O.N., Polyakov V.I., Ermakov M.G., Perov P.I., Lazareva O.I., Sokolina G.A., Spitsin B.S. Electrical characteristic frequency dispersion of diamond polycrystalline films//Diamond and Related Materials. - 1993. - Vol. 2. - P. 1336-1340.
10. Sokolina G.A., Bujlov L.L., Teremeckaya I.G., Lazareva I.O. Vliyanie sostava rostovoj gazovoj fazy na 'elektricheskie svoystva almaznykh plenok //Tr. 1-go mezhdunar. sem. po almaznym plenkam. Tehnika sredstv svyazi. Seriya "tehnologiya proizvodstva i oborudovanie". - 1991. - Vyp. 4. - S. 144-147.
11. Viharev A.L., Gorbachev A.M., Muchnikov A.B., Radishev D.B. Issledovaniya osazhdeniya tonkikh monokristallicheskih almaznykh plenok v plazme SVCh razryada//Sb. dokl. XIII Mezhdunar. nach.-tehn. konf. "Vysokie tehnologii v promyshlennosti Rossii". XX Mezhdunar. simp. "Tonkie plenki v elektronike". - 2008. - S. 374-379.
12. Toyota H., Nomura S., Mukasa S., Takahashi Y., Okuda S. Diamond synthesis by plasma chemical vapor deposition in liquid and gas//Diamond and Related Materials. - 2010. - Vol. 19. - P. 418-422.
13. Hideaki Yamada, Akiyoshi Chayahara, Yoshiaki Mokuno, Shin-ichi Shikata. Numerical and experimental studies of high growth-rate over area with 1-inch in diameter under moderate input-power by using MWPCVD//Diamond and Related Materials. - 2008. - Vol. 17. - P. 1062-1066.
14. Tallaire A., Achard J., Silva F., Gicquel A. Effect of increasing the microwave density in both continuous and pulsed wave mode on the growth of monocrystalline diamond films//Phys. stat. sol., (a). - 2005. - Vol. 202, No. 11. - P. 2059-2065.
15. Muchnikov A., Viharev A., Gorbachev A., Radishev D. Comparative study of homoepitaxial single crystal diamond growth at continuous and pulsed mode of MPACVD reactor operation//Diamond and Related Materials. - 2011. - Vol. 20. - P. 1225-1228.
16. Tokuyuki Teraji, Mitsuhiro Hamada, Hideki Wada, Michinori Yamamoto, Kazuya Arima, Toshimichi Ito. High rate growth and electrical/optical properties of high-quality homoepitaxial diamond (100) films//Diamond and Related Materials. - 2005. - Vol. 14. - P. 255-260.

17. Hassan Chatei, Jamal Bougdira, Mishel Remy, Patrick Alnot, Christian Bruch, Jan K. Kruger. Effect of nitrogen concentration on plasma reactivity and diamond growth in H₂-CH₄-N₂ microwave discharge//Diamond and Related Materials. – 1997. – Vol. 6. – P. 107-119.
18. Hag S., Tunnicliffe D.L., Savage J.A. Optical characterization of textured microwave CVD diamond//Diamond and Related Materials. – 1994. – Vol. 3. – P. 593-597.
19. Jentsch H.-G., Rosiwal S.M., Singer R.F. High growth rate and high quality CVD diamond growth//Proceedings of the sixth applied diamond conference/second frontier carbon technology joint conference (ADC/FCT 2001) NASA/CP-2001-210948. – 2001. – P. 333.
20. Vyrovec I.I., Gricyna V.I., Dudnik S.F., Kutnij V.E., Opalev O.A., Rybka A.S., Reshetnyak E.N., Strelnickij V.E. Osobennosti osazhdeniya polikristallicheskihalmaznyh plenok dlya detektorov ioniziruyuschego izlucheniya//Tr. 18 Mezhdunar. konf. po fizike radiacionnyh yavlenij i radiacionnomu materialovedeniyu (Alushta, Krym). – 2008. – S. 374-375.
21. Qi Liang, Chih-shiue Yan, Yufei Meng, Joseph Lai, Szczesny Krasnicki, Ho-kwang Mao, Russell J. Hemley. Recent advances in high-growth rate single-crystal CVD diamond//Diamond and Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 698-703.
22. Mokuno Y., Chayahara A., Soda Y., Horino Y., Fujimori N. Synthesizing single-crystal diamond by repetition of high rate homoepitaxial growth by microwave plasma CVD//Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 1743-1746.
23. Tallaire A., Achard J., Silva F., Sussmann R.S., Gicquel A. Homoepitaxial deposition of high-quality thick diamond films: effect of growth parameters//Diamond and Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 249-254.
24. Xue-Gui Qi, Ze-Shao Chen, Hong Xu. Construction and analysis of C-H-N-phase diagram for diamond chemical vapor deposition by simulation of gas-phase chemistry//Surface and Coatings Technology. – 2006. – Vol. 200. – P. 5268-5276.
25. Van Regemorter T., Larsson K. Effect of substitutional N on the diamond CVD growth process: A theoretical approach//Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1076-1079.
26. Zoya Mehmood Shah, Alison Mainwood. A theoretical study of the effect of nitrogen, boron and phosphorus impurities on the growth and morphology of diamond surfaces//Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1307-1310.

САМООРГАНІЗАЦІЯ МАГНІТНИХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНІ ШАРІВ ШАРУВАТИХ КРИСТАЛІВ In_2Se_3 , ІНТЕРКАЛЬОВАНИХ КОБАЛЬТОМ

А.П. Бахтінов, В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринський,
О.С. Литвин¹, А.Д. Шевченко²

*Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
Україна*

¹*Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України (Київ)
Україна*

²*Інститут металофізики ім. Г.В. Курдюмова НАН України (Київ)
Україна*

Поступила в редакцію 25.12.2012

Досліджені магнітні властивості шаруватих кристалів $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$, які були інтеркальовані кобальтом електрохімічним методом в зовнішньому магнітному полі і без використання зовнішнього магнітного поля, а також морфологія ван-дер-ваальсових поверхонь шарів цих кристалів. Встановлено, що ферромагнітне впорядкування при кімнатній температурі спостерігається тільки для кристалів $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$, інтеркальованих в магнітному полі. Ці кристали представляють собою нанокмпозитний матеріал, який складається з шаруватої матриці і масивів нанорозмірних кілець і нанодотин, сформованих з нанокристалів Co на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів In_2Se_3 . Розглядаються особливості самоорганізації магнітних наноструктур Co на ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватих напівпровідникових кристалів при їх інтеркаляції електролітичним способом в магнітному полі і магнітні властивості цих структур.

Ключові слова: магнетизм, напівпровідники, шаруваті кристали, самоорганізація наноструктур, інтеркаляція.

САМООРГАНИЗАЦИЯ МАГНИТНЫХ НАНОСТРУКТУР НА ПОВЕРХНОСТИ СЛОЕВ СЛОИСТЫХ КРИСТАЛЛОВ In_2Se_3 , ИНТЕРКАЛИРОВАННЫХ КОБАЛЬТОМ

А.П. Бахтинов, В.Б. Боледзюк, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринський,
О.С. Литвин, А.Д. Шевченко

Исследованы магнитные свойства слоистых кристаллов $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$, которые были интеркалированы кобальтом электрохимическим способом во внешнем магнитном поле и без использования внешнего магнитного поля, а также морфология ван-дер-ваальсовых поверхностей слоев этих кристаллов. Установлено, что ферромагнитное упорядочение при комнатной температуре наблюдается только для кристаллов $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$, интеркалированных в магнитном поле. Эти кристаллы представляют собой нанокмпозитный материал, который состоит из слоистой матрицы и массивов наноразмерных колец и нанопроволок, сформированных из нанокристаллов Co на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоев In_2Se_3 . Рассматриваются особенности самоорганизации магнитных наноструктур Co на ван-дер-ваальсовых поверхностях слоистых полупроводниковых кристаллов при их интеркаляции электролитическим способом в магнитном поле и магнитные свойства этих структур.

Ключевые слова: магнетизм, полупроводники, слоистые кристаллы, самоорганизация наноструктур, интеркаляция.

SELF-ASSEMBLY OF MAGNETIC NANOSTRUCTURES ON LAYER SURFACE OF In_2Se_3 LAYERED CRYSTALS INTERCALATED BY COBALT

A.P. Bahtinov, V.B. Boledzyuk, Z.D. Kovalyuk, Z.R. Kudrins'kij,
O.S. Litvin, A.D. Shevchenko

We report on magnetic properties of $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ layered crystals intercalated by cobalt. The electrochemical intercalation was carried out in the presence of external magnetic field and without it. In addition, morphology of the van der Waals surfaces of the crystal layers was studied as well. It was established that ferromagnetic ordering at room temperature is observed only in the crystals which

were intercalated in the presence of external magnetic field. The crystals are a nanocomposite material that consists of a layered matrix and arrays of Co nanorings and nanowires formed on the van der Waals surfaces of In_2Se_3 layers. We investigate self-organisation of Co magnetic nanostructures on the van der Waals surfaces of layered semiconductor crystals during electrochemical intercalation in the presence of external magnetic field and magnetic properties of such structures.

Keywords: magnetism, semiconductors, layered crystals, self-assembly of nanostructures, intercalation.

ВСТУП

Перспектива розвитку спінтроніки пов'язана зі створенням нових напівмагнітних напівпровідникових матеріалів і нанокompозитних матеріалів на основі напівпровідників і феромагнітних металів [1]. Такі матеріали можуть бути виготовлені на основі кристалів типу $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ з шаруватою кристалічною структурою різними способами. Леговані кристали InSe : Mn [2] і Ni_xInSe [3] вирощувалися методом Бріджмена-Стокбаргера. Епітаксціальні структури GaSe з вбудованими наногранулами Fe формувалися за допомогою молекулярно-променевої епітаксії (МВЕ) [4]. Останнім часом зростає інтерес до використання інтеркаляційних технологій для виготовлення багатошарових структур. Вони дозволяють вводити в простір між шарами шаруватої матриці різні атоми і молекули інтеркалянта з газової або рідкої фази. Ці технології добре розроблені для напівпровідникових шаруватих сполук $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ [5]. Для впровадження інтеркалянта у ван-дер-ваальсові щілини і здійснення впливу на дифузійні процеси в процесі інтеркаляції шаруватих кристалів можуть бути використані термічний нагрів шарів з адсорбованими на їх поверхні атомами або молекулами [6], дія на матрицю інтенсивним лазерним випромінюванням [7], застосування "тягнутого" електричного поля [5], магнітного поля [8].

Магнітні властивості шаруватих кристалів, інтеркальованих металами перехідної групи, пов'язані з обмінною взаємодією між магнітними іонами інтеркалянта, які можуть входити як в структуру шарів кристалів, так і у ван-дер-ваальсові щілини між шарами [2, 3]. Вони можуть бути також обумовлені формуванням нанорозмірних кластерів магнітних іонів на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів [2–4]. Відсутність феромагнітного впорядкування в цих кристалах при кімнатній температурі пов'язується з суперпарамагнетизмом магнітних наночастинок [2–4, 9]. Феромагнітне впо-

рядкування при $T = 300$ К спостерігалось в кристалах GaSe після впровадження кобальту у ван-дер-ваальсові щілини кристалів за допомогою електролітичного методу в постійному магнітному полі [8]. Допускалось, що цей ефект пов'язаний з формуванням на ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватого кристала тривимірних острівців магнітних іонів кобальту. Формування металевих наноструктур за таким механізмом при входженні іонів Co^{+2} (іонний радіус $\sim 0,72$ Å) у ван-дер-ваальсові щілини GaSe , ширина яких складає $\sim 3,84$ Å, можливо внаслідок низького значення поверхневої енергії ван-дер-ваальсових поверхонь шарів GaSe [10].

Відомо, що на магнітні властивості наноструктур, сформованих осадженням Co на різні підкладки за допомогою різних технологій, впливає застосування магнітного поля в процесі росту [11–16] і температурного відпаду наноструктур [17]. Морфологія ван-дер-ваальсових поверхонь шаруватих кристалів, інтеркальованих металами перехідної групи в магнітному полі, а також зв'язок між магнітними властивостями цих кристалів і морфологією поверхні шарів раніше не досліджувались.

Магнітні властивості і характеристики (магнітна анізотропія, коерцитивна сила, величина магнітного моменту насичення, поле насичення) феромагнітних композитних наноструктур з магнітними наночастинками залежать від кристалічної структури матриці і наночастинок, а також від морфології поверхні наноструктур [18]. Інтерес до досліджень магнітних властивостей нанокompозитних матеріалів з магнітними наночастинками, сформованих в діелектричних матрицях (пористих стеклах [19] і CaF_2 [20]), пов'язаний з можливістю впливати на магнітні характеристики цих матеріалів, змінюючи морфологію, склад і будову наночастинок. У даній роботі досліджені морфологія поверхні шарів напівпро-

відникових шаруватих кристалів In_2Se_3 , інтеркальованих кобальтом електрохімічним методом в постійному магнітному полі, а також магнітні характеристики цих кристалів. Вибір низькотемпературного способу інтеркаляції і типу кристала (In_2Se_3) зумовлений наступними міркуваннями. Кристал In_2Se_3 , як і кристали InSe і GaSe , відноситься до шаруватих напівпровідникових кристалів групи $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$, проте відрізняється від них за кристалічною структурою [21]. Кристали In_2Se_3 – дефектні кристали, для яких $\sim 1/3$ частина катіонних позицій є вакантною. Шарувата α -фаза цього кристала є стійкою при температурах менше 200°C [21]. Кристали In_2Se_3 характеризуються вищою щільністю дефектів на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів, ніж кристали InSe . Ці дефекти є центрами адсорбції атомів і молекул при “ван-дер-ваальсовій” і “(квазі) ван-дер-ваальсовій” епітаксії [10], центрами гетерогенного зародження острівців Co на поверхні напівпровідника [22]. За участі протяжних дефектів можуть бути сформовані магнітні наноструктури Co з різною морфологією і магнітними властивостями [23].

Поверхні шарів In_2Se_3 є більш інертними відносно хімічно активних іонів металів (наприклад, Li), що вводяться у ван-дер-ваальсові щілини, ніж поверхні шаруватих кристалів InSe [21]. Вірогідність протікання хімічних реакцій між атомами металів перехідної групи (Fe , Co , Ni) і поверхнею шаруватих напівпровідників $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ зростає зі зростанням температури. Наприклад, при вакуумному осадженні Ni і Fe на поверхню (0001) GaSe хімічні реакції між атомами, які осаджуються, і поверхнею кристала протікають при температурах підкладки більше $300 - 400^\circ\text{C}$ [24, 25]. Електрохімічне осадження металевих структур зазвичай проводиться при кімнатній температурі. Цей метод широко застосовується для формування магнітних наноструктур кобальту на різних підкладках [18].

ЗРАЗКИ І МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Монокристали In_2Se_3 вирощувалися методом Бріджмена із стехіометричного складу. Температурний градієнт на фронті кристалізації складав $15^\circ\text{C}/\text{см}$, швидкість росту $\sim 1\text{мм}/\text{год}$. Отримані матеріали характеризувалися ша-

руватою структурою по всій довжині злитка. Проведений рентгенівський аналіз показав, що вони мають структуру α -фази, яка описується просторовою групою $R3m\bar{1}$ тригональної сингонії. Параметри кристалічної ґратки кристалів In_2Se_3 складають $a = 4,05 \text{ \AA}$, $c = 28,771 \text{ \AA}$, що добре узгоджується з відомими літературними даними [21].

Інтеркалювання шаруватих кристалів In_2Se_3 проводилося електрохімічним способом з насиченого водного розчину CoSO_4 . Процес інтеркаляції здійснювався при використанні способу “тягнучого” електричного поля [5]. Інтеркаляція іонів Co^{+2} у ван-дер-ваальсові щілини шаруватого кристала проводилася в гальваностатичному режимі при щільності струму менше $0,4 \text{ mA}/\text{cm}^2$. Концентрацію введеного матеріалу x ($0,01 \leq x \leq 0,15$), де x – кількість впроваджених іонів кобальту на одну формульну одиницю кристала, визначали за кількістю електричного заряду, що пройшов через електрохімічний осередок. Для дослідження впливу постійного магнітного поля B на впровадження Co в шарувату матрицю In_2Se_3 і на морфологію ван-дер-ваальсових поверхонь шарів інтеркальованих кристалів $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ електрохімічне інтеркалювання проводилося при однакових режимах як за відсутності магнітного поля, так і при прикладанні поля H перпендикулярно кристалографічній осі C кристала. Магнітне поле створювалося постійними неодимовими магнітами. Напруженість магнітного поля в місці розташування зразка складала 4 kE .

Рентгеноструктурний аналіз інтеркальованих кристалів проводився за допомогою рентгенівського дифрактометра ДРОН-3 в $\text{Cu-K}\alpha$ -випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$).

Магнітні характеристики інтеркальованих кристалів досліджувалися при кімнатній температурі методом магнітометрії на вібраційному магнітометрі “Vibrating Magnetometer 7404 VSM” в магнітних полях з напруженістю до 3000 ерстед. Чутливість магнітометра складала близько 10^{-7} е.м.о.

Морфологія ван-дер-ваальсових поверхонь шаруватих кристалів In_2Se_3 , інтеркальованих кобальтом в магнітному полі і отриманих без прикладання магнітного поля в процесі їх інтеркаляції, вивчалася методом атомно-силової мікроскопії. Досліджувалися поверхні шарів кристалів, отримані після їх сколювання перпендикулярно осі симетрії C . Для проведення

досліджень використовувався атомно-сило-
вий мікроскоп Nanoscope IIIa Dimension
3000SPM (Digital Instruments). АСМ вимірю-
вання проводилися в режимі періодичного
контакту (Tapping Mode). Радіус вістря зонду
АСМ складав не більше 10 нм. Виміри про-
водилися на повітрі (ex situ) після виготов-
лення зразків.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Дифрактограми чистого та інтеркальованого
кобальтом ($x = 0,15$) в магнітному полі моно-
кристалів In_2Se_3 приведені на рис. 1. Наявність
відображень $00l$ ($l = 3, 6, 9, 12, 15, 18$) для
неінтеркальованого (In_2Se_3) і інтеркальовано-
го ($\text{Co}_{0,15}\text{In}_2\text{Se}_3$) кристалів свідчить про те, що
тип кристалічної структури і просторова група
шаруватих кристалів після інтеркаляції за-
лишаються незмінними. Вхідження кобальту
в шарувату матрицю In_2Se_3 призводить до роз-
ширення дифракційних піків для інтеркальо-
ваних кристалів. Це свідчить про деформацію
матриці In_2Se_3 . Значення параметрів криста-
лічної ґратки для монокристалів $\text{Co}_{0,15}\text{In}_2\text{Se}_3$
складають $a = 4,052 \text{ \AA}$, $c = 28,727 \text{ \AA}$. Видно,
що інтеркалювання кристалів In_2Se_3 кобаль-
том призводить до зменшення постійної кри-
сталічної ґратки у напрямку кристалографічної
осі C . Параметр кристалічної ґратки в площині
шарів кристала In_2Se_3 при цьому практично
не змінюється. Зміна кристалографічних пара-
метрів шаруватих кристалів при їх інтеркаляції
 $3d$ -металлами спостерігалася при різних тех-
нологіях інтеркалювання [3, 26]. Зменшення
параметра кристалічної решітки c при малих
концентраціях інтеркалянта пов'язувалося з
гібридизацією $3d$ -станів атомів інтеркалянта
(Ni) з p -станами InSe [3], з формуванням між-
шарових ковалентних зв'язків в інтеркальо-
ваних кристалах Co_xTiSe_2 [26].

Для шаруватих кристалів характерна наявність
точкових дефектів (вакансій халькогена) в
базисних площинах аніонів. Зародження
базисних дефектів пов'язане з малою енергією
утворення цих вакансій. Точкові дефекти і
поверхневі дефекти у вигляді нанорозмірних
порожнин спостерігалися при дослідженнях
морфології ван-дер-ваальсових поверхонь
шаруватих кристалів MoS_2 [27], GaSe [28],
InSe [29], SnSe_2 і NbSe_2 [30], In_2Se_3 [21]

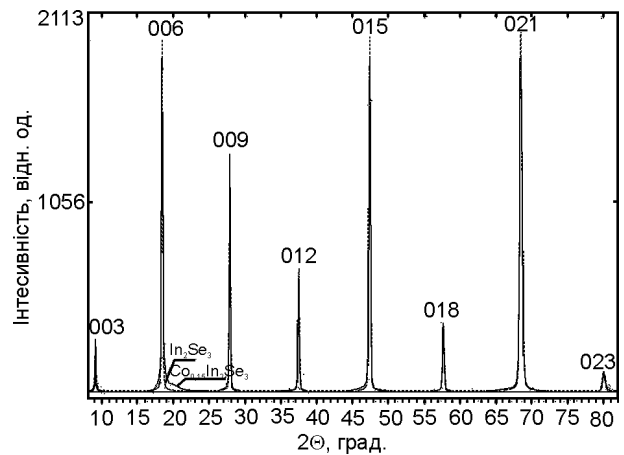


Рис. 1. Дифрактограми чистого кристала In_2Se_3 і інтеркальованого кобальтом в магнітному полі монокристала $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ ($x = 0,15$).

методами атомно-силової мікроскопії, скануючої тунельної мікроскопії, електронної просвічуючої мікроскопії. Поверхневі дефекти сильно впливають на електронний спектр шаруватих кристалів [27]. На дефектних ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватих кристалів можуть бути сформовані різні по морфології наноструктури [28, 29, 31].

Шаруваті напівпровідникові кристали $A^{\text{III}}B^{\text{VI}}$ мають парамагнітні властивості. Інтеркалювання цих кристалів кобальтом впливає на їх магнітні властивості. При $T = 300 \text{ K}$ на кривих намагнічення кристалів GaSe [8], InSe і In_2Se_3 , які були інтеркальовані іонами Co^{2+} в постійному магнітному полі, спостерігався гістерезис, характерний для феромагнітних (ФМ) матеріалів. Для цих кристалів, інтеркальованих кобальтом без застосування магнітного поля, гістерезис на кривих намагнічення при $T = 300 \text{ K}$ не спостерігався. На рис. 2. приведені виміряні при $T = 300 \text{ K}$ залежності питомого магнітного моменту m від напруженості магнітного поля H для кристала In_2Se_3 , інтеркальованого кобальтом в магнітному полі. Вектор напруженості магнітного поля H при інтеркаляції кристалів був спрямований перпендикулярно осі C кристала. Виміри магнітного моменту для анізотропних за фізичними властивостями кристалів In_2Se_3 проводилися при напрямках магнітного поля паралельно ($H||C$) і перпендикулярно ($H\perp C$) осі симетрії C кристала. З рис. 2 видно, що залежності $m = f(H)$, відрізняються залежно від напрямку магнітного поля відносно площини шарів кристала. Для залежності $m = f(H)$, виміряною в конфігурації ($H\perp C$), значення пи-

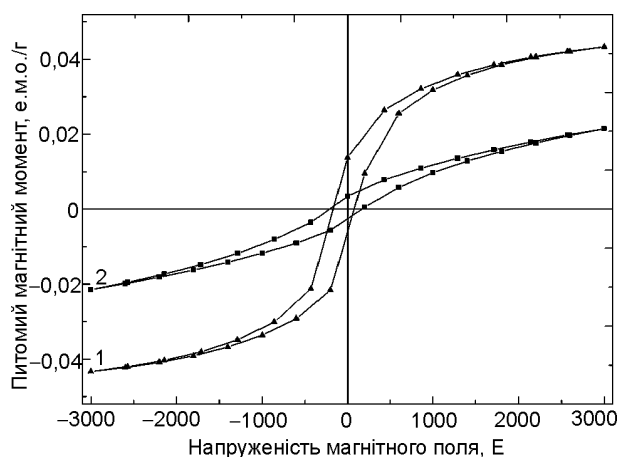


Рис. 2. Залежність питомого магнітного моменту від напруженості магнітного поля при температурі $T=300$ К для кристала $\text{Co}_{0,15}\text{In}_2\text{Se}_3$, інтеркальованого Со в магнітному полі: 1 – магнітне поле спрямоване перпендикулярно осі симетрії C шаруватого кристала, 2 – магнітне поле спрямоване паралельно осі C .

тогома магнітного моменту насичення для інтеркальованого кристала $\text{Co}_{0,15}\text{In}_2\text{Se}_3$ складає $m_s = 0,043344$ е.м.о./г при напруженості магнітного поля $H = 3000$ Е. При вимірах $m = f(H)$ в конфігурації $(H \parallel C)$ значення $m_s = 0,02146$ е.м.о./г. Значення коерцитивної сили H_c , визначені з рис. 2, становлять 122,82Е і 188,72Е, відповідно, для конфігурацій $(H \perp C)$ і $(H \parallel C)$, що характерно для магнітотвердих ФМ матеріалів.

Морфологія поверхні шарів кристалів In_2Se_3 , інтеркальованих при однакових електричних режимах кобальтом без прикладання магнітного поля (рис. 3) і в магнітному полі (рис. 4а, б), різна. Поверхня кристала після інтеркаляції без застосування магнітного поля характеризується шорсткістю менше 0,05 нм, що характерно для атомарно-гладких ван-дер-ваальсових поверхонь кристалів $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ [29]. На АСМ-зображенні цієї поверхні (рис. 3)

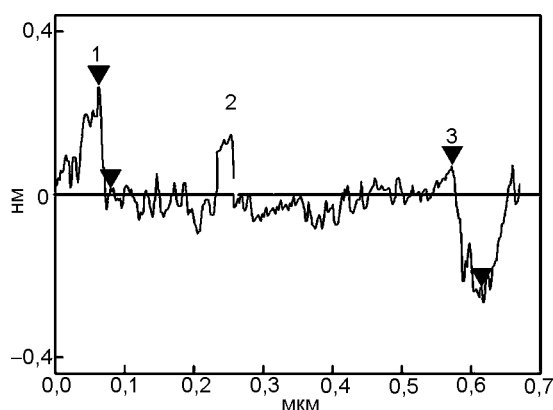
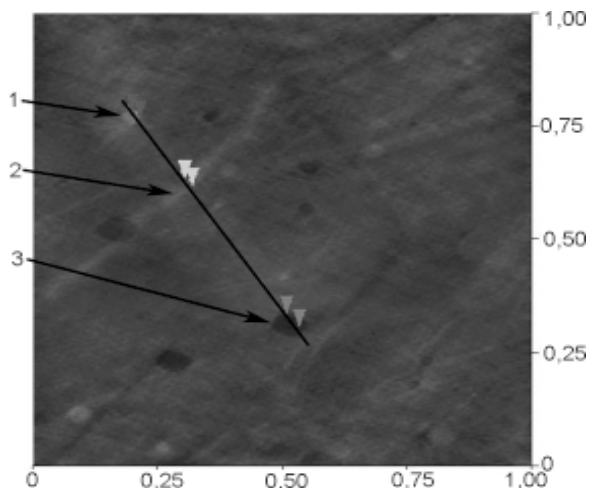
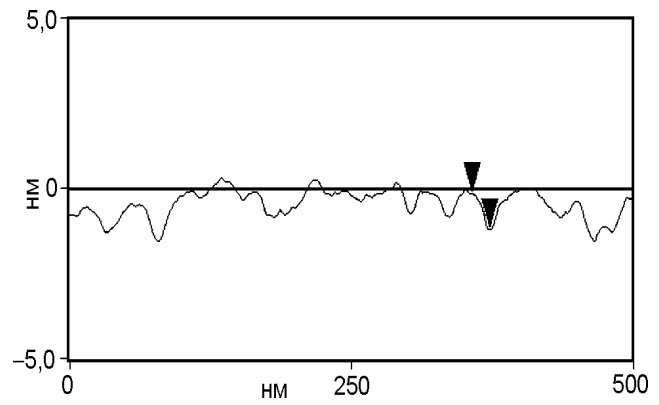
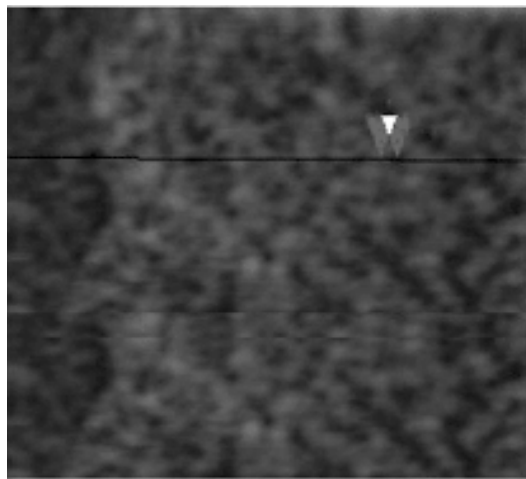


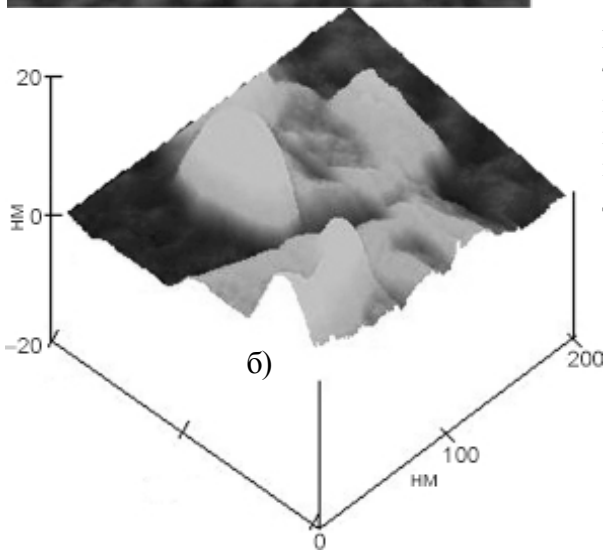
Рис. 3. Двомірне (2D) АСМ зображення поверхні кристала In_2Se_3 , інтеркальованого кобальтом без прикладання магнітного поля. 1 – поодинокі наноутворення (НУ) кобальту, 2 – ланцюжок наночастинок Со (нанодротина), 3 – нанорозмірна порожнина (нанопорожнина).

спостерігаються поодинокі наноутворення (1), висота яких не перевищує 0,3 нм, а також окремі ланцюжки (2), які складаються з дрібних (висотою менше 0,2 нм) наночастинок з округлою формою. На цьому зображенні присутні також окремі заглиблення (3), глибина яких порівнянна з товщиною шарів кристала. Геометрична форма цих заглиблень визначається кристалічною структурою шаруватого кристала [27 – 30]. Формування латеральних ланцюжків при інтеркаляції дефектних шаруватих кристалів може відбуватися в області локалізації дислокацій на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів. Така морфологія спостерігалася, наприклад, для наноструктур, сформованих за участю дислокацій на поверхнях деформованих діелектричних підкладок [32]. Ділянки з високою щільністю дислокацій на ван-дер-ваальсовій поверхні In_2Se_3 спостерігалися на зображеннях поверхні цих дефектних кристалів, отриманих методом електронної просвічуючої мікроскопії [21].

На АСМ-зображенні ван-дер-ваальсової поверхні кристалів In_2Se_3 , інтеркальованих кобальтом в магнітному полі (рис. 4а), спостерігається велика кількість дрібних наноутворень (НУ). Вони мають пірамідальну рівноважну форму, висоту близько 0,7 – 0,9 нм і середній латеральний розмір близько 15 нм. Ці НУ формують масиви у вигляді кілець або окремих ниток (нанодротин). На поверхні спостерігаються також НУ, які сформовані в нанопорожнинах на поверхні шарів і мають кристалографічну огранку (рис. 4б). Геометричні



а)



б)

Рис. 4. АСМ зображення поверхні кристала In_2Se_3 , інтеркальованого кобальтом в магнітному полі: а) – ділянка ван-дер-ваальсової поверхні кристала, який не містить нанопорожнини, б) – тривимірне (3D) АСМ зображення нанокристалів Co , сформованих в нанопорожнині на ван-дер-ваальсовій поверхні.

розміри НУ (рис. 4б) більше розмірів НУ, сформованих на атомарно гладкій ван-дер-ваальсовій поверхні (рис. 4а). Це пов'язано з особливостями формування наноструктур в нанопорожнинах на поверхнях шарів кристалів $\text{A}^{\text{III}}\text{B}^{\text{VI}}$ [28, 29, 31]. НУ мають форму тригранної піраміди, висота якої не перевищує 10 нм. На рис. 4б спостерігається їх коалесценція. Таку рівноважну форму мають нанорозмірні острівці металів (Cu , Ag , Au) з гранцетрованою кубічною кристалічною (ГЦК) ґраткою, вирощені з газової фази на ван-дер-ваальсовій поверхні шаруватих кристалів [10]. Ріст тривимірних (3D) нанорозмірних острівців ГЦК-металів з орієнтацією (111) на поверхні кристала з гексагональною кристалічною ґраткою відбувається в умовах слабкої взаємодії (менше 0,01 еВ/атом) між матеріалом, який осаджується, і цією поверхнею (“квазі ван-дер-ваальсова” епітаксія [10]). Такий механізм росту НУ зумовлений тим, що вільна поверхнева енергія для площини (111) ГЦК-кристалів більша, ніж енергія ван-дер-ваальсової поверхні.

Наприклад, поверхнева енергія Co (111) ($3,34 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$) значно більше поверхневої енергії графена ($46,7 \text{ мДж}\cdot\text{м}^{-2}$). Тому ріст кластерів Co на поверхні графена відбувається по механізму Фолмера-Вебера [33]. Ріст 3D острівців Co з ГЦК-ґраткою спостерігався на ранніх стадіях вирощування тонких плівок методом магнетронного розпилення при товщині покриття менше 1,2 нм на поверхні MgO [34], а також при формуванні нанодротин Co методом електролітичного осадження на підкладках Cu [18, 35]. Об'ємний матеріал Co може знаходитися в ГЦК і гексагональній щільноупакованій (ГЦУ) кристалічних модифікаціях. Для об'ємного матеріалу стабільною при $T = 300 \text{ K}$ являється ГЦУ структура, а ГЦК структура є метастабільною. При підвищенні температури для цього матеріалу спостерігається фазовий перехід від ГЦУ до ГЦК кристалічної структури при $T = 650 \text{ K}$ [36]. Для вирощених електролітичним способом масивів нанодротин Co , які складаються з окремих кристалічних НУ, кристалічна структура НУ і магнітна анізотропія наноструктур залежать від геометричних розмірів НУ [18, 34]. При $T = 300 \text{ K}$ наночастинки з геометричними розмірами близько 50 нм мають в цих наноструктурах ГЦУ кристалічну структуру. При зменшенні розміру наночастинок перехід від ГЦУ в ГЦК структуру спостерігається для наночастинок з розмірами менше 30 нм. Такий

перехід від ГЩУ кристалічної фази в ГЦК фазу пояснюється розмірним ефектом, який пов'язаний з нижчою поверхневою енергією для наночастинок з ГЦК кристалічною структурою.

Отримані в даній роботі результати дослідження морфології інтеркальованих кобальтом кристалів In_2Se_3 дозволяють розглядати ці кристали як нанокompозитний матеріал, який складається з шаруватої матриці і ГЦК нанокристалів Co. Такі структури сформовані в результаті самоорганізації НУ інтеркалянта на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів, при якій істотну роль відіграє магнітна взаємодія між наночастинами Co [9]. Морфологія і фазовий склад магнітних наноструктур, сформованих при електрохімічному осадженні залежать від складу і рН електроліту, густини струму і температури, а також від динаміки процесу електроосадження (перемішування електроліту, переривання процесу осадження і при відхиленні від рівноважних умов формування масивів нанодротин). Наприклад, при електроосадженні Co на металеві (Al) нанопористі мембрани в умовах, коли рН розчину не перевищував 2,7, нанодротини Co склалися з нанокристалів з ГЦК структурою, а при $\text{pH} > 5$ нанокристали мали ГЩУ структуру [35]. Якщо зростання цих нанодротин відбувалося в нерівноважних умовах, то нанокристали мали ГЦК структуру. Відомо, що магнітна анізотропія наноструктур визначається магнітокристалічною анізотропією, анізотропією форми, анізотропією напруги і поверхневою анізотропією [9].

Можна вважати, що при вирощуванні наноструктур Co на ван-дер-ваальсовій поверхні вклад в магнітну анізотропію, пов'язаний з напругою на межі розділу між цією поверхнею і НУ, практично відсутній. Це припущення може не виконуватися для НУ, сформованих в нанопорожнинах, оскільки існує деформаційна взаємодія між НУ і бічними стінками нанопорожнин. Магнітна анізотропія інтеркальованих кристалів $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$ пов'язана з кристалічною структурою нанокристалів Co, їх геометричною формою і розмірами, та залежить від магнітної взаємодії між нанокристаллами. Нанокристали Co з різною кристалічною ґраткою відрізняються по своїй симетрії.

Для нанодротин Co, які складаються з нанокристалів з ГЩУ структурою, осі легкого намагнічення спрямовані перпендикулярно до осей нанодротин. Для нанодротин Co, сформованих з нанокристалів з ГЦК структурою, осі легкого намагнічення спрямовані практично паралельно цим осям [35]. Пірамідальна рівноважна форма НУ, сформованих на ван-дер-ваальсових поверхнях шаруватих кристалів при електролітичному осадженні при низькій температурі в магнітному полі (рис. 4), відрізняється від сферичної рівноважної форми магнітних наночастинок, сформованих за допомогою високотемпературних методів синтезу в умовах швидкого охолодження [37]. Для наноструктур, сформованих із наночастинок Co з пірамідальною геометричною формою, магнітна анізотропія форми може бути значною [9].

Магнітними властивостями наноструктур можна управляти, якщо вирощувати ці структури в магнітному полі. Магнітне поле впливає на процеси самоорганізації цих структур [38]. Морфологія магнітних наноструктур визначається взаємодією між прикладеним до зони росту наноструктур магнітним полем і магнітними моментами наночастинок. Впорядковані масиви нанодротин 3d-металлов формуються в результаті дії магнітних сил на наночастинок в рідкій і газовій фазі [38]. Магнітне поле впливає на магнітну взаємодію між наночастинами [9] і на геометричну форму наночастинок [17]. Рівноважна форма наночастинок в магнітному полі формується в результаті коагуляції аморфних наночастинок або коалесценції огранованих наночастинок, магнітні моменти, яких орієнтовані уздовж ліній зовнішнього магнітного поля [11 – 17]. За допомогою такої технології з рідкої фази можуть бути вирощені 3D структури (надґратки) з нанокристалів Co [12]. Магнітні наночастинок можуть взаємодіяти між собою за допомогою далекодійної магнітної диполь-дипольної взаємодії і обмінної взаємодії [9].

Обмінна взаємодія між частинками проявляється, коли поверхні наночастинок 3d-металів знаходяться в тісному контакті один з одним. Формування лінійних ланцюжків магнітних нанокластерів (нанодротин) на поверхнях металів і оксидів, яке спостеріга-

лося також без використання зовнішнього магнітного поля при вирощуванні наноструктур електрохімічним способом [39] і способом лазерного електро-диспергування [37], пов'язано з магнітною взаємодією між частинками. Формування нанорозмірних кілець з наночастинок Co при хімічному осадженні з розчинів в магнітному полі пояснюється тим, що магнітне поле впливає на магнітну диполь-дипольну взаємодію між частинками [15, 38]. Рушійними силами процесу самоорганізації цих структур є сили ван-дер-ваальсової взаємодії між наночастинками підкладкою та сили магнітної взаємодії між частинками. Зміна співвідношення між цими силами під дією зовнішнього магнітного поля у бік переважання сил магнітної взаємодії між частинками сприяє формуванню магнітних кільцевих структур. Наноструктури з такою морфологією спостерігаються на поверхні шаруватого напівпровідника з молекулярним типом зв'язку, вирощених електрохімічним осадженням наночастинок Co з рідкої фази в магнітному полі (рис. 4).

Морфологія металевих наноструктур, сформованих на поверхні напівпровідникових кристалів і широкозонних оксидів, визначається також електричною взаємодією між металевими наночастинками і підкладкою [37, 40]. При осадженні металевих іонів на поверхню напівпровідникової підкладки в її приповерхневому шарі формується область просторового заряду. Наявність електричного подвійного шару в області контакту іонів металу з поверхнею підкладки впливає на змочування підкладки і на коалесценцію наночастинок [40]. На величину контактного потенціалу на гетеромежі "метал-напівпровідник" і на морфологію металевих наноструктур можна впливати, змінюючи величину прикладеної до підкладки постійної електричної напруги. Вплив електричного контактного потенціалу на морфологію наноструктур, наприклад, спостерігався при самоорганізації молекул $A^{IV}B^{VI}$ на поверхні підкладок з іонною провідністю [32]. Електрична взаємодія між атомами матеріалу, що осаджується, і поверхнею підкладки впливає на морфологію нанорозмірних шарів та їх магнітні властивості. Різною морфологією і різними магнітними властивостями

(суперпарамагнітними або феромагнітними) володіли наноструктури $Ni_{79}Fe_{21}$, залежно від полярності поверхні підкладок з молекулярним типом зв'язку, на яких вони були виготовлені [41].

При електролітичному способі інтеркаляції в магнітному полі на іони металу, які рухаються під дією електричного поля у ван-дер-ваальсовій щілині шаруватого кристала, діє сила, спрямована перпендикулярно напрямкам векторів електричного і магнітного поля. При цьому рух іонів у ван-дер-ваальсовій щілині у напрямі осі *C* кристала відбувається в умовах просторового обмеження. Залежність морфології наноструктур від напрямку вектора зовнішнього магнітного поля відносно площин шарів кристала в даній роботі не досліджувалась. Магнітне поле впливає на кінетичні процеси, які протікають в процесі росту наноструктур на ван-дер-ваальсовій поверхні і визначають їх морфологію. Магнітне поле і прикладена до підкладки постійна напруга впливають на поверхневу дифузію іонів Co, на величину ефективного бар'єру зародкоутворення і на коалесценцію наночастинок на ван-дер-ваальсовій поверхні. Самоорганізація наноструктур на ван-дер-ваальсових поверхнях різних шаруватих кристалів залежить від електронної структури поверхонь [10] і від наявності на них дефектів. З цим може бути пов'язана відмінність магнітних властивостей, яка спостерігається для різних шаруватих кристалів ($GaSe$, $InSe$, In_2Se_3), інтеркальованих іонами Co^{+2} в магнітному полі при однакових режимах. Прояв феромагнітного впорядкування для цих кристалів при $T = 300$ К спостерігається при різних концентраціях металу, впровадженого в шарувату матрицю. Якщо для інтеркальованих кристалів Co_xGaSe феромагнітні властивості проявляються при концентраціях Co близько $0,15$ атом⁻¹, то для шаруватих кристалів Co_xInSe і $Co_xIn_2Se_3$ вони проявляються при $x = 0,1$ атом⁻¹ і $x = 0,05$ атом⁻¹, відповідно. Значення коерцитивної сили H_c для інтеркальованих кристалів $Co_{0,15}GaSe$ і $Co_{0,15}In_2Se_3$ становлять, відповідно, $136,21$ Е і $122,82$ Е при напрямі магнітного поля уздовж шарів кристалів. При напрямі магнітного поля перпендикулярно шарам кристалів значення H_c для цих кристалів складають $218,65$ Е і $188,72$ Е.

Відомо, що магнітні властивості окремих наночастинок $3d$ -металів залежать від їх форми, кристалічної структури і розміру [36]. Магнітні властивості поодиноких наночастинок і ансамблів взаємодіючих наночастинок розрізняються [38]. Якщо геометричні розміри поодиноких наночастинок менше визначеного для заданої температури критичного значення, то під дією флуктуацій теплової енергії напрямки магнітних моментів цих частинок можуть змінюватися випадковим чином. Ці наночастинки мають суперпарамагнітні властивості. Для поодиноких наночастинок Co з ГЦК структурою критичний розмір при кімнатній температурі складає близько 17 нм [42]. Проте масиви щільно упакованих магнітних нанокристалів, геометричні розміри яких менше критичного значення, можуть мати феромагнітні властивості при кімнатній температурі. Така поведінка наноструктур пов'язується з магнітною обмінною взаємодією між наночастинками [38, 42]. Високотемпературний колективний феромагнетизм в ансамблі магнітних кластерів може бути також обумовлений непрямою магнітною взаємодією між кластерами, яка здійснюється за участю підкладки і залежить від електронних властивостей підкладки [43].

В процесі інтеркаляції кристалів інтеркалянт впорядковано входить в матрицю шаруватого кристала через певну кількість його шарів. В результаті такого процесу можна сформувати магнітні наноструктури, які складаються з шаруватої напівпровідникової матриці і магнітних шарів, впорядковано розташованих уздовж осі симетрії C цієї матриці [7]. Структури з багатошаровими двомірними магнітними кільцями представляють великий інтерес для використання в системах магнітної пам'яті і в магнітоелектронних логічних пристроях. Дослідження показали, що для таких структур істотною є магнітостатична взаємодія між магнітними кільцями [44]. Зменшення параметра кристалічної решітки c , яке спостерігається для шаруватих кристалів In_2Se_3 після їх інтеркаляції кобальтом (рис. 1), може бути пов'язано з такою взаємодією.

ВИСНОВКИ

У роботі показано, що використання зовнішнього магнітного поля при електрохімічній інтеркаляції шаруватих кристалів In_2Se_3 кобальтом впливає на морфологію ван-дер-ваальсових поверхонь шарів і на магнітні властивості цих кристалів. Встановлено, що феромагнітні властивості при кімнатній температурі мають кристали In_2Se_3 , інтеркальовані Co в магнітному полі. На ван-дер-ваальсових поверхнях шарів цих кристалів формуються наноструктури у вигляді нанодротин і нанорозмірних кілець. Вони складаються з огранованих нанокристалів Co , які мають характерну для кубічної гранецентрованої кристалічної структури пірамідальну рівноважну форму і висоту менше 10 нм. Морфологія наноконструктивних структур $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$, яка визначає їх магнітні властивості, формується в результаті самоорганізації нанорозмірних 3D магнітних острівців Co на ван-дер-ваальсових поверхнях шарів напівпровідникових кристалів в електричному і магнітному полях. Встановлено, що феромагнітне впорядкування при кімнатній температурі спостерігається в різних матеріалах (Co_xGaSe , Co_xInSe , $\text{Co}_x\text{In}_2\text{Se}_3$), інтеркальованих кобальтом електрохімічним способом в магнітному полі.

ЛІТЕРАТУРА

1. Dietl T. Origin and control of ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors and oxides (invited)//*Jour. of Appl. Physics*. – 2008. – Vol. 103, № 7. – P. 07D111(1) – 07D111(6).
2. Slynko V.V., Khandozhko A.G., Kovalyuk Z.D., Slynko V.E., Zaslonskiy A.V., Arciszewska M., Dobrowolski W. Ferromagnetic states in the $\text{In}_{1-x}\text{Mn}_x\text{Se}$ layered crystal//*Physical Review B*. – 2005. – Vol. 71, № 24. – P. 245301(1)-45301(5).
3. Стахира И.М., Товстюк Н.К., Фоменко В.Л., Цмоць В.М., Щупляк А.Н. Структура и магнитные свойства монокристаллов InSe , интеркалированных никелем//*ФТП*. – 2008. – Т. 45, № 10. – С. 1308-1313.
4. Moraes A.R., Mosca D.H., Mattoso N., Guimaraes J.L., Klein J.J., Schreiner W.H., Sousa P.E.N., Oliveira A.J.A., Vasconcellos M.A.Z., Demaille D., Eddrief M., Etgens V.H. Iron clustering in GaSe epilayers grown on $\text{GaAs}(111)\text{B}$ //*Jour. of Physics: Condensed Matter*. – 2006. – Vol. 18, № 4. – P. 1165-1174.

5. Григорчак И.И., Ковалюк З.Д., Юрценюк С.П. Получение и свойства интеркалированных слоистых соединений типа $A^{III}B^{VI}$ //Изв. АН СССР. Сер. Неорган. матер. – 1981. – Т. 17, № 3. – С. 412-415.
6. Тонтегоде А.Я., Рутьков Е.В. Интеркалирование атомами двумерной графитовой пленки на металлах// УФН. – 1993. – Т. 163, № 11. – С. 57-74.
7. Покладок Н.Т., Григорчак И.И., Бужук Я.М. Интеркалатные структуры с delta-топологической зоной чередующихся полупроводников и магнитоактивных нанослоев и их импедансное поведение в магнитном и электрическом поле//ЖТФ. – 2010. – Т. 80, № 2. – С. 77-82.
8. Ковалюк З.Д., Боледзюк В.Б., Шевчик В.В., Каминский В.М., Шевченко А.Д. Ферромагнетизм слоистых полупроводников GaSe, интеркалированных кобальтом//ФТП. – 2012. – Т. 46, № 8. – С. 995-998.
9. Bedanta S., Kleemann W. Supermagnetism//J. of Physics D: Appl. Physics. – 2009. – Vol. 42, №1. – P. 013001(1)-013001(28).
10. Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C. Electronic properties of van der Waals-epitaxy films and interfaces//In book: Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures/Ed. by Hughes H.P., Starnberg H.I. – Netherlands: “Kluwer Academic Publishers”. – 2002. – P. 317-402.
11. Chitu L., Chushkin Y., Luby S., Majkova E., Leo G., Sayka A., Giersig M., Hilgendorff M. Effect of magnetic field on self-assembly of colloidal Co magnetic nanoparticles//Applied Surface Science. – 2006. – Vol. 252, № 15. – P. 5559-5562.
12. Legrand J., Ngo A.T., Petit C., Pileni M.P. Domain shapes and superlattices made of cobalt nanocrystals// Advanced Materials. – 2001. – Vol. 13, № 1. – P. 58-62.
13. Germain V., Richardi J., Ingert D., Pileni M.P. Mesosstructures of cobalt nanocrystals. 1. Experiment and theory//Journal of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109, № 12. – P. 5541-5547.
14. Niu H., Chen Q., Zhu H., Liu Y., Zhang X. Magnetic field-induced growth and self-assembly of cobalt nanocrystallites//J. of Materials Chemistry. – 2003. – Vol. 13, № 7. – P. 1803-1805.
15. Tripp S.L., Pusztyay S.V., Ribbe A.E., Wei A. Self-assembly of cobalt nanoparticle rings//J. of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124, № 27. – P. 7914-7915.
16. Athanassiou E.K., Grossmann P., Grass R.N., Stark W.J. Template free, large scale synthesis of cobalt nanowires using magnetic fields for alignment//Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18, № 16. – P. 165606(1)- 165606(7).
17. Kura H., Sato T., Takahashi M., Ogawa T. Effect of coalescence on ordering and c-axis orientation of FePt, FePtAu, and FePtCu nanoparticles heat-treated in magnetic field//Japanese J. of Appl. Physics. – 2008. – Vol. 47, № 5. – P. 3466-3470.
18. Sanchez-Barriga J., Lucas M., Radu F., Martin E., Mutigner M., Marin P., Hernando A., Rive-ro G. Interplay between the magnetic anisotropy contributions of cobalt nanowires//Physical Rev. B.–2009.–Vol. 80, № 18.–P. 184424(1)-84424(8).
19. Антропова Т.В., Анфимова И.Н., Голосовский И.В., Кибалин Ю.А., Набережнов А.А., Поречная Н., Пшенко О.А., Филимонов А.В. Структура магнитных нанокластеров в железосодержащих щелочно-боросиликатных стеклах//ФТТ.– 2012.– Т. 54, № 10. – С.1977-1982.
20. Касюк Ю.В., Федотова Ю.А., Свито И.А., Калинин Ю.Е., Ситников А.В. Влияние ближнего порядка в наночастицах FeCoZr на электрические и магнитотранспортные свойства нанокompозитов FeCoZr-CaF₂//ФТТ. – Т. 54, № 10. – С. 1963-1970.
21. Julien C.M., Balkanski M. Lithium reactivity with III-VI layered compounds//Materials Science and Engineering: B. – 2003. – Vol. 100, № 3. – P. 263-270.
22. Cechal J., Tomanec O., Skoda D., Konakova K., Hrnčir T., Mach J., Kolibal M., Sicola T. Selective growth of Co islands on ion beam induced nucleation centers in a native SiO₂ film//J. of Appl. Phys. – 2009.–Vol. 105, № 8. – P. 084314(1)-084314(6).
23. Steinmuller S.J., Vaz C.A.F., Strom V., Moutafis C., Gurtler C., Klaui M., Bland J.A.C., Cui Z. Influence of substrate roughness on the magnetic properties of thin fcc Co films//J. of Appl. Physics. –2007.–Vol. 101, № 9.–P. 09D113(1)-09D113(3).
24. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Нетяга В.В., Литвин О.С. Электрические свойства гибридных структур (ферромагнитный металл)-(слоистый полупроводник) Ni/p-GaSe//ФТП. – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 180-193.
25. Eddrief M., Wang Y., Etagens V. H., Mosca D.H., Maurice J.-L., George J., Fert A., Bourgognon S. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe (111) films on Si (111) substrate using a GaSe (001) template//Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, № 9. – P. 094428(1)-094428(9).

26. Куранов А.В., Плещев В.Г., Титов А.Н., Баранов Н.В., Красавин Л.С. Влияние интеркаляции 3d-элементами на структуру и физические свойства диселенида титана M_xTiSe_2 ($M = Cr, Fe, Co$)//ФТТ. – 2000. – Т. 42, № 11. – С. 2029-2032.
27. Kodama N., Hasegawa T., Okawa Y., Tsuruoka T., Joachim C., Aono M. Electronic states of sulfur vacancies formed on a MoS_2 surface//Japanese Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 49, № 8. – P. 08LB01(1)-08LB01(4).
28. Бахтинов А., Водопьянов В., Слынько Е., Ковалюк З., Литвин О. Самоорганизация наноструктур теллуридов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001)//Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 80-88.
29. Дмитриев А.И., Вишняк В.В., Лашкарев Г.В., Карбовский В.Л., Ковалюк З., Бахтинов А.П. Исследование морфологии ван-дер-ваальсовой поверхности монокристалла $InSe$ //ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 3. – С. 579-589.
30. Delawski E., Parkinson B.A. Layer-by-layer etching of two-dimensional metal chalcogenides with the atomic force microscope//Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114, № 5. – P. 1661-1667.
31. Бахтинов А.П., Кудринский З.Р., Литвин О.С. Морфология наноструктур, сформированных на ван-дер-ваальсовой поверхности слоистых кристаллов $GaSe$, отожженных в парах серы //ФТТ. – 2011. – Т. 53, № 10. – С. 2045-2050.
32. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Иванов В., Ковалюк З.Д., Литвин О.С. Влияние внешних воздействий на самоорганизацию наноструктур теллуридов свинца и олова на поверхности (111) BaF_2 в условиях, близких к термодинамическому равновесию//ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 1. – С. 163-176.
33. Liao Q., Zhang H.J., Wu K., Li H.Y., Bao S.N., He P. Nucleation and growth of monodispersed cobalt nanoclusters on graphene moiré on Ru (0001)//Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22, № 12. – P. 125303(1)-125303(6).
34. Cai J-W., Ocamoto S., Kitakami O., Shimada Y. Large coercivity and surface anisotropy in MgO/Co multilayer films//Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, № 10. – P. 104418(1)-104418(7).
35. Pirota K.R., Vazquez M. Arrays of electroplated multilayered Co/Cu nanowires with controlled magnetic anisotropy//Advanced Engineering Materials. – 2005. – Vol. 7, № 12. – P. 1111-1113.
36. Billas I.M.L., Chatelain A., Heer W.A. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters//Science. – 1994. – Vol. 265, № 5179. – P. 1682-1684.
37. Ростовщикова Т.Н., Смирнов В., Кожевин В., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Межкластерные взаимодействия в катализе наноразмерными частицами металлов//Российские нанотехнологии. – 2007. – Т. 2, № 1-2. – С. 47-60.
38. Stannard A. Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies//J. of Physics.: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23, № 8. – P. 083001(1)-083001(19).
39. Whitney T.M., Jiang J., Searson P.C., Chien C.L. Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires//Science. – 1993. – Vol. 261, № 5126. – P. 1316-1319.
40. Salac D., Lu W. Ordering of metallic quantum dots//Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89, № 7. – P. 073105(1)-073105(3).
41. Ahmad S.N., Shaheen S., Rao S., Magana D., Strouse G.F. Effect of polarity of self-assembled monolayers on morphology and magnetic properties of a deposited magnetic material//Journal of Applied Physics. – 2008. – Vol. 103, № 7. – P. 07B507(1)-07B507(3).
42. Dumas-Bouchiat F., Nagaraja H., Rossignol F., Champeaux C., Trolliard G., Catherinot A., Givord D. Cobalt cluster-assembled thin films deposited by low energy cluster beam deposition: Structural and magnetic investigations of deposited layers//Journal of Applied Physics. – 2006. – Vol. 100, № 6. – P. 064304(1)-064304(3).
43. Ignatiev P.A., Negulyaev N.N., Smirnov A.S., Niebergall L., Saletsky A.M., Stepanyuk V.S. Magnetic ordering of nanocluster ensembles promoted by electronic substrate-mediated interaction: Ab initio and kinetic Monte Carlo studies//Physical Review B. – 2009. – Vol. 80, № 16. – P. 165408(1)-165408(7).
44. Castano F.J., Morecroft D., Ross C.A. Low-field giant magnetoresistance in layered magnetic rings//Physical Rev. B. – 2006. – Vol. 74, № 22. – P. 224401(1)-224401(9).

LITERATURA

1. Dietl T. Origin and control of ferromagnetism in dilute magnetic semiconductors and oxides (invited)//J. of Appl. Physics. – 2008. – Vol. 103, № 7. – P. 07D111(1)-07D111(6).
2. Slynko V.V., Khandozhko A.G., Kovalyuk Z.D., Slynko V.E., Zasloukin A.V., Arciszewska M., Dobrowolski W. Ferromagnetic states in the $In_{1-x}Mn_xSe$ layered crystal//Phys. Rev. B. – 2005. – Vol. 71, № 24. – P. 245301(1)-245301(5).

3. Stahira I., Tovstyuk N., Fomenko V., Cmoc V., Schuplyak A.N. Struktura i magnitnye svojstva monokristallov InSe, interkalirovannyh nikelom// FTP. – 2008. – T. 45, № 10. – S. 1308-1313.
4. Moraes A.R., Mosca D., Mattoso N., Guimaraes J.L., Klein J.J., Schreiner W.H., Sousa P.E.N., Oliveira A.J.A., Vasconcellos M.A.Z., Demaille D., Eddrief M., Etgens V.H. Iron clustering in GaSe epilayers grown on GaAs(111)B//J. of Physics: Condensed Matter. – 2006. – Vol. 18, № 4. – P. 1165-1174.
5. Grigorochak I.I., Kovalyuk Z.D., Yurcenyuk S.P. Poluchenie i svojstva interkalirovannyh sloistyh soedinenij tipa $A^{III}B^{VI}$ //Izv. AN SSSR. Ser. Neorgan. mater. – 1981. – T. 17, № 3. – S. 412-415.
6. Tontegode A.Ya., Rutkov E.V. Interkalirovanie atomami dvumernoj grafitovoj plenki na metallah //UFN. – 1993. – T. 163, № 11. – S. 57-74.
7. Pokladok N.T., Grigorochak I.I., Buzhuk Ya.M. Interkalatnye struktury s delta-topologicheskoy zonoj chereduyuschihysya poluprovodnikov i magnitoaktivnyh nanosloev i ih impedansnoe povedenie v magnitnom i elektricheskom pole// ZhTF. – 2010. – T. 80, № 2. – S. 77-82.
8. Kovalyuk Z.D., Boledzyuk V.B., Shevchik V.V., Kaminskij V.M., Shevchenko A.D. Ferromagnetizm sloistyh poluprovodnikov GaSe, interkalirovannyh kobaltom//FTP. – 2012. – T. 46, № 8. – S. 995-998.
9. Bedanta S., Kleemann W. Supermagnetism//J. of Physics D: Appl. Physics. – 2009. – Vol. 42, № 1. – P. 013001(1)-013001(28).
10. Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C. Electronic properties of van der Waals-epitaxy films and interfaces//In book: Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures/Ed. by Hughes H.P., Starnberg H.I. – Netherlands: “Kluwer Academic Publishers”, 2002. – P. 317-402.
11. Chitu L., Chushkin Y., Luby S., Majkova E., Leo G., Sayka A., Giersig M., Hilgendorff M. Effect of magnetic field on self-assembling of colloidal Co magnetic nanoparticles//Appl. Surface Science. – 2006. – Vol. 252, № 15. – P. 5559-5562.
12. Legrand J., Ngo A.T., Petit C., Pileni M.P. Domain shapes and superlattices made of cobalt nanocrystals//Advanced Materials. – 2001. – Vol. 13, № 1. – P. 58-62.
13. Germain V., Richardi J., Ingert D., Pileni M.P. Mesosstructures of cobalt nanocrystals. 1. Experiment and theory//J. of Physical Chemistry B. – 2005. – Vol. 109, № 12. – P. 5541-5547.
14. Niu H., Chen Q., Zhu H., Liu Y., Zhang X. Magnetic field-induced growth and self-assembly of cobalt nanocrystallites//J. of Materials Chemistry. – 2003. – Vol. 13, № 7. – P. 1803-1805.
15. Tripp S.L., Pusztay S.V., Ribbe A.E., Wei A. Self-assembly of cobalt nanoparticle rings//J. of the American Chemical Society. – 2002. – Vol. 124, № 27. – P. 7914-7915.
16. Athanassiou E.K., Grossmann P., Grass R.N., Stark W.J. Template free, large scale synthesis of cobalt nanowires using magnetic fields for alignment//Nanotechnology. – 2007. – Vol. 18, № 16. – P. 165606(1)-165606(7).
17. Kura H., Sato T., Takahashi M., Ogawa T. Effect of coalescence on ordering and c-axis orientation of FePt, FePtAu, and FePtCu nanoparticles heat-treated in magnetic field//Japanese J. of Appl. Physics. – 2008. – Vol. 47, № 5. – P. 3466-3470.
18. Sanchez-Barriga J., Lucas M., Radu F., Martin E., Mutigner M., Marin P., Hernando A., Rivero G. Interplay between the magnetic anisotropy contributions of cobalt nanowires//Physical Rev. B. – 2009. – Vol. 80, № 18. – P. 184424(1)-184424(8).
19. Antropova T.V., Anfimova I.N., Golosovskij I.V., Kibalin Yu., Naberezhnov A., Porechnaya N.I., Pshenko O.A., Filimonov A.V. Struktura magnitnyh nanoklastero v zhelezosoderzhaschih schelochno-borosilikatnyh steklah//FTT. – 2012. – T. 54, № 10. – S.1977-1982.
20. Kasyuk Yu., Fedotova Yu., Svito I., Kalinin Yu., Sitnikov A. Vliyanie blizhnego porjadka v nanostokhasticheskoy FeCoZr na elektricheskie i magnitotransportnye svojstva nanokompozitov FeCoZr-CaF₂//FTT. – T. 54, № 10. – S. 1963-1970.
21. Julien C.M., Balkanski M. Lithium reactivity with III-VI layered compounds//Materials Science and Engineering: B. – 2003. – Vol. 100, № 3. – P. 263-270.
22. Cechal J., Tomanec O., Skoda D., Konakova K., Hrcir T., Mach J., Kolibal M., Scola T. Selective growth of Co islands on ion beam induced nucleation centers in a native SiO₂ film//J. of Appl. Physics. – 2009. – Vol. 105, № 8. – P. 084314(1)-084314(6).
23. Steinmuller S., Vaz C.A., Strom V., Moutafis C., Gurtler C.M., Klau M., Bland J.A.C., Cui Z. Influence of substrate roughness on the magnetic properties of thin fcc Co films//J. of Appl. Physics. – 2007. – Vol. 101, № 9. – P. 09D113(1)-09D113(3).
24. Bahtinov A.P., Vodop'yanov V.N., Netyaga V.V., Litvin O.S. Elektricheskie svojstva gibridnyh struktur (ferromagnitnyj metal)-(sloistyj poluprovodnik) Ni/p-GaSe//FTP. – 2010. – T. 44, № 2. – S. 180-193.

25. Eddrief M., Wang Y., Etagens V. H., Mosca D.H., Maurice J.-L., George J., Fert A., Bourgognon S. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe (111) films on Si (111) substrate using a GaSe (001) template//Physical Review B. – 2001. – Vol. 63, № 9. – P. 094428(1)-094428(9).
26. Kuranov A.V., Pleschev V.G., Titov A.N., Baranov N.V., Krasavin L.S. Vliyanie interkalyacii 3d-elementami na strukturu i fizicheskie svojstva diselenida titana M_xTiSe_2 ($M = Cr, Fe, Co$)//FTT. – 2000. – T. 42, № 11. – S. 2029-2032.
27. Kodama N., Hasegawa T., Okawa Y., Tsuruoka T., Joachim C., Aono M. Electronic states of sulfur vacancies formed on a MoS_2 surface//Japanese Journal of Applied Physics. – 2010. – Vol. 49, № 8. – P. 08LB01(1)-08LB01(4).
28. Bahtinov A.P., Vodopyanov V.N., Slyn'ko E.I., Kovalyuk Z.D., Litvin O.S. Samoorganizaciya nanostruktur teluridov svinca i olova na Van-der-Vaalsovoj poverhnosti selenida galliya (0001)//Pisma v ZhTF. – 2007. – T. 33, № 2. – S. 80-88.
29. Dmitriev A.I., Vishnyak V.V., Lashkarev G.V., Karbovskij V.L., Kovalyuk Z.D., Bahtinov A.P. Issledovanie morfologii van-der-vaalsovoj poverhnosti monokristalla $InSe$ //FTT. – 2011. – T. 53, № 3. – S. 579-589.
30. Delawski E., Parkinson B.A. Layer-by-layer etching of two-dimensional metal chalcogenides with the atomic force microscope//Journal of the American Chemical Society. – 1992. – Vol. 114, № 5. – P. 1661-1667.
31. Bahtinov A.P., Kudrinskij Z.R., Litvin O.S. Morfologiya nanostruktur, sformirovannyh na van-der-vaalsovoj poverhnosti sloistyh kristallov $GaSe$, otozhzhennyh v parah sery//FTT. – 2011. – T. 53, № 10. – S. 2045-2050.
32. Bahtinov A.P., Vodopyanov V.N., Ivanov V.I., Kovalyuk Z.D., Litvin O.S. Vliyanie vneshnih vozdeystvij na samoorganizaciyu nanostruktur teluridov svinca i olova na poverhnosti (111) BaF_2 v usloviyah, blizkih k termodinamicheskomu ravnovesiyu//FTT. – 2013. – T. 55, № 1. – S. 163-176.
33. Liao Q., Zhang H.J., Wu K., Li H.Y., Bao S.N., He P. Nucleation and growth of monodispersed cobalt nanoclusters on graphene moiré on Ru (0001)//Nanotechnology. – 2011. – Vol. 22, № 12. – P. 125303(1)-125303(6).
34. Cai J.-W., Ocamoto S., Kitakami O., Shimada Y. Large coercivity and surface anisotropy in MgO/Co multilayer films//Physical Rev. B. – 2001. – Vol. 63, № 10. – P. 104418(1)-104418(7).
35. Pirola K.R., Vazquez M. Arrays of electroplated multilayered Co/Cu nanowires with controlled magnetic anisotropy//Advanced Engineering Materials. – 2005. – Vol. 7, № 12. – P. 1111-1113.
36. Billas I.M.L., Chatelain A., Heer W.A. Magnetism from the atom to the bulk in iron, cobalt, and nickel clusters//Science. – 1994. – Vol. 265, № 5179. – P. 1682-1684.
37. Rostovschikova T., Smirnov V., Kozhevnikov V., Yavsin D.A., Gurevich S.A. Mezhhlasternye vzaimo-dejstviya v katalize nanorazmernymi chasticami metallov//Rossijskie nanotehnologii. – 2007. – T. 2, № 1-2. – S. 47-60.
38. Stannard A. Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies//J. of Physics.: Condensed Matter. – 2011. – Vol. 23, № 8. – P. 083001(1)-083001(19).
39. Whitney T., Jiang J., Searson P., Chien C. Fabrication and magnetic properties of arrays of metallic nanowires//Science. – 1993. – Vol. 261, № 5126. – P. 1316-1319.
40. Salac D., Lu W. Ordering of metallic quantum dots//Applied Physics Letters. – 2006. – Vol. 89, № 7. – P. 073105(1)-073105(3).
41. Ahmad S., Shaheen S., Rao S., Magana D., Strouse G.F. Effect of polarity of self-assembled monolayers on morphology and magnetic properties of a deposited magnetic material//J. of Appl. Physics. – 2008. – Vol. 103, № 7. – P. 07B507(1)-07B507(3).
42. Dumas-Bouchiat F., Nagaraja H., Rossignol F., Champeaux C., Trolliard G., Catherinot A., Givord D. Cobalt cluster-assembled thin films deposited by low energy cluster beam deposition: Structural and magnetic investigations of deposited layers//J. of Appl. Physics. – 2006. – Vol. 100, № 6. – P. 064304(1)-064304(3).
43. Ignatiev P.A., Negulyaev N.N., Smirnov A.S., Niebergall L., Saletsky A.M., Stepanyuk V.S. Magnetic ordering of nanocluster ensembles promoted by electronic substrate-mediated interaction: Ab initio and kinetic Monte Carlo studies//Physical Review B. – 2009. – Vol. 80, № 16. – P. 165408(1)-165408(7).
44. Castano F.J., Morecroft D., Ross C.A. Low-field giant magnetoresistance in layered magnetic rings//Physical Review B. – 2006. – Vol. 74, № 22. – P. 224401(1)-224401(9).

**ФОРМУВАННЯ ТА ВЛАСТИВОСТІ ІНТЕРКАЛАТНИХ НАНОСТРУКТУР
КОНФІГУРАЦІЇ НЕОРГАНІЧНИЙ
НАПІВПРОВІДНИК/СЕГНЕТОЕЛЕКТРИЧНИЙ РІДКИЙ КРИСТАЛ**

Т.М. Біщанюк, О.В. Балабан, І.І. Григорчак, А.В. Фечан

Національний університет "Львівська політехніка"

Україна

Надійшла до редакції 29.12.2012

Представлено результати дослідження характеристик селеніду галію з впровадженням між його шари сегнетоелектричним рідким кристалом (segnRK), що складається з ахірального смектика (похідна фенілбензоату) та хіральної компоненти. Встановлено характер змін частотної поведінки питомого імпедансу, діелектричної проникності та тангенса кута втрат при різних температурах та після ультразвукового опромінення протягом 5 та 15 хвилин. З'ясовано відмінність між впливом поля акустичної хвилі і температури на властивості наноструктури GaSe<segnRK>

Ключові слова: інтеркаляція, імпедансна спектроскопія, GaSe, сегнетоелектричний рідкий кристал, ультразвукова модифікація.

**ФОРМИРОВАНИЕ И СВОЙСТВА ИНТЕРКАЛАТНЫХ НАНОСТРУКТУР
КОНФИГУРАЦИИ НЕОРГАНИЧЕСКИЙ
ПОЛУПРОВИДНИК/СЕГНЕТОЭЛЕКТРИЧЕСКИЙ ЖИДКИЙ КРИСТАЛЛ**

Т.М. Бищанюк, О.В. Балабан, И.И. Григорчак, А.В. Фечан

Представлены результаты исследования характеристик селенида галлия с введенным между его слою сегнетоэлектрическим жидким кристаллом (segnRK), состоящего из ахирального смектика (производная фенилбензоата) и хиральной компоненты. Установлен характер изменений частотного поведения удельного импеданса, диэлектрической проницаемости и тангенса угла потерь при разных температурах и после ультразвукового облучения на протяжении 5 и 15 минут. Выяснено отличие между влиянием поля акустической волны и температуры на свойства наноструктуры GaSe<segnRK>

Ключевые слова: интеркаляция, импедансная спектроскопия, GaSe, сегнетоэлектрический жидкий кристалл, ультразвуковая модификация.

**FORMATION AND PROPERTIES OF INTERCALATED NANOSTRUCTURES OF
CONFIGURATION NONORGANIC SEMICONDUCTOR/FERROELECTRIC LIQUID
CRYSTAL**

T.M. Bischanyuk, O.V. Balaban, I.I. Grigorchak, A.V. Fechan

The results of the research of characteristics of gallium selenide with intercalated between the layers ferroelectric liquid crystals (segnRK) which consisted of an achiral smektyk (derivative of phenyl benzoate) and a chiral component were presented. The character of frequency behavior change of specific impedance, dielectric permittivity and tangent of angle's loss at different temperatures and after ultrasonic irradiation for 5 and 15 minutes was established. The difference between the influence of acoustic wave field and temperature for properties of nanostructure GaSe<segnRK> was revealed.

Keywords: intercalation, impedance spectroscopy, інтеркаляція, GaSe, ferroelectric liquid crystal, ultrasonic modification.

ВСТУП

Принципові суперечності між функціональними можливостями традиційних наноматеріалів і наноструктур на їхній основі та бурхливим розвитком наноінженерії (квантова когерентна спінтроніка, нанофотоніка), а також сучасними задачами автономної енергетики (створення надвисокоємких наногенераторів та іоністорів) скеровують все більшу увагу до супрамолекулярних структур як об'єк-

тів, з якими часто пов'язують можливість реалізації унікальних фізико-хімічних властивостей, почасти – парадоксальних [1, 2]. Власне один з їх різновидностей вирізняє новий принцип організації речовини – клатратний. Вагомим внеском у розвинення даного напрямку досліджень може послужити запропонована нами [3] концепція інтеркаляційного формування супрамолекулярних ансамблів, що, як очікується, дасть змогу суттєво

розширити варіабельність їхніх архітектур. В цьому контексті в даній роботі була сформована і досліджена інтеркалатна наноструктура конфігурації неорганічний напівпровідник/сегнетоелектричний рідкий кристал. Останній представляв собою двохкомпонентний матеріал, що складається з ахірального смектика С (похідна фенілбензоату з розмірами $33.5\text{Å} \times 5\text{Å}$) та хіральної компоненти (з розмірами $23.9\text{Å} \times 5\text{Å}$).

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В експериментах базовим об'єктом (матеріалом – “господарем”) виступав шаруватий напівпровідник селенід галію (GaSe). Вирощені методом Бріджмена–Стокбаргера монокристали володіли яскраво вираженою шаруватою структурою з *p*-типом провідності. Ширина забороненої зони (за оптичними даними) складала 2,02 еВ. Як добре відомо [4], він характеризується наявністю так званих “гострових” позицій – орієнтованих перпендикулярно до кристалографічної осі *C* областей дії слабких Ван-дер-Ваальсових сил. Впровадження в означені внутрікристалічні проміжки чужорідних іонів, атомів чи молекул відоме як явище інтеркаляції [5]. Особливості кристалічної будови цього матеріалу не вимагають прецизійної механічної і хімічної обробки поверхонь, перпендикулярних до осі *C*, і зумовлюють їх підвищену інертність до адсорбції сторонніх атомів чи молекул. Відсутність обірваних зв'язків на цих поверхнях забезпечує дуже малу швидкість поверхневої рекомбінації.

Для впровадження сегнетоелектричного рідкого кристалу (segnRK) між шари GaSe застосовувалася трьохстадійна схема “кристаліноінженерії”. На першій стадії у вихідну матрицю впроваджували нітрит натрію при температурі 573 К впродовж 5 ÷ 10 хвилин. На другій стадії проводили його деінтеркаляцію з кристалу шляхом екстрагування впродовж п'ятикратного 24-годинного циклу з висушуванням при температурі 383 К і пониженому тиску. На завершальній стадії здійснювали інтеркаляцію сегнетоелектричного рідкого кристалу в розширену кристалічну ґратку GaSe прямим експонуванням протягом 2 годин при температурі 353 К. Сформовані наногібридизо-

вані структури піддавали впливу ультразвуку впродовж 5 та 15 хвилин при постійній частоті 20 кГц.

Імпедансні виміри в напрямку кристалографічної осі *C* виконані в діапазоні частот $10^{-2} \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голандія), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведені частотні залежності дійсної складової питомого імпедансу, перпендикулярного до площин нанопрошарків GaSe <segnRK> ($\rho(\omega)$) при різних температурах, значеннях прикладеної постійної напруги зміщення вздовж кристалографічної осі *C*, а також після ультразвукового опромінення.

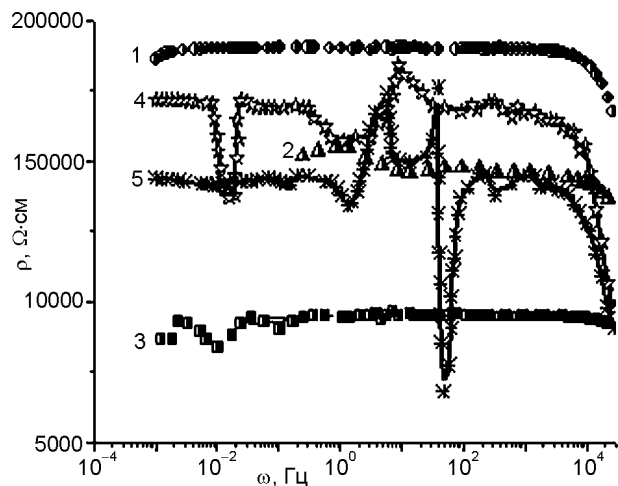


Рис. 1. Частотні залежності реальної складової комплексного питомого імпедансу, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe <segnRK>, виміряні без прикладання напруги зміщення (1), при напрузі зміщення $U = 1$ В (2), після ультразвукового опромінення при напрузі зміщення $U = 1$ В (3), а також при температурах 310 К (4) та 320 К (5) без напруги зміщення.

Видно, що при кімнатній температурі без накладання зовнішніх полів $\rho(\omega)$ веде себе звиклим чином: низькочастотна вітка переходить у низспадаючу при високих частотах за рахунок вкладу перескокової провідності по локалізованих станах поблизу рівня Фермі, або процесів збудження – захоплення їх у хвості зон чи в зони делокалізованих станів. Підвищення температури викликає неординарну поведінку дійсної складової питомого імпедансу – сильні деформації її низькочастотної вітки. Деформуюча спектр $\rho_{\perp}(\omega)$ дія підви-

щеного температурного поля, як і акустичної хвилі, зумовлюється появою індуктивного відгуку [6] при дії зазначених чинників. Наявність елемента індуктивності у побудованій відповідній заступній електричній схемі (вставка до рис. 2) при певних співвідношеннях значень її параметрів може візуалізувати прояв так званого [7] явища “від’ємної” ємності. Підтвердження цього отримуємо при відображенні повного імпедансу в комплексній площині з координатними осями його дійсної і уявної частин $-\text{Re}Z - \text{Im}Z$ (рис. 2). Видно, що при підвищенні температури та після ультразвукового опромінення низькочастотна вітка діаграми Найквіста переходить у IV “індуктивний” квадрант комплексної площини. Комп’ютерна параметрична ідентифікація заступної електричної схеми в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) дала значення $L_1 = 5,5 \cdot 10^6$ Гн/см² для GaSe<segnRK> після ультразвукового опромінення. Воно перевищує відповідне значення, характерне для сонячних елементів, більш як в 50 разів [7]. Підвищення температури до 320 К забезпечує менше значення індуктивності: $L_1 = 1,5 \cdot 10^5$ Гн/см². Зауважимо, що для побудови імпедансної моделі був використаний структурний елемент CPE, який відображає розподіленість ємності [8]. Водночас синтетичний (трьохдуговий) характер годографів імпедансу відображає процеси перенесення заряду відповідно через прошарки матриці, сегнетоелектричного кристалу та міжфазну межу між ними (ланки $\text{CPE}_1 \parallel R_1$, $\text{CPE}_2 \parallel R_2$ та $\text{CPE}_3 \parallel R_3 \parallel L_1$ на заступній електричній схемі). Природа виникнення явища “від’ємної” ємності в цьому разі найімовірніше полягає в інжекції носіїв у квантові ями, утворені на міжфазних межах прошарків GaSe та segnRK, їх захопленні і утриманні впродовж часу, співмірного з півперіодом синусоїдального сигналу.

Спостережуваний факт сильнішого впливу на процеси струмопроходження в GaSe<segnRK> ультразвукового опромінення, ніж підвищення температури на 25° можна пояснити його резонансною взаємодією з домішковими комплексами прошарків напівпровідникової матриці GaSe (які, до речі, забезпечують дрейфову провідність селеніду галія в досліджуваному температурному діапазоні), ініціюючою їх розпади чи асоціації, які при-

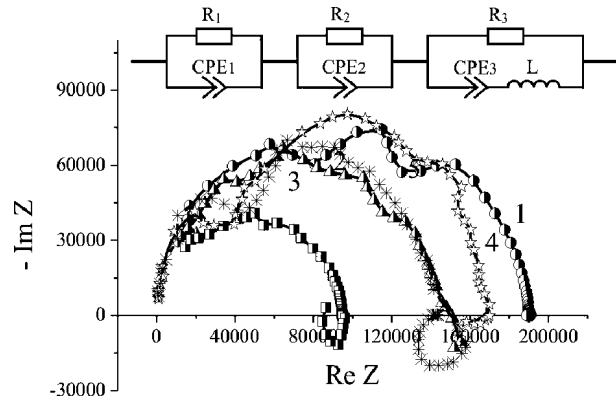


Рис. 2. Діаграми Найквіста для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<segnRK>, вимірянні без прикладання напруги зміщення (1), при напрузі зміщення $U = 1$ В (2), після ультразвукового опромінення при напрузі зміщення $U = 1$ В (3), а також при температурах 310 К (4) та 320 К (5) без напруги зміщення. На вставці заступна електрична схема, що відповідає годографам 3 і 5.

зводять до зміни домішкового енергетичного спектру. Підтвердження цьому знаходимо з опрацювання отриманих експериментальних даних $\sigma = \sigma(\omega)$ за теорією Джеболла-Поллака [9], взявши сталу спаду хвильової функції та значення фоновної частоти з роботи [10]. Дійсно, як бачимо з табл. 1, густина станів на рівні Фермі (N_F), розкид пасток (J) в його околі та реальна концентрація глибоких пасток (N_I) після ультразвукового опромінення міняється сильніше, ніж при підвищенні температури.

Таблиця 1
Параметри енергетичного спектру носіїв заряду

| Спосіб модифікації | $N_F, 10^{46},$ Дж ⁻¹ ·м ⁻³ | $J, 10^{-24},$ Дж | $N_I \cdot 10^{22},$ м ⁻³ |
|---|--|----------------------|---|
| GaSe<segnRK>, виміри при $T = 285$ К | 1,69 | 7,17 | 1,14 |
| GaSe<segnRK>, виміри при $T = 285$ К і напрузі зміщення $U = 1$ В | 1,67 | 7,05 | 1,18 |
| GaSe<segnRK>, виміри при $T = 310$ К | 1,89 | 6,85 | 1,14 |
| GaSe<segnRK>, виміри при $T = 320$ К | 6,44 | 0,93 | 0,89 |
| Ультразвукове опромінення протягом 5 хв. виміри при $T = 285$ К і напрузі зміщення $U = 1$ В | 36,7 | 0,14 | 0,52 |
| Ультразвукове опромінення протягом 15 хв. виміри при $T = 285$ К і напрузі зміщення $U = 1$ В | 46,6 | 0,10 | 0,50 |

Цікавим є те, що на відміну від струмопроходження ультразвукове опромінення слабо міняє поляризаційні процеси (рис. 3). Натомість підвищення температури лише на 15° значно підвищує діелектричну проникність, перпендикулярну до нанопрошарків. Особливу зацікавленість з практичної точки зору приковує до себе частотний діапазон $10^5 \div 10^6$ Гц, в якому діелектрична проникність сягає гігантських значень при низьких (< 1) величинах тангенса кута електричних втрат. Механізми, які спричиняють це можуть бути застосовані до створення квантових конденсаторів – новітньої альтернативи хімічним джерелам струму. У всякому разі незаперечним є позитивний практичний аспект для технології радіочастотних конденсаторів – поєднання високого значення діелектричної провідності з низьким значенням тангенса кута втрат у радіочастотному діапазоні.

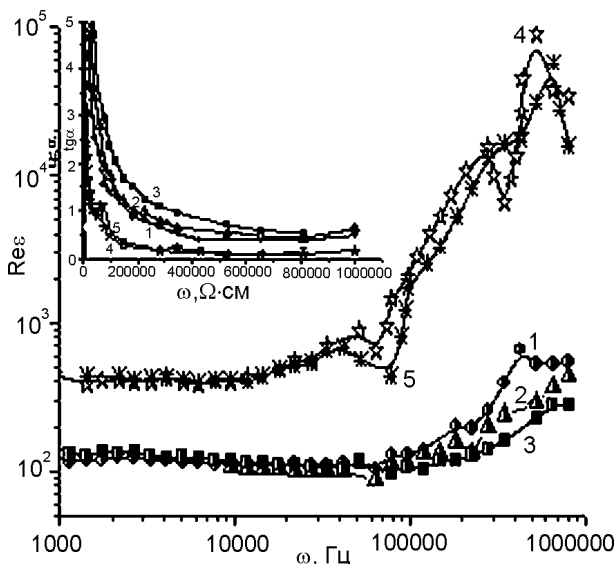


Рис. 3. Частотні залежності реальної складової діелектричної проникності, перпендикулярної до шарів наноструктури GaSe<segnRK>, виміряні без прикладання напруги зміщення (1), при напрузі зміщення $U = 1$ В (2), після ультразвукового опромінення при напрузі зміщення $U = 1$ В (3), а також при температурах 310 К (4) та 320 К (5) без напруги зміщення. На вставці – відповідні криві для тангенса кута електричних втрат.

У дослідженій області температур не вдалося отримати діаграми Коул-Коула у вигляді простих монотонних залежностей уявної частини комплексної діелектричної проникності від її дійсної частини – $\text{Im} \epsilon(\text{Re} \epsilon)$. В роботі [11] такий факт пов'язують з суттєвою відмінністю параметрів великого числа релаксаторів. В

якості останніх можуть, ймовірно, бути дипольні молекули сегнетоелектричного рідкого кристалу. Те, що таке припущення не позбавлене експериментального підґрунтя можна бачити з рис. 4 і рис. 5. Видно, що ні ультразвукове опромінення, ні підвищення температури не міняють характер діаграм Коул-Коула. Він є досить цікавим, оскільки репрезентує маловідомий факт – індуковану частотою електричного поля зміну поляризаційних механізмів. Дійсно, у частотній області (41,9 кГц \div 1 МГц для температури 320 К та 281,2 кГц \div 1 МГц після ультразвукового опромінення) залежності $\text{Im} \epsilon(\text{Re} \epsilon)$ на комплексній площині не виглядають як класичне півколо, а близькі до лінійних, або ж можуть бути апроксимовані лемніскатоподібною дугою, що описується виразом:

$$\frac{1}{\epsilon^\gamma} = (1 + i\omega\tau)^\gamma, \quad (1)$$

де ω – кругова частота, γ – параметр, який трактується як міра взаємодії дипольних структурних одиниць [12], τ – час релаксації. Такий вид залежностей можна описати в рамках універсального закону Йончера. Натомість, у відповідних низькочастотніших інтервалах ми можемо спостерігати перехід до максвелл-вагнерівського механізму, що у нашому випадку на рис. 4 і рис. 5 можна апроксимувати незавершеною у інфранизькій частотній області дугою. Суттєве зміщення мінімуму діа-

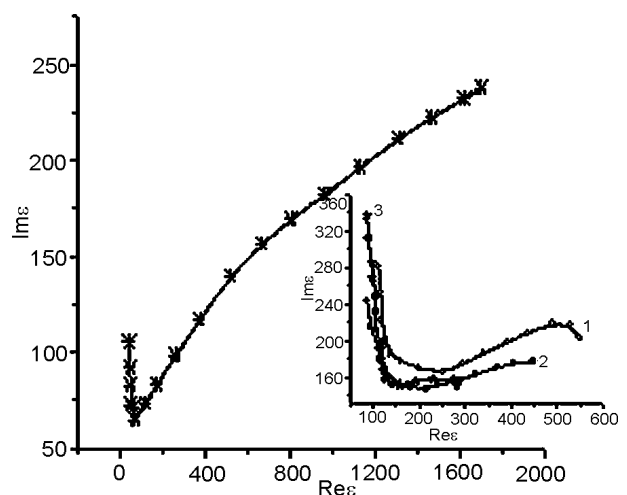


Рис. 4. Діаграми Коул-Коула для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<segnRK>, виміряні при 320 К. На вставці – виміряні при 300 К (1), при напрузі зміщення $U = 1$ В (2) та після ультразвукового опромінення при напрузі зміщення $U = 1$ В (3).

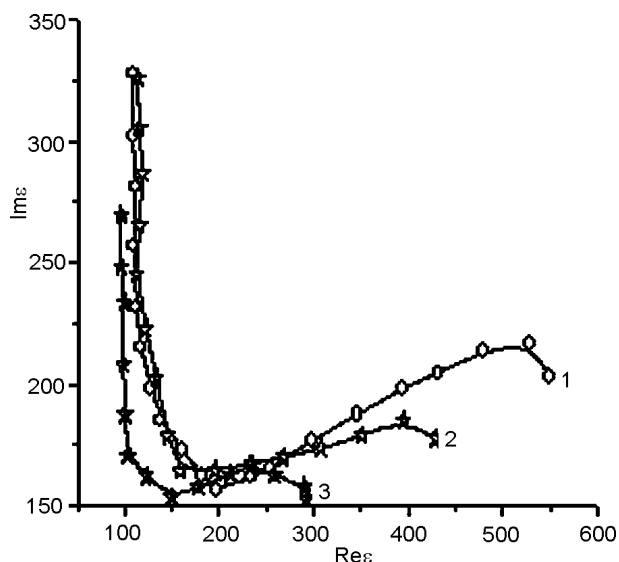


Рис. 5. Діаграми Коул-Коула для напрямку, перпендикулярного до шарів наноструктури GaSe<segnRK> без ультразвукового опромінення (1) та після ультразвукового опромінення впродовж 5 хв. (2) і 15 хв. (3).

грам Коул-Коула у низькочастотну область при підвищенні температури може свідчити про “вмикання” доменного механізму релаксації.

Якщо порівняти діаграми Коул-Коула на рис. 4 і рис. 5, то можна дійти висновку, що ультразвукове опромінення у більшій степені міняє міру взаємодії дипольних структурних одиниць і, мабуть, ініціює появу електретного стану, так як посилення відхилення від лінійного закону, згідно [11] свідчить на користь цього.

ВИСНОВКИ

1. Ультразвукове опромінення сильніше, ніж температура, впливає на процеси струмопроходження в наноструктурі GaSe <segnRK>, але слабше міняє поляризаційні процеси. В той же час підвищення температури на частотах $10^5 \div 10^6$ Гц дає гігантські значення діелектричної проникності при значеннях тангенса кута електричних втрат менших від 1.
2. В наноструктурі GaSe<segnRK> при підвищенні температури та після ультразвукового опромінення на діаграмі Найквіста низькочастотна вітка відображається у IV “індуктивному” квадранті комплексної площини, що свідчить про явища “від’ємної” ємності.

3. На отриманих діаграмах Коул-Коула видно, що ультразвукове опромінення та підвищення температури суттєво не міняють їх характер. Діаграми представляють собою індуковану частотою електричного поля зміну поляризаційних механізмів. У низькочастотному інтервалі спостерігаємо максвелл-вагнерівський, а у високочастотному – кооперативний (йончерівський) механізм релаксації.

ЛІТЕРАТУРА

1. Лен Ж.-М. Супрамолекулярная химия. Концепции и перспективы/Пер. з англ. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1998. – 334 с.
2. Сид Дж.В., Этвуд Дж.Л. Супрамолекулярная химия/Пер. с англ. – М: ИКЦ “Академкнига”, 2007. – 896 с.
3. Ivashchyshyn F., Grygorchak I., Stakhira P., Cherpak V., Micov M. Nonorganic semiconductor – Conductive polymer intercalate nanohybrids: Fabrication, properties, application//Current Applied Physics. – 2012. – Vol. 12. – P. 160-165.
4. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Crystal structure and interatomic distance in GaSe//Phys. Status Sol. – 1975. – Vol. A31. – P. 469-475.
5. Friend R. H., Yoffe A. D. Electronic Properties of intercalation complexes of the transition metal dichalcogenides//Adv. Phys. – 1987. – № 1. – P. 1-94.
6. Покладок Н.Т., Григорчак І.І., Григорчак О.І., Івашишин Ф.О., Стахіра П.Й. Наноструктури GaSe<FeCl₃> з магнітовпорядкованими “гостьовими” конфігураціями в температурному та електромагнітному полях//Sensor electronics and microsystem technologies. – 2010. – Т. 1(7), № 4. – С. 69-78.
7. Mora-Sero I., Bisquert J. Implications of the Negative Capacitance Observed at Forwards Bias in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells //Nano Letters.–2006.–Vol. 6, № 4.– P. 640-650.
8. Impedance spectroscopy. Theory, experiment and application/Ed. Barsoukov E. and Macdonald J.R. – Canada: Wiley interscience, 2005. – 585 p.
9. Pollak M., Geballe T. H. Low frequency conductivity due to hopping processes in silicon//Phys. Rev. – 1961. – Vol. 6. – P. 1743-1753.
10. Мустафаева С.Н., Асєєдов М.М. Прыжковая проводимость в монокристаллах p-GaSe//Изв. АН СССР. Неорган. материалы. – 1988. – Т. 24, Вып. 6. – С. 917-920.

11. Панченко Т.В., Карпова Л.М., Дуда В.М. Ди-
электрическая релаксация в кристаллах
 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Cr}$ //Физика твердого тела. – 2000. –
Т. 42, Вып. 4. – С. 671-675.
 12. Поплавко Ю.М. Физика диэлектриков. – К.:
Вища школа, 1980. – 397 с.
- LITERATURA**
1. Len Zh.-M. Supramolekulyarnaya himiya. Kon-
ceptii i perspektivy//Per. z angl. – Novosibirsk:
Nauka. Sib. predpriyatie RAN, 1998. – 334 s.
 2. Stid Dzh.V., Etvud Dzh.L. Supramolekulyarnaya
himiya//Per. s angl. – M: IKC “Akademkniga”,
2007. – 896 s.
 3. Ivashchyshyn F., Grygorchak I., Stakhira P.,
Cherpak V., Micov M. Nonorganic semicondu-
ctor – Conductive polymer intercalate nanohy-
brids: Fabrication, properties, application//Current
Applied Physics.– 2012. – Vol. 12. – P. 160-165.
 4. Kuhn A., Chevy A., Chevalier R. Crystal struc-
ture and interatomic distance in GaSe//Phys. Status
Sol. – 1975. – Vol. A31. – P. 469-475.
 5. Friend R. H., Yoffe A. D. Electronic Properties
of intercalation complexes of the transition metal
dichalcogenides//Adv. Phys. – 1987. – № 1. –
P. 1-94.
 6. Pokladok N.T., Grigorchak I.I., Grigorchak O.I.,
Ivaschishin F.O., Stahira P.J. Nanostrukтури
GaSe$\langle\text{FeCl}_3\rangle$ z magnitovporyadkovanimi “gos-
tovimi” konfiguracijami v temperaturnomu ta
elektromagnitnomu polyah//Sensor electronics
and microsystem technologies. – 2010. – Т. 1
(7), № 4. – S. 69-78.
 7. Mora-Sero I., Bisquert J. Implications of the Ne-
gative Capacitance Observed at Forwards Bias
in Nanocomposite and Polycrystalline Solar Cells
//Nano Letters.–2006.–Vol. 6, № 4.– P. 640-650.
 8. Impedance spectroscopy. Theory, experiment
and application//Ed. Barsoukov E. and Macdo-
nald J.R. – Canada: Wiley interscience, 2005. –
585 p.
 9. Pollak M., Geballe T. H. Low frequency conduc-
tivity due to hopping processes in silicon//Phys.
Rev. – 1961. – Vol. 6. – P. 1743-1753.
 10. Mustafaeva S.N., Assedov M.M. Pryzhkovaya
provodimost v monokristallah *p*-GaSe//Izv. AN
SSSR. Neorgan. materialy. – 1988. – Т. 24,
Vyp. 6. – С. 917-920.
 11. Panchenko T.V., Karpova L.M., Duda V.M.
Dielektricheskaya relaksaciya v kristallah
 $\text{Bi}_{12}\text{SiO}_{20}:\text{Cr}$ //Fizika tverdogo tela. – 2000. –
Т. 42, Vyp. 4. – S. 671-675.
 12. Poplavko Yu.M. Fizika dielektrikov. – К.: Vischa
shkola, 1980. – 397 s.

ИССЛЕДОВАНИЕ ВЛИЯНИЯ ИОННО-ПЛАЗМЕННОЙ ОБРАБОТКИ НА МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИРКОНИЕВОГО СПЛАВА Zr1Nb

В.А. Белоус, П.Н. Вьюгов, А.С. Куприн, С.А. Леонов, Г.И. Носов, В.Д. Овчаренко, Л.С. Ожигов, А.Г. Руденко, В.И. Савченко, Г.Н. Толмачева, В.М. Хороших

Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"
Украина

Поступила в редакцию 09.01.2013

В работе приводятся результаты исследований влияния ионно-плазменной обработки (ИПО), включающей осаждение ионно-плазменных покрытий и ионную имплантацию, на механические свойства образцов из отрезков твельных трубок циркониевого сплава Zr1Nb. Были получены однослойные (TiN), многослойные (Ti + TiN)_x, (Zr + ZrN)_x и многокомпонентные наноструктурные TiAlN, TiAlSiN, TiAlYN покрытия. Ряд образцов был облучен ионами Zr⁺, Mo⁺, N₂⁺ и O₂⁺. После ИПО образцы подвергались испытаниям на растяжение. Осаждение упрочняющих ионно-плазменных покрытий приводит к увеличению предела прочности σ_B на разрыв от 12 до 21% при 350 °С, а условный предел текучести $\sigma_{0.2}$ остаётся при этом практически неизменным. После ионного облучения заметно увеличился (до 16%) условный предел текучести $\sigma_{0.2}$. Показано, что исследуемые покрытия толщиной ~5 мкм обладают высокой твёрдостью (до 45 ГПа), а после ИПО отмечено увеличение твердости и модуля упругости образцов.

Ключевые слова: ионно-плазменные покрытия, ионная имплантация, циркониевые сплавы, механические свойства, испытания на растяжение.

ДОСЛІДЖЕННЯ ВПЛИВУ ІОННО-ПЛАЗМОВОЇ ОБРОБКИ НА МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ЦИРКОНІЄВОГО СПЛАВУ Zr1Nb

В.А. Білоус, П.М. В'югов, О.С. Купрін, С.О. Леонов, Г.І. Носов, В.Д. Овчаренко, Л.С. Ожигов, О.Г. Руденко, В.І. Савченко, Г.М. Толмачова, В.М. Хороших

У роботі наводяться результати досліджень впливу іонно-плазмової обробки (ІПО), що включає осадження іонно-плазмових покриттів та іонну імплантацію, на механічні властивості зразків з відрізків твельних трубок цирконієвого сплаву Zr1Nb. Були отримані одношарові (TiN), багатшарові (Ti + TiN)_x, (Zr + ZrN)_x і багаткомпонентні наноструктурні TiAlN, TiAlSiN, TiAlYN покриття. Ряд зразків були імплантовані іонами Zr⁺, Mo⁺, N₂⁺ і O₂⁺. Після ІПО зразки піддавалися випробуванням на розтягування. Осадження зміцнюючих іонно-плазмових покриттів призводить до збільшення межі міцності σ_B на розрив від 12 до 21% при 350 °С, а умовна межа плинності $\sigma_{0.2}$ залишається при цьому практично незмінною. Після іонного опромінення помітно збільшилась (до 16%) умовна межа плинності $\sigma_{0.2}$. Показано, що досліджувані покриття товщиною ~5 мкм мають високу твердість (до 45 ГПа), а після ІПО відзначено збільшення твердості та модуля пружності зразків.

Ключові слова: іонно-плазмові покриття, іонна імплантація, цирконієві сплави, механічні властивості, випробування на розтяг.

INVESTIGATION OF THE INFLUENCE OF ION-PLASMA TREATMENT ON MECHANICAL PROPERTIES OF ZIRCONIUM ALLOY Zr1Nb

V.A. Belous, P.N. V'ygov, A.S. Kuprin, S.A. Leonov, G.I. Nosov, V.D. Ovcharenko, L.S. Ozhigov, A.G. Rudenko, A.G. Savchenko, G.N. Tolmachova, V.M. Khoroshikh

The paper presents the results of the effect of ion-plasma treatment (IPT), which includes ion-plasma deposition of coatings and ion implantation. The mechanical properties of the segments of zirconium alloy Zr1Nb tubes after IPT were studied. Were obtained by single-layer (TiN), multilayer (Ti + TiN)_x, (Zr + ZrN)_x, and multicomponent nanostructured TiAlN, TiAlSiN, TiAlYN coatings. A series of samples was implanted by ions Zr⁺, Mo⁺, N₂⁺ and O₂⁺. After IPT, the samples were tested in tension. Deposition of ion-plasma coatings increases the tensile strength σ_B from 12 to 21% at 350 °С, and the yield strength $\sigma_{0.2}$ remains unchanged. After ion implantation significantly increased (to 16%) yield strength $\sigma_{0.2}$. It is shown that the investigated coatings thickness of about 5 microns have high hardness (45 GPa), and after IPT the hardness and elastic modulus are increased.

Keywords: ion-plasma coatings, ion implantation, zirconium alloys, mechanical properties, tensile test.

ВВЕДЕНИЕ

Циркониевые сплавы вследствие ряда достоинств (малое сечение захвата тепловых нейтронов, высокая температура плавления, хорошие механические свойства и высокая коррозионная стойкость) являются основным компонентом конструкционных сплавов для атомной техники. По совокупности своих ядерных и технологических свойств циркониевые сплавы являются одними из лучших материалов для оболочек твэлов [1].

Основной задачей в развитии энергетического реакторостроения является повышение эксплуатационной надежности и безопасности реакторов, улучшение их экономических показателей. Возрастание мощности ядерных реакторов, увеличение глубины выгорания топлива, продление ресурса ТВС требует улучшения эксплуатационных характеристик циркониевых сплавов, используемых для изготовления твэлов. Перспективным в этом направлении является изменение состояния поверхности циркониевых изделий путём её модификации ионно-плазменной обработкой (ионной имплантацией и осаждением ионно-плазменных защитных покрытий, отличающихся по составу, структуре и свойствам от основного материала). В последнее время появился ряд работ, в которых изучалось влияние ионно-плазменной обработки на коррозионное поведение циркониевых сплавов [2 – 4]. Гораздо меньше данных о влиянии ИПО на механические свойства циркониевых сплавов. Так в работе [5] показано, что вследствие облучения ионами переходных металлов в поверхности циркониевых сплавов формируются градиентные наноструктурные слои с повышенными твердостью и модулем упругости, а облучение полиэнергетическими ионами Mo^+ приводит к существенному уменьшению (в 2 – 3 раза) скорости ползучести сплава Zr1Nb. Осаждение защитных многослойных и многокомпонентных наноструктурных ионно-плазменных покрытий повышает твердость поверхностного слоя на циркониевых сплавах [6, 7].

В данной работе приведены результаты исследования влияния ионно-плазменной обработки (ИПО), включающей осаждение

ионно-плазменных покрытий и ионную имплантацию, на механические свойства твэльных трубок из сплава Zr₁Nb.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

На образцы, изготовленные из отрезков твэльных трубок длиной 80 мм, и диаметром 9,2 мм осаждались бескапельные покрытия на установке типа “Булат-6” с использованием прямолинейных фильтров плазменных потоков [8]. Токи вакуумной дуги изменялись в пределах 80 ÷ 100 А, а прикладываемый к образцам отрицательный потенциал – 50 ÷ 100 В. Давление реакционного газа азота составляло 0,4 ÷ 0,6 Па. Толщина покрытий составляла величину порядка 4 – 5 мкм. Наноструктурные покрытия на основе TiN дополнительно легировались элементами: Al, Y и Si. Многослойные покрытия были выполнены на основе чередующихся слоев Ti/TiN и Zr/ZrN.

Для облучения образцов ионами Zr^+ , Mo^+ , N_2^+ и O_2^+ установка “Булат-6” была дополнительно оснащена источником газовой плазмы и высоковольтной системой доускорения ионов. Облучение проводилось в среднеэнергетическом диапазоне энергий при дозе ионного облучения $10^{17} ÷ 10^{18}$ ион/см².

Нанотвёрдость (H) и модуль Юнга (E) осажденных конденсатов и имплантированных слоев измеряли с помощью прибора Nanoindenter G200 на плоских полированных образцах из сплава Zr1Nb, подвергнутых ИПО одновременно с трубками в тех же условиях.

Образцы после ИПО подвергались испытаниям на растяжение в установке “ИНСТРОН-5581” (рис. 1) и вакуумной машине



Рис. 1. Общий вид установки “ИНСТРОН-5581”.

1246P-2/2300 (рис. 2).

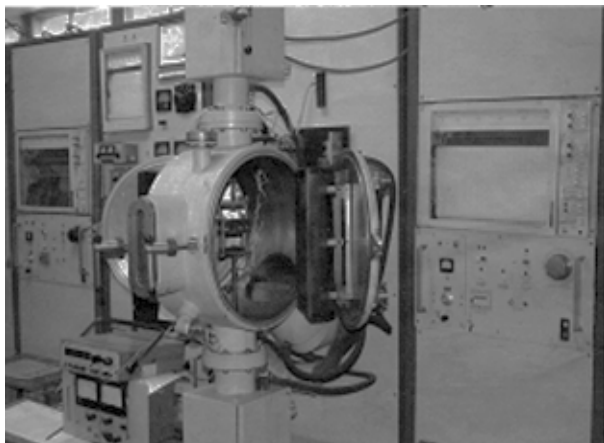


Рис. 2. Общий вид установки 1246P-2/2300.

Из полученных диаграмм растяжения при скорости 1 мм/мин определялись предел прочности σ_B , условный предел текучести $\sigma_{0,2}$, общее δ_5 и равномерное δ_p удлинение. Испытания проводились при температуре +20 °С и +350 °С. С помощью измерения резонансной частоты при изгибных колебаниях на установке ИВТ-3 определялся модуль упругости образцов с осажденными покрытиями $E = C \cdot f^2$, где f – резонансная частота изгибных колебаний, а C – константа [9].

Также оценивался показатель степени деформационного упрочнения n .

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Ионно-плазменные покрытия. В табл. 1, приведены сравнительные результаты наноиндентирования различных по составу покрытий и исходного сплава. Все покрытия обладают высокими твёрдостью (H) и модулем упругости (E). Максимальной твёрдостью (45 ГПа) обладает многокомпонентное наноструктурное покрытие $Ti_{77,9}Al_{19,2}Si_{2,7}N$.

Таблица 1
Состав, толщина, твердость и модуль Юнга покрытий

| Состав покрытий | d , мкм | H , ГПа | E , ГПа |
|-------------------------------|-----------|-----------|-----------|
| Без покрытия | – | 2,8 | 110 |
| TiN | 5 | 31 | 438 |
| $(Ti + TiN)_x$ | 5 | 29 | 380 |
| $(Zr + ZrN)_x$ | 5 | 27 | 280 |
| $Ti_{67}Al_{33}N$ | 4 | 32 | 341 |
| $Ti_{68,4}Al_{31,1}Y_{0,5}N$ | 5 | 33 | 352 |
| $Ti_{77,9}Al_{19,2}Si_{2,7}N$ | 4 | 45 | 425 |

Испытания на растяжение показали, что осаждение упрочняющих ионно-плазменных покрытий всех исследованных составов на образцы из твэльных трубок сплава Zr1Nb приводит также к улучшению их объемных механических характеристик. Так предел прочности σ_B на разрыв при 350 °С увеличивается от 12 до 21% (рис. 3), а условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ остаётся практически неизменным и только для покрытия $Ti_{77,9}Al_{19,2}Si_{2,7}N$ возрастает на 9%, незначительно растёт объёмный модуль упругости.

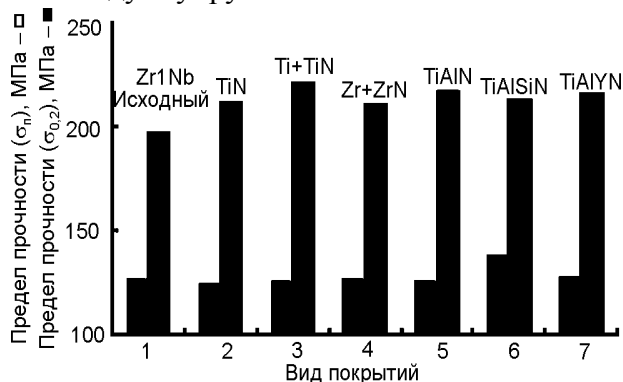


Рис. 3. Зависимость предела прочности σ_B (\square) и условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ (\circ) образцов от вида ионно-плазменных покрытий: 1 – исходный образец; 2 – TiN; 3 – $(Ti+TiN)_x$; 4 – $(Zr+ZrN)_x$; 5 – TiAlN; 6 – TiAlSiN; 7 – TiAlYn. Температура испытаний $T = 350$ °С.

Зависимость общего относительного удлинения образцов при испытаниях на растяжение от вида ионно-плазменных покрытий представлена на рис. 4.

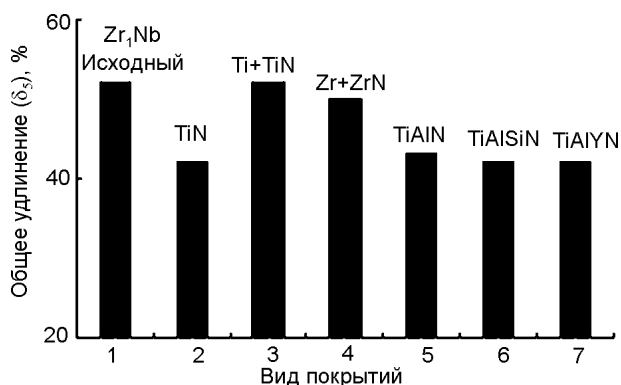


Рис. 4. Зависимость общего удлинения δ_5 от вида ионно-плазменных покрытий: 1 – исходный образец; 2 – TiN; 3 – $(Ti+TiN)_x$; 4 – $(Zr+ZrN)_x$; 5 – TiAlN; 6 – TiAlSiN; 7 – TiAlYn. Температура испытаний $T = 350$ °С.

Как видно из рис. 4, пластичность образцов после осаждения многослойных $(Ti + TiN)_x$ и $(Zr + ZrN)_x$ покрытий осталась практически неизменной при сохранении высоких прочностных характеристик. Для остальных по-

крытий δ_5 несколько уменьшилось. Равномерное относительное удлинение δ_p для всех видов покрытий значительно меньше, чем полное, и составляет $\delta_p = (22 \pm 2)\%$. Незначительное изменение $\Delta\delta_p = \pm 2\%$ свидетельствует о стабильности материала покрытий.

Показатель степени деформационного упрочнения находится на уровне $n = 0,2$. В частности он может быть использован для определения живучести оболочек ТВЭЛ при изучении критической деформации потери пластической устойчивости из соотношения $\epsilon_\theta = n/2$, где ϵ_θ -окружная деформация [10]. Объемный модуль упругости при 20 °С изменяется незначительно.

Таким образом, полученные вакуумно-дуговые покрытия дают возможность, наряду с улучшением поверхностных свойств конструкционных материалов из Zr1Nb, также повысить объемно-прочностные свойства изделий – твэлов.

Ионная имплантация. На основании измерений, проведенных с помощью наноиндентора (Nanoindenter G200) установлено, что после облучения полиэнергетическими (15 ÷ 60 кэВ) ионами металлов Mo⁺ и Zr⁺ и газовыми ионами N₂⁺ и O₂⁺ с энергией 15 кэВ в плоских образцах, вырезанных из твэльных трубок сплава Zr1Nb, формируются градиентные наноструктурные слои с увеличенными значениями твердости и модуля упругости.

На рис. 5 показана зависимость твердости поверхности таких образцов после имплантации от глубины внедрения индентора.

Как видно из рис. 5, твердость поверхности сплава после имплантации возросла в 2,5

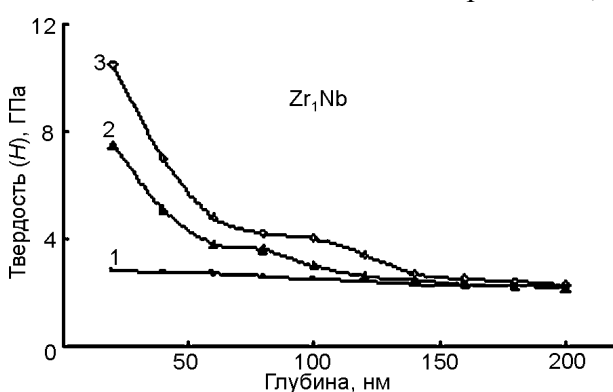


Рис. 5. Зависимость твердости от глубины индентирования сплава Zr1Nb исходного (1) и облученного ионами Mo⁺ (2) и Zr⁺ (3) с энергией 15 ÷ 60 кэВ, доза 10¹⁸ ион/см².

÷ 3 раза. С увеличением толщины модифицированного слоя от 20 до 200 нм нанотвердость монотонно снижается до значений, характерных для объема материала. При этом модуль упругости поверхности сплава Zr₁Nb вырастает на 20 ÷ 30% (120 ÷ 140 ГПа).

Испытание таких образцов на растяжение показало заметное увеличение условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ для всех облученных образцов (рис. 6). Максимальное увеличение $\sigma_{0,2}$ (на 16%) было получено при облучении полиэнергетическими ионами циркония. Видно, что условный предел текучести $\sigma_{0,2}$ возрастает с увеличением ускоряющего отрицательного потенциала E_n , прикладываемого к подложке с образцами. При этом предел прочности σ_b для всех облученных образцов остался практически неизменным.

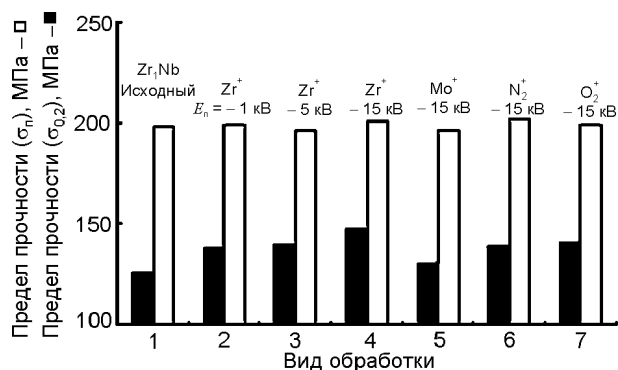


Рис. 6. Зависимость предела прочности σ_b (□) и условного предела текучести $\sigma_{0,2}$ (■) образцов после облучения от вида и энергии ионов. Температура испытаний $T = 350$ °С.

Увеличение условного предела текучести сплава после имплантации может быть объяснено тем, что внедрённые атомы и радиационные дефекты, способствуют закреплению дислокаций и повышают уровень напряжений, необходимый для активации дислокационных источников вблизи поверхности материала.

На рис. 7 показана зависимость общего удлинения образцов при испытаниях на растяжение.

Величина общего удлинения δ_5 при облучении ионами металлов немного снизилась, а после облучения газовыми ионами возросла (на 10%). Также ионное облучение приводит к небольшому увеличению объемного модуля упругости.

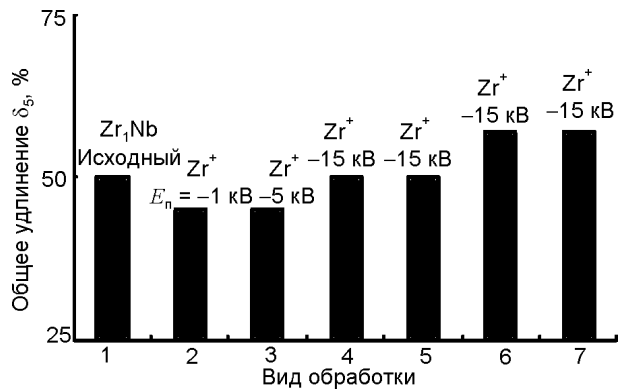


Рис. 7. Зависимость величины общего удлинения δ_5 при растяжении образцов после облучения от вида и энергии ионов. Температура испытаний $T = 350^\circ\text{C}$.

Как показали ранее проведенные измерения [13], глубина слоя с имплантированными атомами достигает 200 нм. Из результатов исследований видно, что имплантация оказывает влияние не только на свойства поверхностного слоя (нанотвердость, модуль упругости), но и на некоторые объемные характеристики (предел текучести, общее удлинение).

Полученные результаты могут быть объяснены в рамках подхода, предложенного авторами работы [11], заключающегося в том, что наноструктурирование поверхности и нанесение наноструктурных покрытий приводит к увеличению макро- механических свойств всего материала в целом.

С другой стороны, в работе [12], обнаружено, что облучение поверхности трубки из сплава Zr_1Nb ионами гелия с энергией 2 кэВ вызывает переориентацию зерен, подобную происходящей при полной рекристаллизации. Это свидетельствует, по мнению авторов, о распространении в теле оболочки трубы упругих волн, возникающих в поверхностном слое при торможении ионов. Т.е. в определенных режимах обработки ионами происходят структурные изменения по всей глубине стенки трубки, которые изменяют механические свойства образцов.

При использовании вакуумно-дугового способа для нанесения покрытий поверхность деталей, как правило, подвергается предварительной обработке потоками металлических ионов с энергией $\sim 1 - 2$ кэВ и сопровождается в процессе осаждения бомбардировкой ионами более низких энергий.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Показана перспективность использования метода ионно-плазменной обработки для улучшения механических свойств твэльных трубок из сплава $Zr1Nb$. При этом увеличиваются как поверхностные, так и объемно-прочностные свойства трубок. Осаждение ионно-плазменных покрытий приводит к увеличению предела прочности σ_b до 21%, а ионная имплантация – к увеличению предела текучести $\sigma_{0,2}$ до 16%.

2. Полученные ионно-плазменные конденсаты толщиной $d \sim 5$ мкм обладают высокой твердостью (H) и модулем упругости (E). Максимальная твердость на поверхности образцов из сплава $Zr1Nb$ (45 ГПа) получена при осаждении наноструктурного покрытия $Ti_{77,9}Al_{19,2}Si_{2,7}N$.

3. Имплантация полиэнергетических ионов Mo^+ и Zr^+ приводит к увеличению твердости поверхности в $2,5 \div 3$ раза и росту модуля упругости на $20 \div 30\%$ (до $120 \div 140$ ГПа). Глубина упрочненного слоя достигает 200 нм.

ЛИТЕРАТУРА

1. Солонин М.И., Решетников Ф.Г., Иолтуховский А.Г., Никулина А.В. Новые конструкционные материалы активных зон ядерных энергетических установок//ФизХОМ. – 2001. – № 4. – С. 17-27.
2. Baeck J.H., Park K.B., Jeong Y.H. Oxidation kinetics of zircaloy-4 and Zr-1 Nb-1Sn-0,1Fe of temperature of $700 - 1200^\circ\text{C}$ //Journ. of Nucl. Mat. – 2004. – Vol. 340, No. 3. – P.443-456.
3. Park J.Y., Choi B.K., Jeong Y.H., Jung Y.H. Corrosion behavior of Zr alloys with a high Nb content//Journ. of Nucl. Mat. – 2005. – Vol. 335, No. 2-3. – P.237-246.
4. Peng D.Q., Bai X.D., Pan F., Sun H., Chen B.S. Surface analysis of Zircaloy-2 implanted with carbon before and after oxidation in air at 500°C //Materials Characterization. – 2006. – Vol. 56, Issue 2. – P. 112-120.
5. Белоус В.А., Карасева Е.В., Носов Г.И., Соколенко В.И., Хороших В.М., Толмачева Г.Н. Влияние имплантации ионов Al^+ , Mo^+ , Zr^+ на механические свойства циркониевого сплава Zr_1Nb //Сб. тр. LI Междунар. конф. “Актуальные проблемы прочности” (Харьков, Украина). – 2011. – С.73.

6. Sung J.H., Kim T.H., Kim S.S. Fretting damage of TiN coated zircaloy-4 tube//Wear. – 2001. – Vol. 250, Issues 1-12. – P. 658-664.
7. Белоус В.А., Леонов С.А., Носов Г.И., Хороших В.М., Ломино Н.С., Толмачева Г.Н., Бровина М.А., Ермоленко И.Г. Модификация поверхности сплава Э110 осаждением многослойных Zr/ZrN покрытий и ионным облучением//Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С.76-81.
8. Аксёнов И.И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2005. – 212 с.
9. Латифенко В.А.. Диагностика жесткости и прочности материалов. – Рига.: Зинатне, 1968. – 319 с.
10. Екобори Т. Физика и механика разрушения и прочности твёрдых тел. – М.: Металлургия, 1971. – 264 с.
11. Панин В.Е., Сергеев В.П., Панин А.В., Почивалов Ю.И. Наноструктурирование поверхностных слоёв и нанесение наноструктурных покрытий – эффективный способ упрочнения современных конструкционных и инструментальных материалов//Физика металлов и металловедение. – 2007. – Т. 104, № 6. – С. 650-660.
12. Перлович Ю.А., Исаенкова М.Г., Грехов М., Крымская О.А., Польский В.И. Изменение текстуры и структуры в объеме оболочечных труб из Zr-сплавов при поверхностной ионно-плазменной обработке//Тр. XIX междунар. конф. по физике радиационных явлений и радиационному материаловедению (Алушта). – 2010. – С. 125-126.
13. Левенец В.В., Омельник А.П., Щур А.А., Белоус В.А., Носов Г.И. Применение реакции $^{27}\text{Al}(p, g)^{28}\text{Si}$ для исследования градиентных материалов на основе циркония//Физика и химия обработки материалов. – 2007. – № 2. – С. 12-16.
4. Peng D.Q., Bai X.D., Pan F., Sun H., Chen B.S. Surface analysis of Zircaloy-2 implanted with carbon before and after oxidation in air at 500°C //Materials Characterization. – 2006. – Vol. 56, Issue 2. – P. 112-120.
5. Belous V.A., Karaseva E.V., Nosov G.I., Sokolenko V.I., Horoshih V.M., Tolmacheva G.N. Vliyaniye implantacii ionov Al^+ , Mo^+ , Zr^+ na mehanicheskie svoystva cirkonievogo splava Zr₁Nb//Sb. tr. LI Mezhdunar. konf. “Aktualnye problemy prochnosti” (Har’kov, Ukraina). – 2011. – S.73.
6. Sung J.H., Kim T.H., Kim S.S. Fretting damage of TiN coated zircaloy-4 tube//Wear. – 2001. – Vol. 250, Issues 1-12. – P. 658-664.
7. Belous V.A., Leonov S.A., Nosov G.I., Horoshih V.M., Lomino N.S., Tolmacheva G.N., Brovina M.A., Ermolenko I.G. Modifikaciya poverhnosti splava E110 osazhdeniem mnogoslujnyh Zr/ZrN pokrytij i ionnym oblucheniem//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – S.76-81.
8. Aksenov I.I. Vakuumnaya duga v erozionnyh istochnikah plazmy. – Harkov: NNC HFТИ, 2005. – 212 s.
9. Latishenko V.A.. Diagnostika zhestkosti i prochnosti materialov. – Riga.: Zinatne, 1968. – 319 s.
10. Ekobori T. Fizika i mehanika razrusheniya i prochnosti tverdyh tel. – M.: Metallurgiya, 1971. – 264 s.
11. Panin V.E., Sergeev V.P., Panin A.V., Pochivalov Yu.I. Nanostrukturirovanie poverhnostnyh sloev i nanesenie nanostrukturnyh pokrytij – effektivnyj sposob uprochneniya sovremennyh konstrukcionnyh i instrumental’nyh materialov//Fizika metallov i metallovedenie. – 2007. – Т. 104, № 6. – S.650-660.
12. Perlovich Yu.A., Isaenkova M.G., Grehov M.M., Krymskaya O.A., Pol’skij V.I. Izmenenie tekstury i struktury v ob’eme obolochechnyh trub iz Zr-splavov pri povernostnoj ionno-plazmennoj obrabotke//Тр. XIX mezhdunar. konf. po fizike radiacionnyh yavlenij i radiacionnomu materialovedeniyu (Alushta). – 2010. – S. 125-126.
13. Levenec V.V., Omelnik A.P., Schur A.A., Belous V.A., Nosov G.I. Primenenie reakcii $^{27}\text{Al}(p, g)^{28}\text{Si}$ dlya issledovaniya gradientnyh materialov na osnove cirkoniya//Fizika i ximiya obrabotki materialov. – 2007. – № 2. – S. 12-16.

LITERATURA

1. Solonin M.I., Reshetnikov F.G., Ioltuhovskij A.G., Nikulina A.V. Novye konstrukcionnye materialy aktivnyh zon yadernyh energeticheskikh ustanovok//FizHOM. – 2001. – № 4. – С. 17-27.
2. Baeck J.H., Park K.B., Jeong Y.H. Oxidation kinetics of zircaloy-4 and Zr-1 Nb-1Sn-0,1Fe of temperature of 700 – 1200°//Journ. of Nucl. Mat. – 2004. – Vol. 335, No. 3. – P.443-456.
3. Park J.Y., Choi B.K., Jeong Y.H., Jung Y.H. Corrosion behavior of Zr alloys with a high Nb content//Journ. of Nucl. Mat. – 2005. – Vol. 340, No. 2-3. – P. 237-246.

ВПЛИВ ІОННОГО БОМБАРДУВАННЯ І ШОРСТКОСТІ ВИХІДНОЇ ПОВЕРХНІ НА ОПТИЧНІ ПАРАМЕТРИ АМОΡФНИХ МЕТАЛЕВИХ СПЛАВІВ

В.Д. Карпуша, У.С. Швець
Сумський державний університет
Україна

Надійшла до редакції 05.01.2013

У роботі досліджувався вплив бомбардування низькоенергетичними іонами аргону на оптичні властивості аморфних металевих сплавів $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ та $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ в діапазоні довжин хвиль волн $\lambda = 500 \cdot 10^{-6} - 1250 \cdot 10^{-6}$ м. У результаті еліпсометричних вимірювань та вирішення оберненої задачі еліпсометрії встановлені оптичні характеристики сплавів. Показано, що бомбардування поверхні аморфних сплавів низькоенергетичними іонами призводить до зменшення оптичної товщини поверхневого шару. Виявлено, що “підкладки” різних за первинним станом поверхонь після полірування мають, практично, однакові показники поглинання і заломлення.

Ключові слова: аморфний металевий сплав, еліпсометрія, оптичні властивості, низькоенергетичне іонне опромінення.

ВЛИЯНИЕ ИОННОЙ БОМБАДИРОВКИ И ШЕРОХОВАТОСТИ ИСХОДНОЙ ПОВЕРХНОСТИ НА ОПТИЧЕСКИЕ ПАРАМЕТРЫ АМОΡФНЫХ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ СПЛАВОВ

В. Д. Карпуша, У. С. Швець

В работе исследовалось влияние бомбардировки низкоэнергетическими ионами аргона на оптические свойства аморфных металлических сплавов $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ и $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ в диапазоне длин волн $\lambda = 500 \cdot 10^{-6} - 1250 \cdot 10^{-6}$ м. В результате эллипсометрических измерений и решения обратной задачи эллипсометрии установлены оптические характеристики сплавов. Показано, что бомбардировка поверхности аморфных сплавов низкоэнергетичными ионами приводит к уменьшению оптической толщины поверхностного слоя. Выведено, что “подложки”, различные по первичному состоянию поверхностей, после полировки имеют, практически, одинаковые показатели поглощения и преломления.

Ключевые слова: аморфный металлический сплав, эллипсометрия, оптические свойства, низкоэнергетическое ионное облучение.

INFLUENCE OF ION BOMBARDMENT AND INITIAL SURFACE ROUGHNESS ON OPTICAL CHARACTERISTICS OF AMORPHOUS METAL ALLOYS

V. D. Karpusha, U.S. Shvets

In the present work the influence of bombardment of low energy argon ions on optical properties of metal alloys $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ and $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ has been investigated in the range of wavelengths from $\lambda = 500 \cdot 10^{-6}$ to $\lambda = 1250 \cdot 10^{-6}$ m. On the basis of ellipsometric measurements and inverse ellipsometry problem solution the alloys optical characteristics have been determined. It is shown that, bombardment of the amorphous alloys by low energy ions leads to decrease in optical thickness of the surface layer. It is found, that “substrates” having different surfaces after polishing have the same reflection and refraction indices.

Key words: amorphous metal layer, ellipsometry, optical properties, low-energy ion irradiation.

ВСТУП

Властивості аморфних тіл пов'язані зі структурними, хімічними, фізичними та термодинамічними особливостями [1 – 3]. Проте опис цих матеріалів виявляється складнішим у порівнянні з кристалічним станом і рідиною. Як наслідок цього, багато задач, які досліджують властивості аморфного стану, до цього часу не отримали однозначного вирішення і залишаються актуальними.

Відомо, що аморфні тіла при температурі 18 °С можуть зберігати свої фізичні властивості протягом від 10 тис. до 100 тис. років [4], але вони не знаходяться у стані метастабільної рівноваги [5]. За певних зовнішніх умов відбувається перехід, що супроводжується зміною фізичних властивостей [6, 7]. Зовнішні впливи, такі як опромінювання частинками різної природи [8 – 11], кріообробка

[12, 13] та інші змінюють структуру зразка і, як наслідок, його властивості.

У науковому і прикладному аспектах важливим є виготовлення поверхонь із заздалегідь заданими параметрами. Однак наявність хімічної та структурної неоднорідностей у аморфних сплавах, що обумовлено зміною концентрації окремих атомів та надлишкового вільного об'єму, термічною нестабільністю, істотно впливає на експериментальні результати під час досліджень поверхневих явищ. У технологічних процесах велику роль відіграє стан поверхні зразка, який створюється поліруванням та іншими методами очищення [14]. Проте після механічної обробки на поверхні зразка завжди існує дефектний шар, глибина якого відповідає розмірам зерна абразиву і утвореним тріщинам. Видалення цього шару методом низькоенергетичної іонної обробки дозволяє отримувати поверхні, наближені за складом, структурою і властивостями до матеріалу об'єму [15 – 18]. Однак такого роду зовнішній вплив створює у поверхневому шарі так звані “змінений шар”. При цьому важливим залишається, щоб очищення не впливало на фізико-хімічний стан досліджуваних об'єктів, тому актуальні аналіз і неруйнівний контроль його параметрів.

Ефективним методом експериментального дослідження структури аморфних металевих сплавів є оптичний метод, зокрема еліпсометричні вимірювання [19 – 21]. Принциповою перевагою цього методу над енергетичними є висока чутливість вимірювань амплітудно-фазових співвідношень поля світлових хвиль, які взаємодіють із середовищем оптичної системи, а також безконтактність. При наявності зв'язку атомно-електронної структури аморфних сплавів з їх оптичними властивостями, з'являється можливість дослідження поверхневих шарів, об'ємних характеристик усього сплаву в цілому [22, 23].

Метою цієї роботи є дослідження впливу іонного бомбардування і шорсткості вихідної поверхні на оптичні характеристики аморфних сплавів.

УМОВИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

У роботі досліджувалися зразки аморфних металевих сплавів (АМС) $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$,

$Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$, отримані методом спінінгування розплаву зі швидкістю охолодження $V = 10^6$ К/с. Такий процес характеризується різним станом боків стрічки: контактної з диском (внутрішньої, матової) та зовнішньої (контактуючою з атмосферою, блискучою). Для отримання дзеркальної поверхні зразків застосовувалося механічне полірування з використанням паст типу АСМ. Багатокомпонентні сплави були представлені у вигляді стрічок товщиною $40 \cdot 10^{-6}$ м і шириною $2 \cdot 10^{-2}$ м.

Бомбардування поверхні здійснювалося іонами спектральночистого аргону. Енергія іонів становила декілька десятків електрон-вольт. Еліпсометричні вимірювання досліджуваних поверхонь проводилися після охолодження зразка, підданого бомбардуванню, протягом 15 хв. в атмосфері аргону. Для експериментальної перевірки впливу бомбардування поверхні АМС іонами інертного газу в аномально тліючому розряді на оптичні властивості застосовувались режими: *A* – час бомбардування 1 хв.; *B* – 3 хв.; *C* – 5 хв.

Для визначення оптичних параметрів аморфних сплавів використовувався спектро-еліпсометричний метод Біті-Кона при куті падіння світла $\varphi_0 = 72^\circ$ у діапазоні довжин хвиль волн $\lambda = 500 \cdot 10^{-6} - 1250 \cdot 10^{-6}$ м.

Оптичні характеристики досліджуваних зразків (коефіцієнт заломлення n_1 і поглинання k_1 поверхневого шару, коефіцієнт заломлення n_2 і поглинання k_2 підкладки, оптична товщина d поверхневого шару) отримані для моделі “тонка однорідна плівка – однорідна підкладка”. В якості однієї з характеристик поверхневого шару, що обумовлено його хімічної та структурною неоднорідностями, було використано поняття оптичної товщини, фізичний сенс якого полягає в тому, що її значення визначає поверхневий шар, де оптичні властивості суттєво відрізняються від властивостей матеріалу в цілому.

Значення оптичних параметрів сплавів були отримані у результаті розв'язання оберненої задачі еліпсометрії. За наближене рішення приймався такий елемент (n_1, k_1, n_2, k_2, d) з безлічі заздалегідь обмеженого підкласу можливих рішень, на якому нев'язка цільової функції F досягала свого мінімального значення [24]:

$$F = \sum \left[\left(\Delta_i^c - \Delta_i^m \right)^2 + \left(\psi_i^c - \psi_i^m \right)^2 \right] \rightarrow \min ,$$

де Δ_i^c, ψ_i^c – розраховані на основі даної моделі еліпсометричні кути; Δ_i^m, ψ_i^m – еліпсометричні кути, експериментально отримані методом Біті-Кона.

Розраховані оптичні характеристики в досліджуваному діапазоні довжин хвиль були апроксимовані лінійними залежностями методом найменших квадратів.

ОТРИМАНІ РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Результати еліпсометричних досліджень аморфних сплавів $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ та $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ (рис. 1) показали, що бомбардування поверхні низькоенергетичними іонами приводить до зменшення значень оптичної товщини d поверхневого шару. Видно, що зміна і стабілізація цієї характеристики у процесі бомбардування відбувається протягом перших 3-х хвилин, подальше збільшення часу впливу змін не викликає.

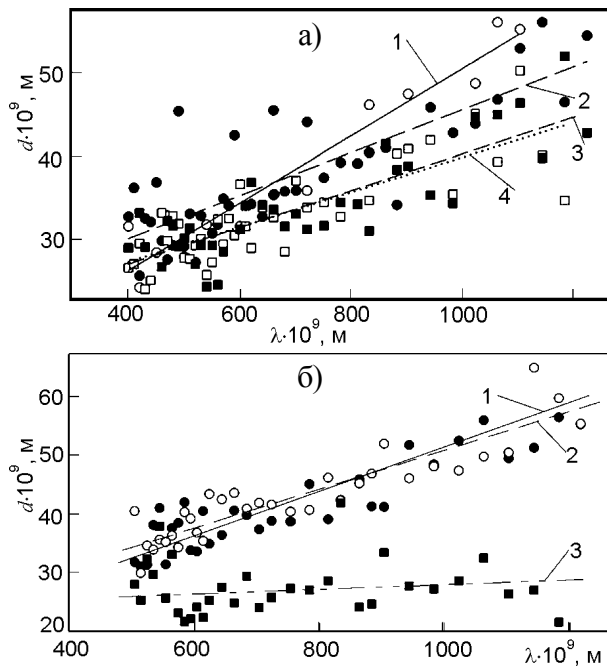


Рис. 1. Спектральні залежності оптичної товщини d поверхневого шару до і після бомбардування аморфних сплавів $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ (а) (о – 1 – вихідний зразок, ● – 2 – режим А, □ – 3 – режим В, – 4 – режим С) та $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ (б) (о – 1 – матова поверхня вихідного зразка, ● – 2 – блискуча поверхня вихідного зразка, – 3 – після бомбардування).

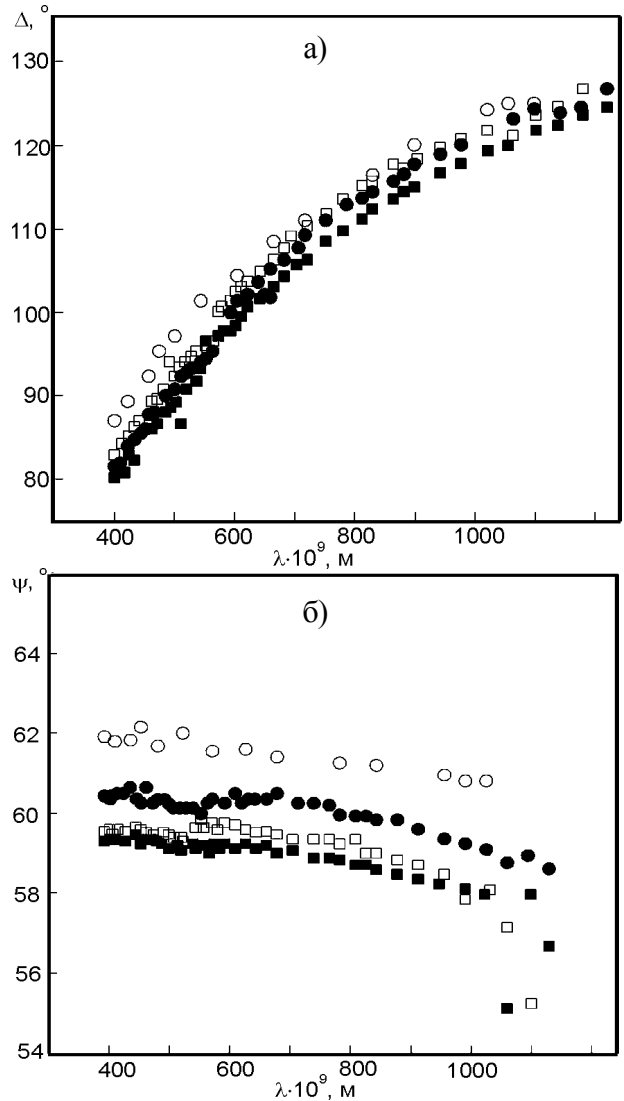
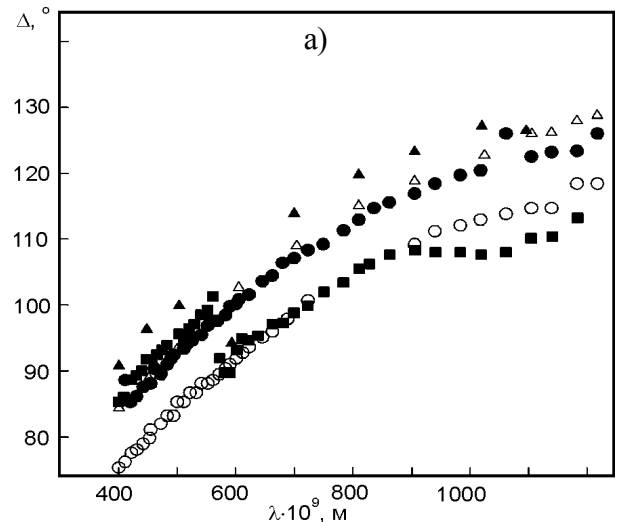


Рис. 2. Спектральні залежності еліпсометричних кутів аморфного металевого сплаву $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ до і після бомбардування (о – вихідний зразок, ● – режим А, □ – режим В, – – режим С).

На рис. 2, 3 наведені спектральні залежності величин еліпсометричних кутів Δ та ψ досліджуваних зразків. Встановлено, що от-



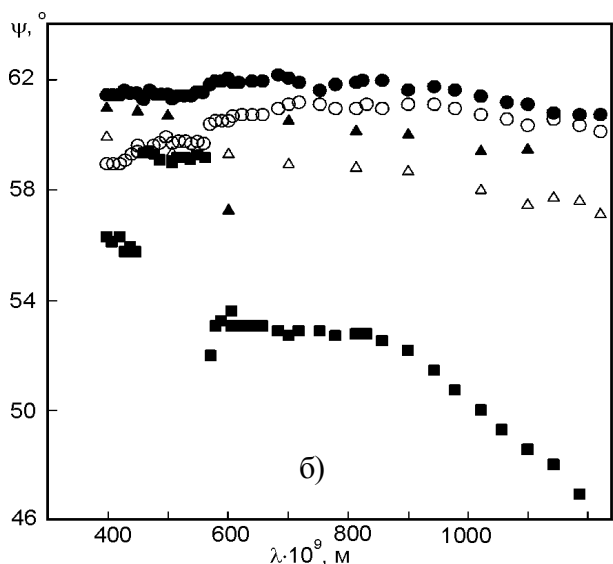


Рис. 3. Спектральні залежності еліпсометричних кутів аморфного металевого сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ до і після бомбардування (о – матова, • – блискуча, \triangle – після бомбардування, \triangle – полірована блискуча, Δ – полірована матова поверхні).

римані спектральні залежності зсуву фаз Δ між p - та s -компонентами еліпса поляризації для аморфного сплаву $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ (рис. 2а) практично збігаються; дещо більший розкид вони мають для сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ (рис. 3а). Проте для обох випадків залишається характерним розміщення залежностей для бомбардованого зразка нижче по відношенню до вихідного. Тобто бомбардування в аномальнотліючому розряді приводить до зменшення значень Δ .

Аналіз спектральних залежностей азимуту відновленої лінійної поляризації ψ показав (рис. 2б, 3б), що полірування поверхні та її бомбардування викликає також і зменшення значень ψ . Через те, що саме цей еліпсометричний параметр у першу чергу реагує на зміну шорсткості [25], проведені дослідження дозволяють зробити висновок про зменшення шорсткості поверхні в результаті її бомбардування.

Із еліпсометричних обчислень можна зробити висновок, що товщина інформативного шару d залежить від якості поверхні. Так величини d матової поверхні мають більші значення, ніж у блискучої (рис. 4а, б). Утворення поверхонь з меншою шорсткістю (у результаті полірування матової і блискучої поверхонь) приводить до того, що апроксимуючі лінії спектральних залежностей $d = f(\lambda)$ (рис. 4в, г) розташовані на графіках нижче.

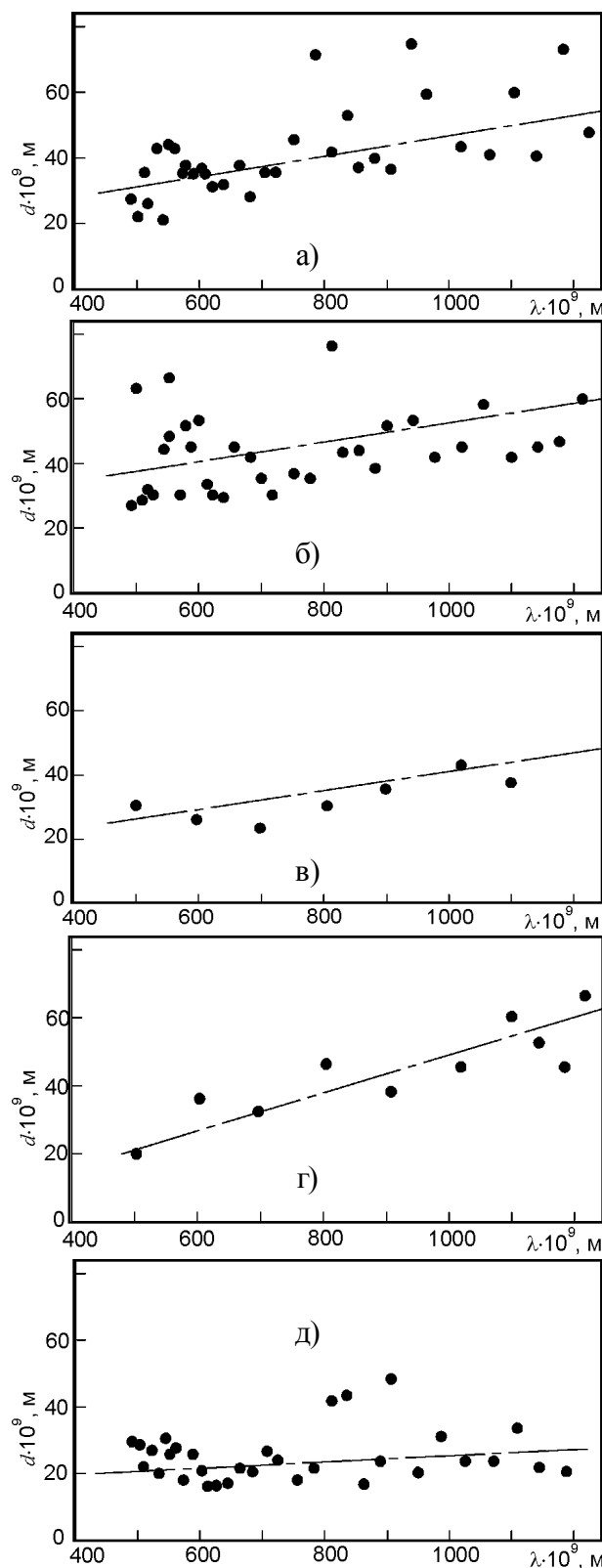


Рис. 4. Спектральні залежності оптичної товщини d товщини блискучої (а), матової (б), полірованих блискучої (в) та матової (г), бомбардованої (д) поверхонь аморфного сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$.

Бомбардування поверхні низькоенергетичними іонами аргону також сприяє зменшенню її шорсткості і змінює оптичні властивості по-

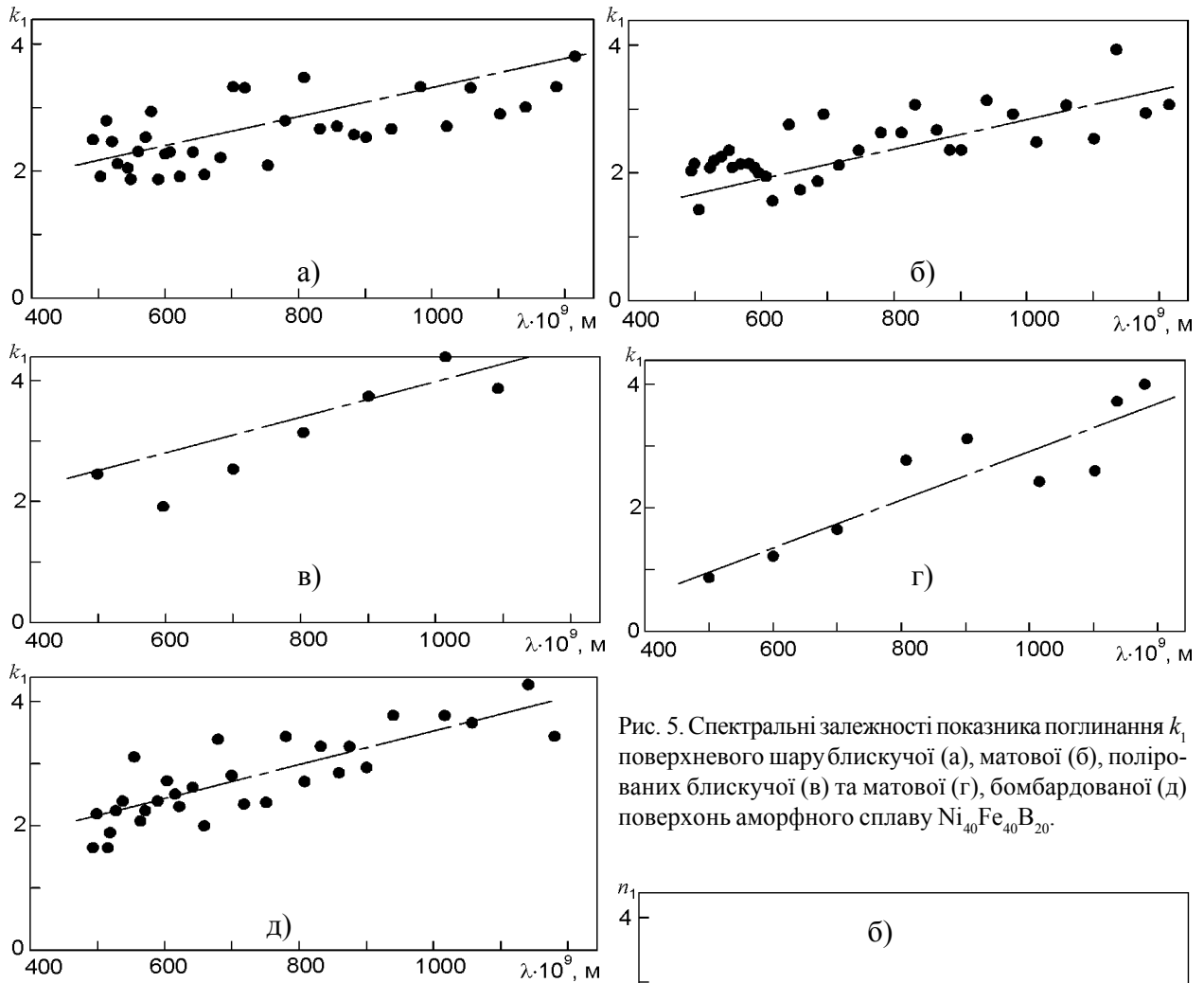
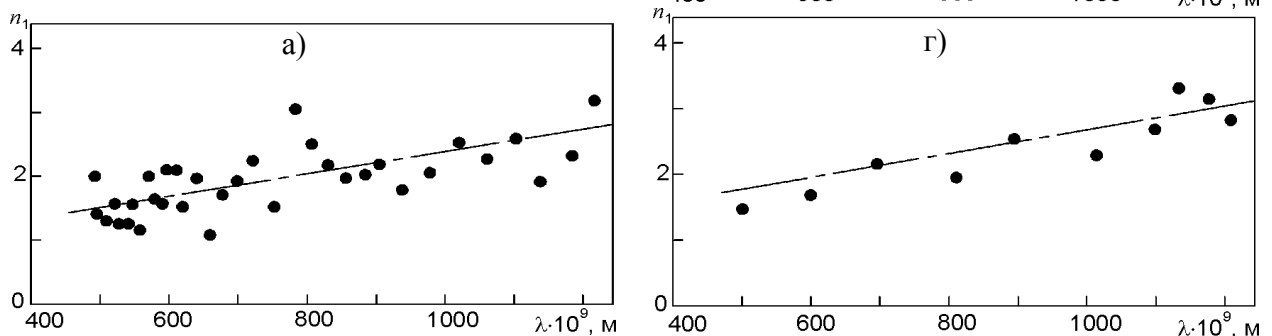


Рис. 5. Спектральні залежності показника поглинання k_1 поверхневого шару блискучої (а), матової (б), полірованих блискучої (в) та матової (г), бомбардованої (д) поверхонь аморфного сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$.

верхнього шару (рис. 4д). Кут нахилу лінії апроксимації спектральної залежності у порівнянні з полірованими поверхнями (рис. 4в, г) зменшується.

Показники поглинання поверхневого шару k_1 різних за фізичним станом поверхонь у досліджуваному діапазоні довжин хвиль майже не відрізняються (рис. 5). Проте значення k_1 для матової поверхні дещо менші (рис. 5б), де очевидно знижується щільність оптичного шару за рахунок включення повітря при збільшенні шорсткості, а значення k_1 для полірованої блискучої поверхні (рис. 5в) –



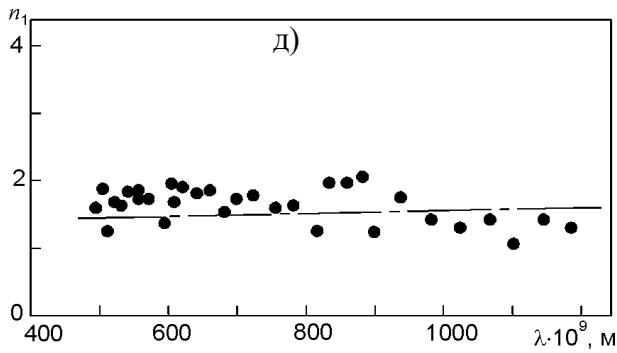


Рис. 6. Спектральні залежності показника заломлення n_1 поверхневого шару блискучої (а), матової (б), полірованих блискучої (в) та матової (г), бомбардованої (д) поверхонь аморфного сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$.

більші через підвищення щільності оптичного шару. Це повністю співпадає і з висновком про різну товщину оптичного шару матової і блискучої поверхонь (див. рис. 4а, б).

Показник заломлення поверхневого шару n_1 матової і блискучої поверхонь (рис. 6а, б) змінюється з однаковою інтенсивністю із зростанням λ . Оскільки щільність поверхневого шару блискучої поверхні вища, апроксимуюча лінія залежностей $n_1 = f(\lambda)$ блискучої поверхні проходить вище, ніж у матової. В результаті бомбардування товщина інформативного шару майже не змінюється в досліджуваному діапазоні хвиль (рис. 4д) і це аналогічним чином відбивається на його показнику заломлення (рис. 6д). Кут нахилу апроксимуючої прямої залежності $n_1 = f(\lambda)$ менший ніж до бомбардування.

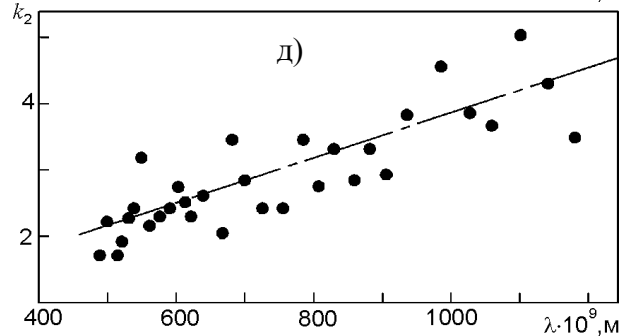
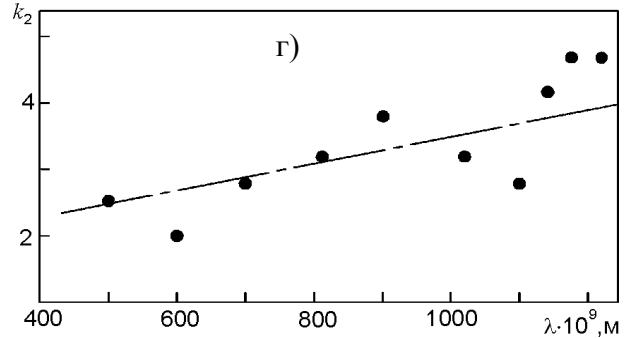
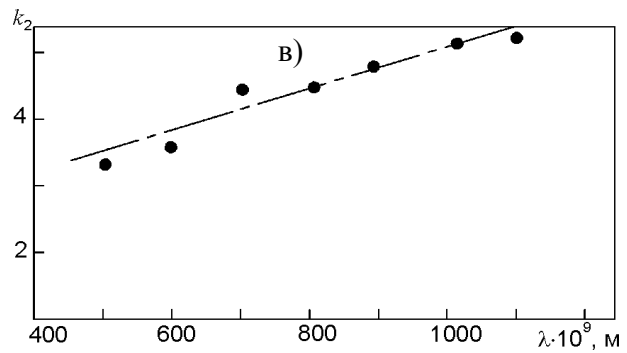
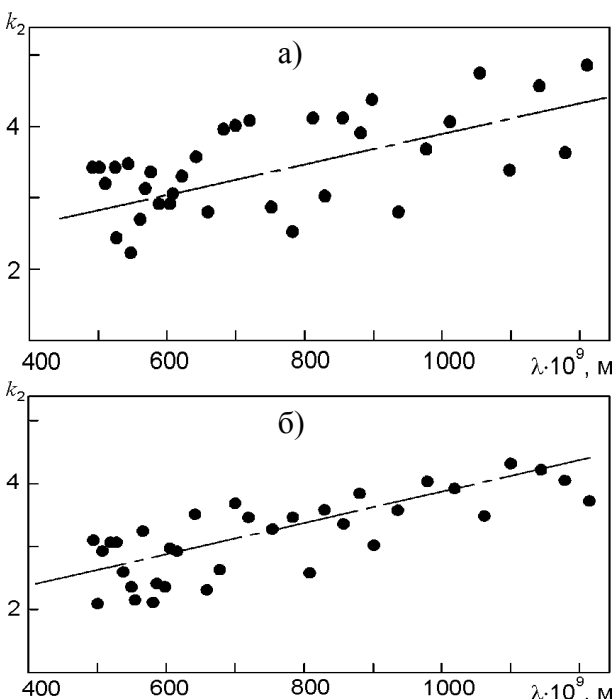
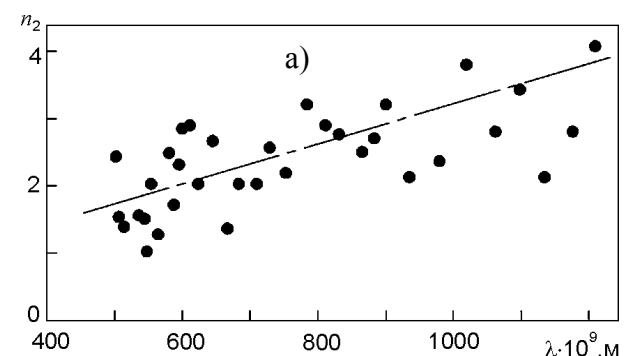


Рис. 7. Спектральні залежності показника поглинання k_2 “підкладки” блискучої (а), матової (б), полірованих блискучої (в) та матової (г), бомбардованої (д) поверхонь аморфного сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$.

Аналіз спектральних залежностей показника поглинання “підкладки” k_2 показав, що сплави, з різними за первинним станом поверхнями, після полірування мають подібні показники поглинання (рис. 7в, г). Виходячи з того, що оптичні властивості матеріалу під поверхневим шаром залежать переважно від його атомно-електронної структури, показник поглинання “підкладки” повинен бути незмін-



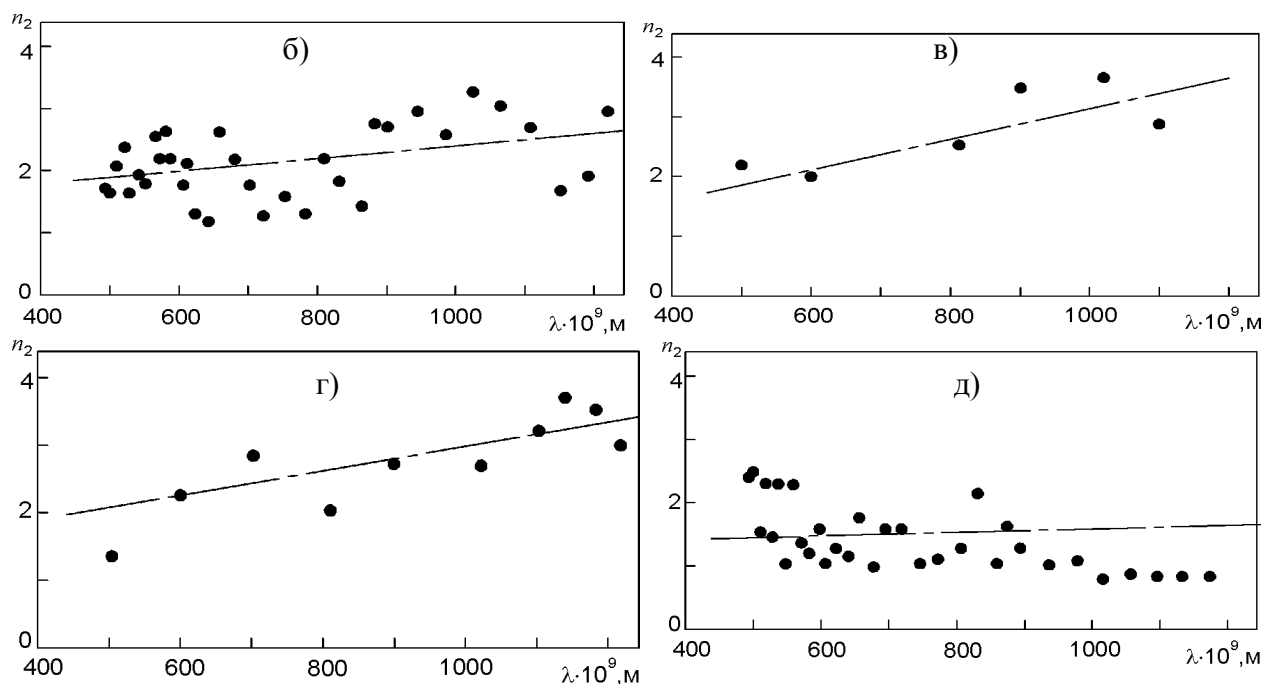


Рис. 8. Спектральні залежності показника заломлення n_2 “підкладки” блискучої (а), матової (б), полірованих блискучої (в) та матової (г), бомбардованої (д) поверхонь аморфного сплаву $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$.

ним. Це і підтверджується результатами експерименту (рис. 7).

Показники заломлення “підкладки” n_2 при дослідженні матової і блискучої поверхонь після їх полірування практично збігаються. При цьому лінії апроксимації залежностей $n_2 = f(\lambda)$ у координатах (n_2, λ) мають однакові положення (рис. 8в, г). Процес бомбардування поверхні в досліджуваному діапазоні хвиль викликає не тільки зменшення оптичної товщини інформативного шару d та показника заломлення n_1 , але й показника заломлення “підкладки” n_2 . Так, кут нахилу лінії апроксимації залежності $n_2 = f(\lambda)$ незначний (рис. 8д). Кут нахилу лінії апроксимації для блискучої поверхні більший, ніж для матової (рис. 8а, б).

ВИСНОВКИ

1. Бомбардування поверхні аморфних сплавів $Ni_{40}Fe_{50}B_{10}$ і $Ni_{40}Fe_{40}B_{20}$ низькоенергетичними іонами аргону приводить до зменшення значень оптичної товщини поверхневого шару.

2. Стабілізація еліпсометричних параметрів поверхні у процесі її бомбардування відбувається протягом перших 3 хвилин, збільшення часу взаємодії низькоенергетичних іонів з поверхнею подальших змін не викликає.

3. “Підкладки” різних за первинним станом поверхонь після полірування зразків мають, практично, однакові показники поглинання і заломлення.

ЛІТЕРАТУРА

1. Немошкаленко В.В., Романова А.В., Ильинский А.Г. Аморфные металлические сплавы. – К.: Наукова думка, 1987. – 248 с.
2. Судзуки К., Фудзимори К., Хасимото К. Аморфные металлы/под. ред. проф. Ц. Масумото. – М.: Металлургия, 1987. – 328 с.
3. Аморфные металлические сплавы/Под ред. Ф.Е. Люборского. – М.: Металлургия, 1987. – 584 с.
4. Золотухин И.В., Калинин Ю.Е. Аморфные металлические сплавы//УФН. – 1990. – Т. 160, №. 9. – С. 75-110.
5. Золотухин И.В. Физические свойства аморфных металлических материалов. – М.: Металлургия, 1986. – 176 с.
6. Кекало И.Б., Жданов А.Н., Цветков В.Ю. Влияние упругой и пластической деформации на магнитные свойства аморфных сплавов//Сб. Структура, структурные превращения и магнитные свойства аморфных металлических сплавов.– М.: Металлургия, 1986.– С. 118-130.
7. Федоров В.А., Ушаков И.В. Влияние отжига на изменение характера деформирования и разрушения металлического стекла при локальном нагружении//ЖТФ. – 2001. – Т. 71, №. 6. – С. 28-31.

8. Пивоваров А.Л., Ченакин С.П., Черепин В.Т. Новая метастабильная структура в аморфном сплаве $Fe_{85}B_{15}$ после ионной бомбардировки//Письма в ЖТФ. – 1989. – Т 50, № 10. – С. 420-421.
9. Поздеев С.В., Дубровська Г.М., Поздеева О.В. Дослідження впливу фізико-механічних факторів при інтерпретації еліпсометричних вимірювань для скла К-8 після електронно-променевої обробки//ФХТТ. – 2001. – Т. 2, № 2. – С. 305-310.
10. Поперенко Л.В., Носач Д.В., Юргелевич І.В. Вплив тривалого нейтронного опромінення на оптичні властивості аморфного сплаву в інфрачервоній області//Sensor. Electr. Microsc. Techn. – 2011. – Т. 2 (8) № 2. – С. 27-31.
11. Погребняк А.Д., Кульментьева О.П. Структурно-фазовые превращения в поверхностных слоях и свойства металлических материалов после импульсного воздействия пучков частиц//ФИП. – 2003. – Т. 1, № 2. – С. 108-136.
12. Dokukin M.E., Perov N.S., Beskrovnyi A.I., et al. Structural relaxation of amorphous metallic alloys//J. Magn. Magn. Mat. – 2004. – Vol. 272-276S. – P. E1151-E1152.
13. Zaichenko S., Radkovskaya A., Sivov A., et al. Influence of boundary conditions on the parameters of the low-temperature DT effect//J. Magn. Magn. Mat.– 2003. – Vol. 258-259. – P. 567-570.
14. Куницкий Ю.А., Коржик В.Н., Борисов Ю.С. Некристаллические металлические материалы и покрытия в технике. – К.: Техника, 1988. – 198 с.
15. Черезова Л.А. Ионно-лучевые методы в оптической технологии. – СПб: СПбГУ ИТМО, 2007. – 151 с.
16. Попов В.М., Ю.М. Шустов, Клименко А.С., и др. Влияние облучения кремния низкоэнергетическими ионами аргона на образование в нем электрически активных дефектов//Материалы электроники.–2009.– № 4.– С. 48-51.
17. Белоус В.А., Лапшин В.И., Марченко И.Г., и др. Радиационные технологии модификации поверхности. I. Ионная очистка и высокодозовая имплантация//ФИП. – 2003. – Т. 1, №. 1. – С. 40-48.
18. Сафонов В.И., Марченко И.Г., Картмазов Г.Н., и др. Формирование приповерхностных слоев при низкоэнергетическом высокодозном ионно-плазменном облучении поверхности меди//ВАНТ.–2000.– № 4.– С. 182-184.
19. Швець У., Карпуша В. Еліпсометричні дослідження структурних змін аморфних сплавів унаслідок пластичної деформації//Вісник Львівського університету. Серія фізична. – 2008. – № 41. – С. 275-282.
20. Losurdo M., Bergmair M., Bruno G., et al. Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives //J. Nanopart. Res. – 2009. – Vol. 11, № 7. – P. 1521-1554.
21. Hilfiker J., Hale J., Johs B., Tiwald T., Synowicki R., Bungay C., Woollam J.A. Spectroscopic ellipsometry in optical coatings manufacturing// SVC 44th Annual Technical Conference Proceedings, (Philadelphia). – 2001. – P. 295-300.
22. Карпуша В.Д., Швець У.С. Взаимосвязь оптических свойств приповерхностных слоев и объемных характеристик аморфных сплавов //ФТТ. – 2007. – Т. 49, №. 3. – С. 465-467.
23. Ключев В.В., Матвеев В.И. Неразрушающий контроль и диагностика нанотехнологий и наноматериалов//Контроль. Диагностика. – 2007.– № 10. – С. 3-13.
24. Азам Р., Башара Н. Эллипсометрия и поляризованный свет. – М.: Мир, 1981. – 548 с.
25. Беляева А.И., Галуза А.А., Савченко А.А., и др. Влияние бомбардировки ионами дейтерия на морфологию и оптические свойства поверхности рекристаллизованного вольфрама//Уч. зап. Тавр. нац. ун. Сер. ф.-м. н. – 2010. – Т. 23 (62), №. 3. – С. 136-1487.

LITERATURA

1. Nemoshkalenko V.V., Romanova A.V., Pinskiy A.G. Amorfnye metallicheskie splavy. – К.: Naukova dumka, 1987. – 248 s.
2. Sudzuki K., Fudzimori K., Hasimoto K. Amorfnye metally/pod. red. prof. C. Masumoto. – М.: Metallurgiya, 1987. – 328 s.
3. Amorfnye metallicheskie splavy/Pod red. F.E. Lyuborskogo. – М.: Metallurgiya, 1987. – 584 s.
4. Zolotuhin I.V., Kalinin Yu.E. Amorfnye metallicheskie splavy//UFN. – 1990. – Т. 160, №. 9. – S. 75-110.
5. Zolotuhin I.V. Fizicheskie svojstva amorfnyh metallicheskih materialov. – М.: Metallurgiya, 1986. – 176 s.
6. Kekalo I.B., Zhdanov A.N., Cvetkov V.Yu. Vliyanie uprugoj i plasticheskoj deformacii na magnitnye svojstva amorfnyh splavov//Sb. Struktura, strukturnye prevrascheniya i magnitnye svojstva amorfnyh metallicheskih splavov. – М.: Metallurgiya, 1986. – S. 118-130.
7. Fedorov V.A., Ushakov I.V. Vliyanie otzhiga na izmenenie haraktera deformirovaniya i razru-

- sheniya metallichesкого стекла pri lokalnom nagruzhении//ZhTF. – 2001. – T. 71, № 6. – S. 28-31.
8. Pivovarov A.L., Chenakin S.P., Cherepin V.T. Novaya metastabil'naya struktura v amorfnom splave $Fe_{85}B_{15}$ posle ionnoj bombardirovki//Pisma v ZhTF. – 1989. – T. 50, № 10. – S. 420-421.
 9. Pozdeev S.V., Dubrovskaya G.M., Pozdeeva O.V. Doslidzhennya vplivu fiziko-mehaničnih faktoriv pri interpretacii elipsometričnih vimiryuvan' dlya skla K-8 pislya elektronno-promenevoi obrobki//FHTT. – 2001. – T. 2, № 2. – S. 305-310.
 10. Poperenko L.V., Nosach D.V., Yurzevich I.V. Vpliv trivalogo nejtronogo oprominennya na optični vlastivosti amorfnogo splavu v infrachernovnij oblasti//Sensor. Electr. Micros. Techn. – 2011. – T. 2 (8) № 2. – S. 27-31.
 11. Pogrebnyak A.D., Kulmenteva O.P. Strukturno-fazovye prevrascheniya v poverhnostnyh sloyah i svojstva metallicheskih materialov posle impulsnogo vozdejstviya puchkov chastic//FIP. – 2003. – T. 1, № 2. – S. 108-136.
 12. Dokukin M.E., Perov N.S., Beskrovnyi A.I., et. al. Structural relaxation of amorphous metallic alloys//J. Magn. Magn. Mat. – 2004. – Vol. 272-276S. – P. E1151-E1152.
 13. Zaichenko S., Radkovskaya A., Sivov A., et. al. Influence of boundary conditions on the parameters of the low-temperature DT effect//J. Magn. Magn. Mat. – 2003. – Vol. 258-259. – P. 567-570.
 14. Kunickij Yu.A., Korzhik V.N., Borisov Yu.S. Nekristallicheskie metallicheskie materialy i pokrytiya v tehnike. – K.: Tehnika, 1988. – 198 s.
 15. Cherezova L.A. Ionno-luchevye metody v opticheskoj tehnologii. – SPb: SPbGU ITMO, 2007. – 151 s.
 16. Popov V.M., Yu.M. Shustov, Klimenko A.S., i dr. Vliyanie oblucheniya kremniya nizkoenergetičeskimi ionami argona na obrazovanie v nem elektricheski aktivnyh defektov//Materialy elektroniki. – 2009. – № 4. – S. 48-51.
 17. Belous V.A., Lapshin V.I., Marchenko I.G., i dr. Radiacionnye tehnologi modifikacii poverhnosti. I. Ionnyaya ochildka i vysokodozovaya implantaciya//FIP. – 2003. – T. 1, № 1. – S. 40-48.
 18. Safonov V.I., Marchenko I.G., Kartmazov G.N., i dr. Formirovanie pripoverhnostnyh sloev pri nizkoenergetičeskom vysokodoznom ionno-plazmennom obluchenii poverhnosti medi//VANT. – 2000. – № 4. – C. 182-184.
 19. Shvec U., Karpusha V. Elipsometrični doslidzhennya strukturnih zmin amorfnih splaviv unasilidok plastichnoji deformacii//Visnik Lvivskogo universitetu. Seriya fizichna. – 2008. – № 41. – S. 275-282.
 20. Losurdo M., Bergmair M., Bruno G., et. al. Spectroscopic ellipsometry and polarimetry for materials and systems analysis at the nanometer scale: state-of-the-art, potential, and perspectives//J. Nanopart. Res. – 2009. – Vol. 11, № 7. – P. 1521-1554.
 21. Hilfiker J., Hale J., Johs B., Tiwald T., Synowicki R., Bungay C., Woollam J.A. Spectroscopic ellipsometry in optical coatings manufacturing//SVC 44th Annual Technical Conference Proceedings, (Philadelphia). – 2001. – P. 295-300.
 22. Karpusha V.D., Shvec U.S. Vzaimosvyaz optičeskih svojstv pripoverhnostnyh sloev i obemnyh harakteristik amorfnih splavov//FTT. – 2007. – T. 49, № 3. – S. 465-467.
 23. Klyuev V.V., Matveev V.I. Nerazrushayuschij kontrol i diagnostika nanotehnologij i anomaterialov//Kontrol'. Diagnostika. – 2007. – № 10. – S. 3-13.
 24. Azam R., Bashara N. Ellipsometriya i polyarizovannyj svet. – M.: Mir, 1981. – 548 s.
 25. Belyaeva A.I., Galuza A.A., Savchenko A.A., i dr. Vliyanie bombardirovki ionami dejteriya na morfologiyu i optičeskie svojstva poverhnosti rekristallizirovannogo volframa//Uch. zap. Tavriac. un. Ser. f.-m. n. – 2010. – T. 23 (62), № 3. – S. 136-1487.

СТРУКТУРА ПОРИСТИХ ВУГЛЕЦЕВИХ МАТЕРІАЛІВ ЗГІДНО МЕТОДУ АДСОРБЦІЇ/ДЕСОРБЦІЇ АЗОТУ

В.І. Мандзюк¹, Р.П. Лісовський², Н.І. Нагірна³, Б.І. Рачій¹

¹ДВНЗ “Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника (Івано-Франківськ), Україна

²Інститут металофізики імені Г.В. Курдюмова НАН України (Київ) Україна

³Коледж електронних приладів ІФНТУНГУ (Івано-Франківськ) Україна

Надійшла до редакції 21.01.2013

Досліджено зміни пористої структури вуглецевого матеріалу, отриманого методом гідротермальної карбонізації рослинної сировини (кісточки абрикосу) в інтервалі температур 873 ÷ 1373 К. Встановлено, що вуглецевий матеріал володіє розвиненою пористою структурою, сформованою мікро- і мезопорами. Зростання температури карбонізації призводить до зменшення кількості обох типів пор та збільшення відносної частки мезопор щодо загального об'єму пор.

Ключові слова: пористий вуглецевий матеріал, ізотерма адсорбції/десорбції, питома поверхня, об'єм пор, розподіл пор за розмірами.

СТРУКТУРА ПОРИСТЫХ УГЛЕРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ СОГЛАСНО МЕТОДА АДСОРБЦИИ/ДЕСОРБЦИИ АЗОТА

В.И. Мандзюк, Р.П. Лисовский, Н.И. Нагирна, Б.И. Рачий

Исследованы изменения пористой структуры углеродного материала, полученного методом гидротермальной карбонизации растительного сырья (косточки абрикоса) в интервале температур 873 ÷ 1373 К. Установлено, что углеродный материал обладает развитой пористой структурой, сформированной микро- и мезопорами. Рост температуры карбонизации приводит к уменьшению количества обоих типов пор и увеличению относительной доли мезопор относительно общего объема пор.

Ключевые слова: пористый углеродный материал, изотерма адсорбции/десорбции, удельная поверхность, объем пор, распределение пор по размерам.

THE STRUCTURE OF POROUS CARBON MATERIALS ACCORDING DATA OF NITROGEN ADSORPTION/DESORPTION

V.I.Mandzyuk, R.P. Lisovsky, N.I. Nagirna, B.I. Rachiy

The changes of porous structure of the carbon material, got by the hydrothermal carbonization method of plant raw material (apricot stones) in the temperature interval of 873 ÷ 1373 K, are explored. It is set, that carbon material owns the developed porous structure, formed micro- and mesopores. The growth of carbonization temperature results in reduction of amount of both types of pores and increase of relative part of mesopores in relation to the general pore volume.

Keywords: porous carbon material, adsorption/desorption isotherm, specific surface, pore volume, pore size distribution.

ВСТУП

Широке використання пористих вуглецевих матеріалів (ПВМ) в різних областях науки і техніки обумовлене наступними причинами [1]:

- наявність високої електрокаталітичної активності і селективності в ряді технічно важливих електрохімічних реакцій;
- висока тепло- і електропровідність;

- можливість отримання в дисперсній і компактній формі;
- висока хімічна і електрохімічна стабільність;
- недефіцитність вихідної сировини і відносно низька вартість вуглецевих матеріалів та виробів із них.

Цілком очевидно, що сфера застосування ПВМ буде визначатися, насамперед, станом

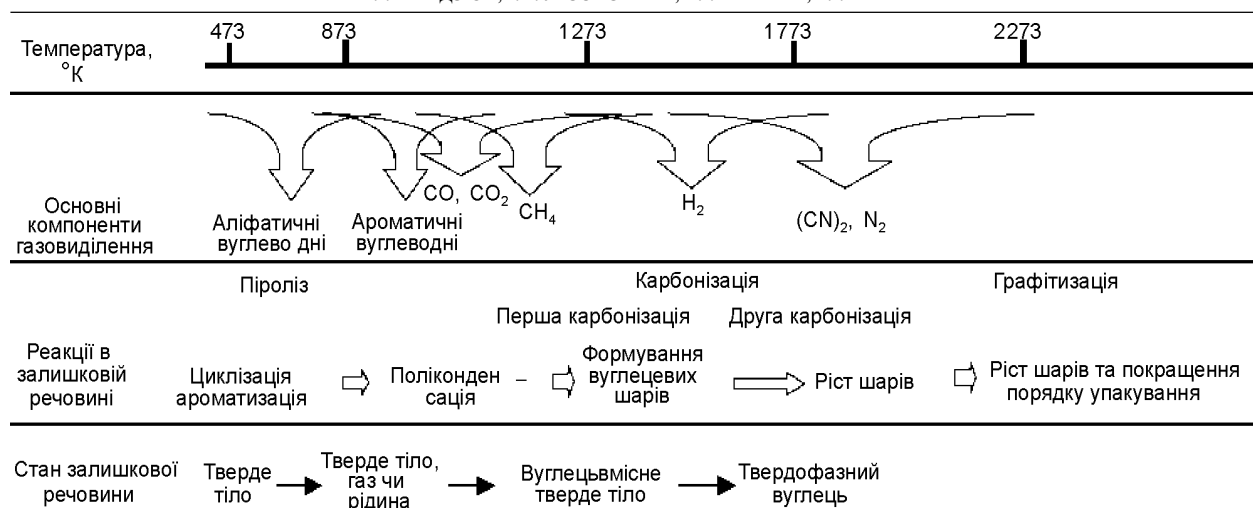


Рис. 1. Процес карбонізації твердофазних прекурсорів [4].

та величиною поверхні та морфологією отриманого продукту. До найважливіших параметрів, які характеризують як поверхневі, так і об'ємні властивості ПВМ, належать питома поверхня, поверхня мікропор, загальний об'єм пор, об'єм мікропор та розподіл пор за розмірами (РПР) [2, 3]. Їх значення будуть залежати в значній мірі від способу отримання ПВМ та умов його подальшої активації та модифікації. Одним із основних способів отримання ПВМ є високотемпературна обробка (до 2000 °С) вуглецьвмісних речовин (вуглецевих прекурсорів) в інертній атмосфері, яка називається карбонізацією [4]. Активовані ПВМ отримують в процесі карбонізації і наступної активації цілого ряду природних та синтетичних вуглецьвмісних матеріалів [5, 6]. Для їх одержання може бути використана (деревина, цукор, кокос) і мінеральна сировина (торф, вугілля, пек, смола, кокс), синтетичні смоли і полімери.

Залежно від агрегатного стану використовуваного прекурсорів (твердого, рідкого чи газоподібного) по різному будуть протікати реакції, що зумовлюють отримання ПВМ. Досить детально схему процесу карбонізації твердофазної сировини представлено на рис. 1, де показано основні компоненти, що видаляються в результаті процесу піролізу, та зміни, що відбуваються із залишковою речовиною [4]. Зокрема, на початку процесу піролізу прекурсорів спочатку відбувається видалення газоподібних аліфатичних, а потім ароматичних молекул з низькою молекулярною масою, оскільки деякі С-С зв'язки є слабшими за С-Н

зв'язки. Поряд з видаленням вказаних вуглеводнів мають місце процеси циклізації та ароматизації, пізніше відбувається поліконденсація ароматичних молекул. В околі температури 600 °С вилучаються, в основному, чужорідні атоми (кисень і водень) у вигляді сполук CO₂, CO і CH₄. На цій стадії залишкова речовина знаходиться в рідкому чи твердому стані, залежно від вихідного прекурсорів. Вище 800 °С в результаті поліконденсації ароматичних молекул основним видаленим газом є водень. Залишкова речовина у твердому стані, карбонізована вище 800 °С, часто називається вуглецевим матеріалом, який все ще містить водень і незначну кількість чужорідних атомів, таких як O, N і S. Для вилучення останніх необхідно проводити теплову обробку до температури 2000 °С. Піроліз прекурсорів і карбонізація продуктів піролізу досить часто перекриваються один з одним. Процеси карбонізації можуть бути розділені на дві стадії – перша карбонізація пов'язана з видаленням вуглеводнів у вигляді газів, а друга карбонізація – з видаленням легких газів.

Очевидно, що кінетика процесу карбонізації сировини та отримання ПВМ буде залежати від виду вихідного прекурсорів та умов теплової обробки (температурного інтервалу, швидкості нагрівання, тиску та концентрації).

У роботі [7], досліджуючи вплив температури карбонізації сировини рослинного походження на пористу структуру отриманого з неї ПВМ методами рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіяння, нами було встановлено, що отрима-

ний матеріал характеризується розвпорядкованою структурою, в якому при зростанні температури карбонізації формуються графітоподібні кластери розміром 20–30 Å, а також відбувається розвиток його пористої структури, що позначається у збільшенні як площі поверхні, так і об'єму пор. Використання методу малокутового розсіяння для характеристики пористої структури матеріалу обумовлене насамперед його перевагами перед іншими методами, зокрема сорбційними [8, 9]: 1) чутливість методу як до закритих, так і відкритих пор; 2) профіль інтенсивності розсіяння є чутливим до форми і орієнтації об'єктів, що розсіюють промені; 3) метод може бути використаний для дослідження зразків, насичених рідинами; 4) його можна використовувати для дослідження текстури пор матеріалів у процесі їх отримання. Проте, наявність у ПВМ закритих пор робить його непридатним, особливо в тих випадках, коли він використовується як сорбент [10] чи електродний матеріал для накопичення та генерації електричної енергії [11, 12]. У таких випадках постає необхідність у пошуку інших методів, які дадуть можливість отримати достовірні дані про пористу структуру ПВМ. Одним із таких методів, який є водночас найбільш простим і надійним, є метод сорбції газів, зокрема, азоту [2, 3]. У цьому випадку молекули адсорбату будуть взаємодіяти тільки з доступною для них поверхнею матеріалу, даючи інформацію про наявність та кількість у ньому відкритих пор.

Таким чином, метою даної роботи є дослідження пористої структури ПВМ, отриманого в результаті високотемпературної карбонізації

сировини рослинного походження, методом сорбції азоту.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Для дослідження були взяті зразки ПВМ, отримані в інтервалі температур гідротермальної карбонізації $T = 873 \div 1373$ К (температура змінювалася через кожні 50 К). Вихідною сировиною для отримання ПВМ були подрібнені механічним способом кісточка абрикосу, які поміщалися в автоклав, заповнений дистильованою водою. Щільно закритий автоклав розташовувався у пічці, де при заданій температурі відбувалося отримання матеріалу. Детально режими гідротермальної карбонізації вихідної сировини та схема установки для отримання ПВМ описані в [13].

Термічні перетворення вихідного матеріалу досліджували на синхронному термоаналізаторі STA 449 F3 Jupiter (фірми NETZSCH) в режимі лінійного нагріву з швидкістю 10 град/хв. в температурному інтервалі 300 ÷ 1200 К. Зміна маси зразка під час нагрівання визначалася з точністю 10^{-6} кг, шум ДТА-сигналу становив менше 50 нВ. В якості порівняльного еталону використовували порожній тигель із Al_2O_3 . Досліджуваний зразок нагрівали разом з еталонним зразком і реєстрували поточну температуру досліджуваного зразка та різницю температур зразка та еталону, що дозволяло фіксувати процеси, пов'язані з поглинанням чи виділенням енергії. Зміна маси досліджуваних зразків у результаті нагрівання представлена кривою ТГ, швидкість зміни маси – кривою ДТГ, зміна ентальпії – кривою ДТА (рис. 2).

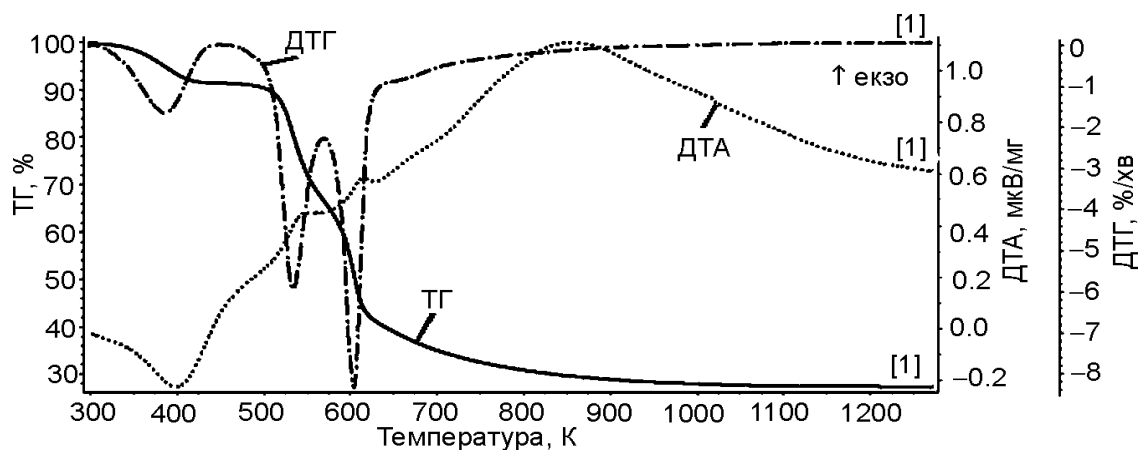


Рис. 2. Термограма вихідної сировини.

Визначення структурно-адсорбційних характеристик досліджуваних матеріалів (питомою поверхні, поверхні мікропор, загального об'єму пор, об'єму мікропор, середнього діаметру пор та розподілу пор за розмірами) проводили методом ізотермічної адсорбції/десорбції азоту при температурі кипіння азоту ($T = 77$ К) на автоматичному сорбтометрі Quantachrome Autosorb (Nova 2200e). Перед зйомкою зразки заздалегідь дегазували у вакуумі при температурі 453 К впродовж 20 годин.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вибір температур карбонізації вихідної сировини обумовлений тим, що основні процеси розкладу (піроліз) та перша карбонізація вихідної твердофазної речовини відбуваються в інтервалі температур $673 \div 1473$ К (рис. 1). Підтвердженням цього є також дані термогравіметричних досліджень (рис. 2), згідно яких основні хімічні перетворення вихідної сировини спостерігаються в температурному інтервалі $300 \div 900$ К. Аналіз ТГ-кривої показує, що втрата маси вихідної сировини внаслідок нагрівання у досліджуваному температурному інтервалі становить 68% від початкової маси. При невисоких температурах ($T < 400$ К) зменшення маси зумовлене видаленням фізично сорбованої води і не перевищує 8%. Про це свідчить ендотермічний мінімум на кривій ДТА при $T = 390$ К. При $T = 400 \div 500$ К відбувається часткове розкладання матеріалу з виділенням вуглеводнів, при відносно малому виділенні смолистих речовин. Максимальне зменшення маси (близько 60%) відбувається в інтервалі температур $500 \div 900$ К. При 500 К починається екзотермічний процес, який пов'язаний розкладанням вихідної сировини і супроводжується утворенням великої кількості смолистих речовин та ароматичних вуглеводнів. Даний процес триває до 600 К. Подальше виділення тепла відбувається до температури 850 К, що, найбільш ймовірно, пов'язано з видаленням молекул CO і CO₂ та утворенням функціональних груп за участі кисню. В інтервалі температур $850 \div 870$ К відбувається інтенсивне формування пор з поглинанням тепла, про що свідчить ендотермічний процес, який почи-

нається у вказаному діапазоні температур. При подальшому нагріванні змін на кривій ДТГ немає, а зменшення маси в основному обумовлене виділенням метану і водню.

Першочерговим етапом при дослідженні пористої структури будь-яких матеріалів є одержання ізотерм адсорбції/десорбції, на основі яких можна здійснювати подальші розрахунки. Як правило, ізотерма сорбції являє собою залежність кількості сорбованого матеріалом газу від відносного тиску P/P_0 при сталій температурі, де P і P_0 – тиск пари адсорбату і тиск його насиченої пари при температурі 77 К відповідно.

Ізотерми адсорбції/десорбції азоту для ПВМ (рис. 3), отриманих при різних температурах карбонізації, якісно є подібними. Проте більш детальний аналіз, який ґрунтується на кількісному порівнянні величини адсорбованого азоту та ході кривої адсорбції, дає підстави стверджувати, що для ПВМ, отриманих в інтервалі температур карбонізації $873 \div 1173$ К, ізотерми адсорбції можна віднести до I типу згідно класифікації IUPAC [2], які є характерними для мікропористих твердих тіл, що володіють відносно малою зовнішньою поверхнею (активовані вуглеці, цеоліти, металічні органічні ґратки). Для ПВМ, отриманих при вищих температурах, ізотерми адсорбції можна вже віднести до типу II, що є характерним для непористих адсорбентів. Така відмінність у представлених залежностях зумовлена насамперед процесами, які відбуваються при карбонізації вихідної сировини. Зокрема, згідно схеми, представленої на рис. 1, температурний інтервал, який відпо-

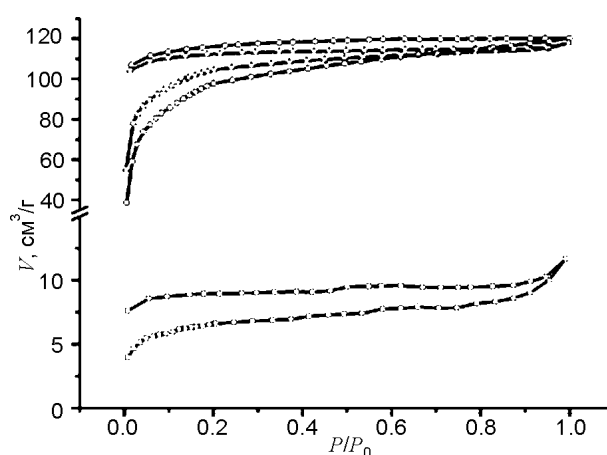


Рис. 3. Ізотерми адсорбції/десорбції азоту ПВМ: 873 К (—○—), 1073 К (—△—), 1323 К (—□—).

відає зміні типу ізотерми адсорбції, лежить в області, де відбувається перехід від поліконденсації ароматичних молекул до стадії першої карбонізації, під час якої починається формування вуглецевих шарів та утворення первинних зародків графіту. Видалення летких компонентів на стадії циклізації, ароматизації та поліконденсації призводить до формування у сировині розвиненої мікропористої структури із слабо вираженою зовнішньою поверхнею. При підвищенні температури можливе зменшення кількості мікропор, їх злиття з переходом у мезопори та формування мікрочастинок непористого ПВМ. Зазначимо, що інколи важко визначити приналежність ізотерми сорбції до даного типу, оскільки досить часто пористі матеріали містять мікропори у поєднанні з мезо- і макропорами. Слід зауважити, що всі ізотерми характеризуються розбіжністю віток адсорбції і десорбції, особливо в області низького тиску, що отримало назву гістерезису низького тиску. Основними причинами такої поведінки згідно [2] можуть бути: необоротне утримування молекул адсорбату в порах, розмір яких близький до розміру молекул адсорбату; необоротна хімічна взаємодія адсорбату з адсорбентом; набухання просторового високомолекулярного каркасу адсорбенту.

Для підтвердження чи спростування даних припущень проведемо більш детальний кількісний аналіз ізотерм сорбції з використання різних теоретичних методик.

Для визначення питомої поверхні S ПВМ використано багатоточковий метод ВЕТ (Brunauer-Emmett-Teller) [14], який використовує рівняння

$$\frac{1}{W(P_0/P)-1} = \frac{1}{W_m \cdot C} + \frac{C-1}{W_m \cdot C} (P_0/P),$$

де W – маса газу, адсорбованого при відносному тиску P/P_0 , W_m – маса адсорбованого газу, який утворює моношар, що покриває всю поверхню, C – константа ВЕТ, яка відноситься до енергії адсорбції в першому адсорбційному шарі і, отже, її значення є показником магнітуди взаємодії адсорбент/адсорбат. Побудова даної залежності в координатах

$$\frac{1}{W(P_0/P)-1} = f(P_0/P)$$

дає можливість наблизити експериментальні дані прямою лінією в діапазоні відносних тисків $P/P_0 = 0,05 \div 0,35$ і за відомими співвідношеннями [14] розрахувати значення питомої поверхні S (табл. 1).

Таблиця 1

| Температура карбонізації T , К | Питома поверхня S , м ² /г | Поверхня мікропор S_{micro} , м ² /г | Зовнішня поверхня пор S_{ext} , м ² /г | Загальний об'єм пор V_{total} , см ³ /г | Об'єм мікропор V_{micro} , см ³ /г | Середній діаметр пор d , нм |
|----------------------------------|---|--|--|---|--|-------------------------------|
| 873 | 357 | 282 | 75 | 0,186 | 0,119 | 2,087 |
| 923 | 407 | 354 | 53 | 0,193 | 0,149 | 1,893 |
| 973 | 374 | 338 | 36 | 0,174 | 0,143 | 1,850 |
| 1023 | 343 | 292 | 51 | 0,166 | 0,123 | 1,937 |
| 1073 | 382 | 338 | 44 | 0,182 | 0,143 | 1,908 |
| 1123 | 331 | 314 | 17 | 0,148 | 0,131 | 1,783 |
| 1173 | 265 | 185 | 80 | 0,151 | 0,078 | 2,282 |
| 1223 | 168 | 96 | 72 | 0,116 | 0,040 | 2,674 |
| 1273 | 45 | 34 | 11 | 0,031 | 0,014 | 2,743 |
| 1323 | 24 | 18 | 6 | 0,018 | 0,008 | 3,012 |
| 1373 | 12 | 9 | 3 | 0,011 | 0,005 | 3,062 |

Як видно з табл. 1, ПВМ, отримані при температурах карбонізації в межах 873 ÷ 1173 К характеризуються достатньо високим значенням питомої поверхні, величина якої поступово зменшується при зростанні температури. При досягненні температур, при яких відбувається формування вуглецевих шарів (перша карбонізація), питома поверхня зменшується більш ніж на порядок.

Для аналізу пористої структури матеріалів, в першу чергу мікропористих, досить поширеним, поряд із методом ВЕТ, є метод Ленгмюра (L-метод), t -метод та альтернативний йому α_s -метод та метод Дубиніна-Радушкевича (DR-метод) [15]. Припускаючи, що досліджувані ПВМ поряд із мікропорами містять певну частку мезопор, із трьох методів зупинимось на t -методі, який дасть можливість визначити величину зовнішньої поверхні пор S_{ext} , а за формулою $S_{\text{micro}} = S - S_{\text{ext}}$ розрахувати значення поверхні мікропор. Суть методу полягає в тому, що вихідна ізотерма адсорбції перебудовується в діапазоні відносних тисків $P/P_0 = 0,2 \div 0,5$ як функція нової змінної t , яка називається статистичною товщиною адсорбційної плівки і визначається виразом

$$t = \sigma \cdot \frac{W}{W_m},$$

де σ – мономолекулярна товщина адсорбційної плівки, яка для азоту при $T = 77$ К становить $0,354$ нм.

Для мікропористих матеріалів у присутності мезопор залежність об'єму адсорбованого газу V від t являє собою пряму лінію (рис. 4), екстраполяція якої до перетину з віссю V дає можливість визначити об'єм мікропор, а за тангенсом кута нахилу розрахувати величину зовнішньої поверхні матеріалу S_{ext} (табл. 1).

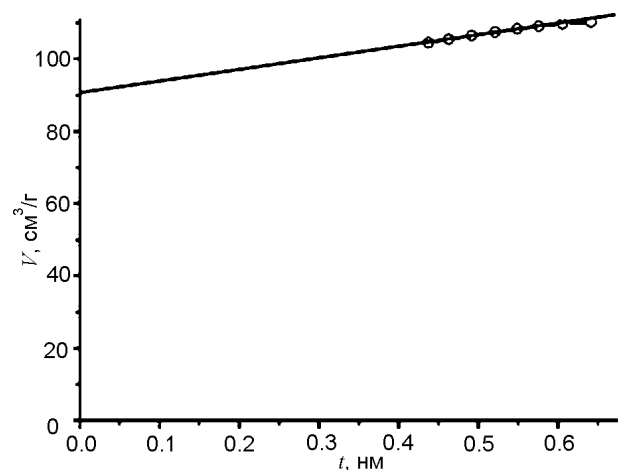


Рис. 4. Типова t -крива адсорбції азоту ПВМ.

Дані табл. 1 підтверджують припущення про наявність у ПВМ крім мікропор мезопор, причому кількість як одних, так й інших при збільшенні температури зменшується. Дещо іншою є ситуація щодо співвідношення поверхні мікро- і мезопор. Для зразків, отриманих в температурному інтервалі $923 \div 1123$ К, частка поверхні, яку займають мікропори, перевищує 85% всієї поверхні, тоді як при зростанні температури дана величина зменшується і може сягати 60%, що також свідчить про прийнятність запропонованих вище міркувань щодо механізмів формування пористої структури ПВМ.

Використання альтернативного до t -методу α_5 -методу дає аналогічні результати, тому в роботі вони не наводяться.

Цілком очевидно, що при зростанні температури карбонізації будуть зазнавати змін і параметри, які характеризують об'єм пор ПВМ. Зокрема, для значення загального об'єму пор V_{total} , розрахованого за умови $P/P_0 \approx 1$ (табл. 1), спостерігається тенденція до зменшення. Подібним чином змінюється і об'єм мікропор

V_{micro} , величина якого розраховувалася t -методом. Маючи останні два параметри можна визначити об'єм, який припадає на мезо- і макропори. Проте абсолютні значення є менш інформативними, а більш цікавою є зміна частки мікропор в загальному об'ємі пор при зростанні температури. Як слідує з даних табл. 1, в температурному інтервалі $873 \div 1123$ К частка мікропор становить від 64 до 88%, тоді як при вищих температурах їх вміст різко зменшується і не перевищує 50%. Така поведінка є подібною до описаної вище зміни частки поверхні мікропор S_{micro} відносно загальної поверхні S .

На користь запропонованих структурних перетворень у ПВМ при зростанні температури карбонізації може свідчити і зміна середнього діаметра пор d . Аналізуючи подані в табл. 1 дані, приходимо до висновку, що значення d не перевищує 2 нм для ПВМ, отриманих при температурах $923 \div 1123$ К, тоді як при $T > 1123$ К $d > 2$ нм. Зазначимо, що пори діаметром менше 2 нм прийнято відносити до мікропор, при $2 \text{ нм} < d < 50 \text{ нм}$ маємо мезопори, а при $d > 50 \text{ нм}$ – макропори [2].

Оскільки параметр d є усередненою величиною, то більш повну картину зміни пористої структури ПВМ може дати РПР. Для визначення такого розподілу перевага надається ізотермі десорбції адсорбенту, яка для того ж об'єму газу представляє менший відносний тиск, тобто використовується менше енергії. Таким чином, ізотерма десорбції є ближчою до істинної термодинамічної рівноваги [3]. Враховуючи те, що досліджувані зразки містять як мікро-, так і мезопори, то для визначення розподілу пор за розмірами необхідно використовувати відповідні для цього методи. Зокрема, досить поширеним для визначення РПР мезопористих матеріалів є метод ВЖН (Barret-Joyner-Halenda), який базується на рівнянні Кельвіна [15]:

$$\ln \left(\frac{P}{P_0} \right) = \frac{2\gamma V_L}{RT r_m},$$

де γ – поверхневий натяг азоту в точці кипіння; V_L – молярний об'єм рідкого азоту; R – універсальна газова стала; r_m – радіус пор.

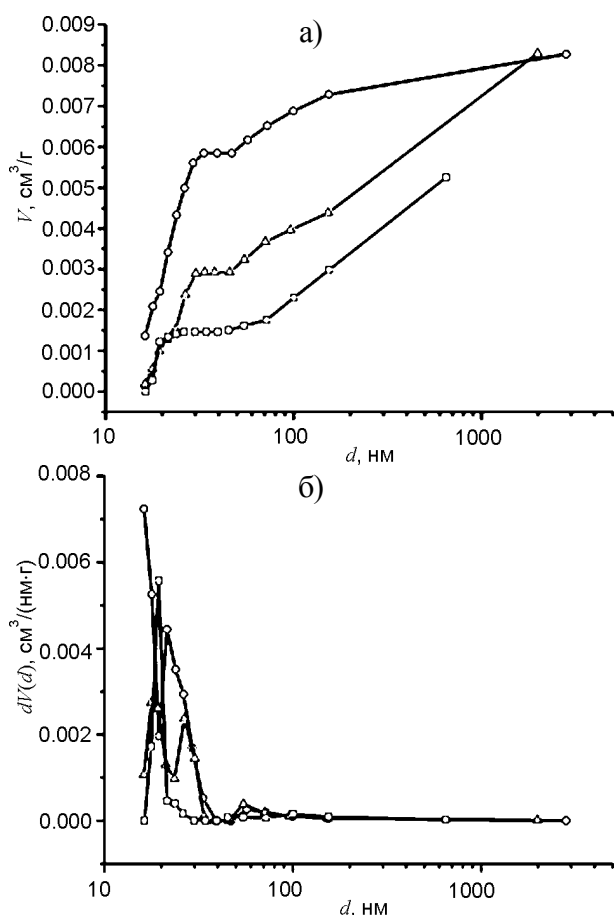


Рис. 5. Залежність об'єму пор від діаметра (а) та розподіл пор за розмірами (б) ПВМ: 873 К (—○—), 1073 К (—△—), 1323 К (—□—).

Аналіз отриманих даних дав можливість з'ясувати, що збільшення температури карбонізації зумовлює не тільки зменшення об'єму адсорбованого азоту в різних за розміром порах ПВМ (рис. 5а), але й призводить до появи та зникнення максимумів на кривих РПР (рис. 5б). Зокрема, для всіх матеріалів характерним є пік в околі 3,53 ÷ 3,84 нм, інтенсивність якого при зростанні температури збільшується. Щодо інших піків, то їх інтенсивність є значно меншою і вони присутні на кривих РПР тільки деяких зразків. Наприклад, для ПВМ ($T = 973$ К) крім зазначеного піку спостерігаються менш інтенсивні піки в околі 4,7 і 5,9 нм. Для РПР, поданого на рис. 5б ($T = 1073$ К), виявлено максимуми в околі 5,3 і 10,9 нм. Таку поведінку можна перш за все пов'язати із структурними перетвореннями у вихідній сировині при температурах, які відповідають переходу від стадії поліконденсації ароматичних молекул до стадії формування вуглецевих шарів (рис. 1).

Проаналізуємо зміни, які відбуваються із мікропористою структурою ПВМ, адже, як було встановлено, основну частку пор становлять саме мікропори і вони, насамперед, визначатимуть фізичні властивості матеріалів, зокрема, сорбційні чи каталітичні. Серед багатьох методів, які використовуються для аналізу мікропористих зразків, зокрема для отримання РПР, широке застосування отримали МР-метод, в основі якого лежить математичний апарат t -методу, а також DFT-метод, який використовує для розрахунку фундаментальні молекулярні параметри, що характеризують взаємодію газ-газ (газ-рідина) і газ-тверде тіло [15].

Згідно результатів МР-методу (рис. 6) мікропориста структура ПВМ, отриманих в інтервалі температур 873 ÷ 1123 К, характеризується чітко вираженим максимумом в околі 0,81 ÷ 0,86 нм, інтенсивність якого при збільшенні температури зменшується. Подальше зростання температури призводить до зсуву даного піку в сторону більших значень d та різкого зменшення кількості сорбованого азоту в мікропорах, що підтверджує результати, отримані вище іншими методами.

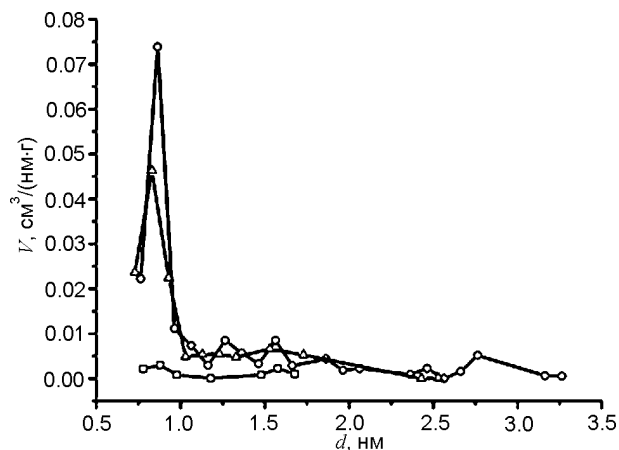


Рис. 6. Розподіл пор за розмірами ПВМ згідно МР-методу: 873 К (—○—), 1073 К (—△—), 1323 К (—□—).

Подібний характер зміни пористої структури ПВМ, отриманих при різних температурах, дає DFT-метод (рис. 7), згідно якого у досліджуваних зразках домінують мікропори, що лежать в інтервалі $d = 1,25 \div 1,65$ нм, причому об'єм адсорбованого ними азоту залишається практично незмінним до $T = 1173$ К. Вище цієї температури об'єм газу різко зменшується і при $T = 1323$ К його вміст зменшується в 10 разів.

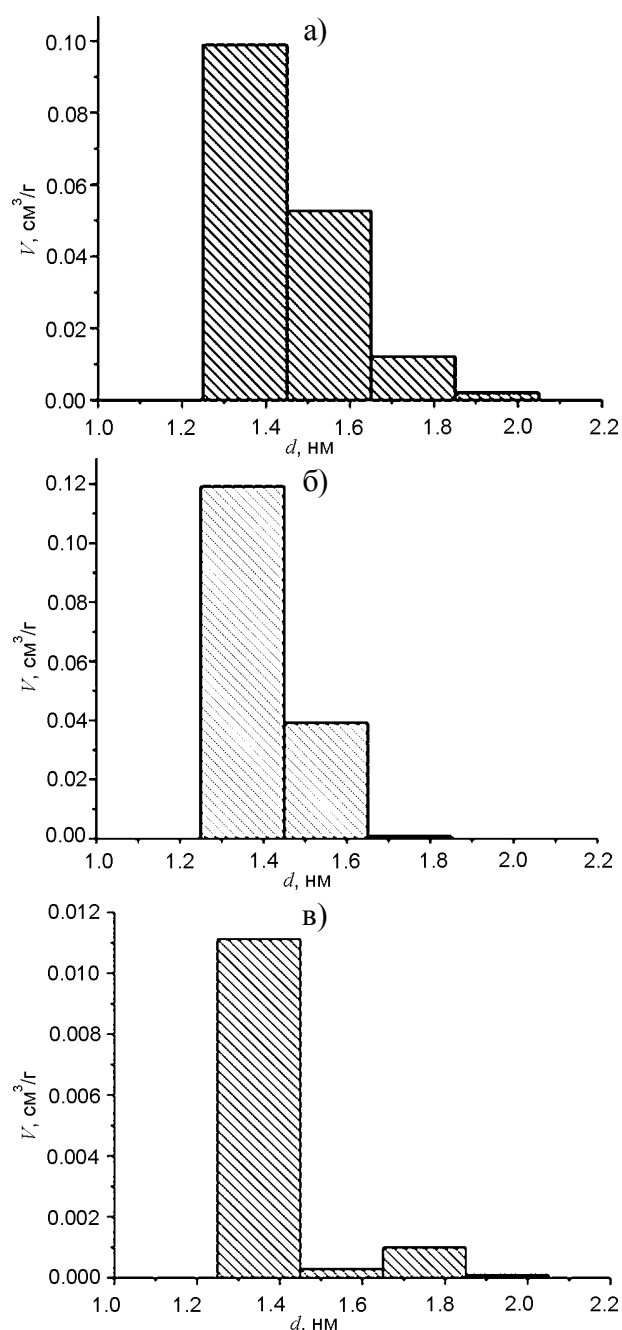


Рис. 7. Розподіл пор за розмірами ПВМ згідно DFT-методу: 873 К (а), 1073 К (б), 1323 К (в).

Порівнюючи результати, отримані обома методами, робимо висновок про якісну подібність РПР в досліджуваних зразках. Кількісні відмінності обумовлені тим, що в основу цих методів покладені різні фізичні моделі. Зокрема, при розрахунку РПР DFT-методом вважається, що пори мають щілиноподібну форму, а в основу МР-методу покладено, що пори є циліндричними. Найбільш ймовірно, що при невисоких температурах карбонізації у ПВМ домінують щілиноподібні мікропори та незначна кількість циліндричних мезопор,

а при вищих температурах кількість мікропор зменшується, а мезопор – зростає.

Таким чином, вибір температури карбонізації вихідної сировини є ефективним інструментом керування пористою структурою матеріалу, що дозволяє отримати зразки з наперед заданими властивостями.

ВИСНОВКИ

1. Методом карбонізації сировини рослинного походження отримано ПВМ в інтервалі температур $873 \div 1373$ К, які володіють розвиненою пористою структурою.
2. Методом адсорбції/десорбції азоту встановлено, що пориста структура утворена як мікро-, так і мезопорами, причому збільшення температури карбонізації призводить до зменшення кількості обох типів пор з одночасним зростанням частки мезопор (від 12% при $T = 873$ К до 55% при $T = 1323$ К) відносно загального об'єму пор. Аналогічні зміни відбуваються із значеннями питомої поверхні, яку займають мікро- і мезопори.
3. Збільшення температури карбонізації призводить до зростання не тільки середнього діаметру пор, але, в цілому, до змін в РПР. За результатами МР- і DFT-методів РПР для мікропор характеризуються чітко вираженим максимумом в діапазоні $d = 0,81 \div 0,86$ нм і $d = 1,25 \div 1,65$ нм відповідно (при $T = 873 \div 1173$ К), інтенсивність якого при зростанні температури зменшується. У РПР для мезопор (ВН-метод) спостерігається максимум в околі $d = 3,53 \div 3,84$ нм, інтенсивність якого при зростанні температури збільшується.

ЛІТЕРАТУРА

1. Тарасевич М.Р. Электрохимия углеродных материалов. – М.: Наука, 1984. – 253 с.
2. Грег С., Синг К. Адсорбция, удельная поверхность, пористость. – М.: Мир, 1984. – 310 с.
3. Карнаухов А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов. – Новосибирск: Наука. Сиб. предприятие РАН, 1999. – 470 с.
4. Inagaki M. Structure and texture of carbon materials//In Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (F. BGuin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 37-76.

5. Smišek M., Černý S. *Active Carbon*. – Amsterdam etc: Elsevier, 1970. – 480 p.
6. Mattson J.S., Mark H.B. *Activated Carbon*. – New York: Marcel Dekker, 1971. – 237 p.
7. Мандзюк В.І., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Яремій І.П. Структура пористих вуглецевих матеріалів згідно методів рентгенівської дифрактометрії та малокутового рентгенівського розсіювання//Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 616-624.
8. Hoinkis S. Small-angle scattering of neutrons and x-rays from carbons and graphites//In *Chemistry and Physics of Carbon* (Thrower P.A.). – New York: Marcel Dekker, 1997. – Vol. 25. – P. 71-241.
9. Calo J.M., Hall P.J., Houtmann S., Lozano-Castelly D., Winans R.E., Seifert S. “Real time” determination of porosity development in carbons: A combined SAXS/TGA approach//In *Studies in Surface Science and Catalysis, Characterisation of Porous Solids IV* (Rodriguez-Reinoso F., et al.). – The Netherlands: Elsevier Science. – 2002. – Vol. 144. – P. 59-66.
10. Кинле Х., Бадэр Э. *Активные угли и их промышленное применение*. – Ленинград: Химия, 1980. – 216 с.
11. Novak P., Goers D., Spahr M.E. Carbon materials in lithium-ion batteries//In *Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems* (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 263-328.
12. Conway B.E. *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications*. – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
13. Мандзюк В.І., Рачій Б.І., Лісовський Р.П., Мєрена Р.І. Електрохімічна інтеркаляція іонів літію в нанопористий вуглецевий матеріал//Фізика і хімія твердого тіла.– 2009. – Т. 10, № 3. – С. 647-659.
14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers//*Journal of the American Chemical Society*. – 1938. – Vol. 60, No. 2. – P. 309-319.
15. Lozano-Castelly D., Subrez-Garsna F., Cazorla-Amorys D., Linares-Solano Á. Porous texture of carbons//In *Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems* (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 115-162.

LITERATURA

1. Tarasevich M.R. *Elektrohimiya ugleodnykh materialov*. – M.: Nauka, 1984. – 253 s.
2. Greg S., Sing K. *Adsorbciya, udelnaya poverhnost, poristost*. – M.: Mir, 1984. – 310 s.
3. Karnauhov A.P. *Adsorbciya. Tekstura dispersnyh i poristykh materialov*. – Novosibirsk: Nauka. Sib. predpriyatie RAN, 1999. – 470 s.
4. Inagaki M. Structure and texture of carbon materials//In *Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems* (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 37-76.
5. Smišek M., Černý S. *Active Carbon*. – Amsterdam etc: Elsevier, 1970. – 480 p.
6. Mattson J.S., Mark H.B. *Activated Carbon*. – New York: Marcel Dekker, 1971. – 237 p.
7. Mandzyuk V.I., Kulik Yu.O., Nagirna N.I., Yaremij I.P. *Struktura poristih vuglecevih materialiv zgidno metodiv rentgenivskoi difraktometrii ta malokutovogo rentgenivskogo rozsiyannya*//Фізика і хімія твердого тіла. – 2012. – Т. 13, № 3. – С. 616-624.
8. Hoinkis S. Small-angle scattering of neutrons and x-rays from carbons and graphites//In *Chemistry and Physics of Carbon* (Thrower P.A.). – New York: Marcel Dekker, 1997. – Vol. 25. – P. 71-241.
9. Calo J.M., Hall P.J., Houtmann S., Lozano-Castelly D., Winans R.E., Seifert S. “Real time” determination of porosity development in carbons: A combined SAXS/TGA approach//In *Studies in Surface Science and Catalysis, Characterisation of Porous Solids IV* (Rodriguez-Reinoso F., et al.). – The Netherlands: Elsevier Science. – 2002. – Vol. 144. – P. 59-66.
10. Kinle H., Bader E. *Aktivnye ugli i ih promyshlennoe primenenie*. – Leningrad: Himiya, 1980. – 216 s.
11. Novak P., Goers D., Spahr M.E. Carbon materials in lithium-ion batteries//In *Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems* (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press - Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 263-328.
12. Conway B.E. *Electrochemical supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications*. – New York: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. – 698 p.
13. Mandzyuk V.I., Rachij B.I., Lisovskij R.P., Mєрена R.I. *Elektrohimična interkalyaciya ioniv*

- litiyu v nanoporistij vuglecevij material//Fizika i himiya tverdogo tila. – 2009. – Т. 10, № 3. – S. 647-659.
14. Brunauer S., Emmett P.H., Teller E. Adsorption of gases in multimolecular layers//Journal of the American Chemical Society. – 1938. – Vol. 60, No. 2. – P. 309-319.
15. Lozano-Castelly D., Suñrez-Garsha F., Cazorla-Amorys D., Linares-Solano Á. Porous texture of carbons//In Carbons for Electrochemical Energy Storage Systems (F. Béguin and E. Frackowiak, Eds.), CRC Press – Taylor and Francis Group, Boca Raton-New York. – 2002. – P. 115-162.

СПЕКТРАЛЬНЫЕ СВОЙСТВА $M-n^+CdS-n(CdS_xTe_{1-x})-p(Zn_xCd_{1-x}Te)$ -Мо-СТРУКТУРЫ ДЛЯ ИНЖЕКЦИОННОГО ФОТОПРИЕМНИКА

Ш.А. Мирсагатов, О.К. Атабоев¹, Б.Н. Заверюхин

Физико-технический институт, научно-производственное объединение

“Физика-Солнца” Академии наук Узбекистана (Ташкент)

Узбекистан

¹*Каракалпакский Госуниверситет им. Бердаха (Нукус)*

Республика Каракалпакстан

Поступила в редакцию 03.01.2013

На основе соединений A^2B^6 создана пленочная $In-n^+(CdS)-n(CdS_xTe_{1-x})-p(Zn_xCd_{1-x}Te)$ -Мо-структура фоточувствительная в диапазоне длин волн $\lambda = 0,49-0,855$ мкм при комнатных температурах. Новизной в устройстве является наличие твердых растворов соединений A^2B^6 , что позволяет расширить диапазон спектральной чувствительности. При пропускном направлении тока (когда положительный потенциал “+V” приложен к Мо-контакту) структура ведет себя как фотоприемник с инверсией знака фототока $I(\lambda)$ способного без помех эффективно регистрировать длины волн видимой области спектра. При обратных направлениях фототока структура работает в режиме внутреннего усиления первичного фототока и представляет собой основу для создания инжекционного фотоприемника с высокой спектральной фоточувствительностью в видимой области спектра. Выявлены механизмы усиления и инверсии фототока.
Ключевые слова: Твердый раствор, пленка, фотоприемник, спектр, чувствительность, инжекция.

СПЕКТРАЛЬНІ ВЛАСТИВОСТІ $M-n^+CdS-n(CdS_xTe_{1-x})-p(Zn_xCd_{1-x}Te)$ -Мо-СТРУКТУРИ ДЛЯ ІНЖЕКЦІЙНОГО ФОТОПРИЙМАЧА

Ш.А. Мирсагатов, О.К. Атабоев, Б.Н. Заверюхин

На основі з'єднань A^2B^6 створена плівкова $In-n^+(CdS)-n(CdS_xTe_{1-x})-p(Zn_xCd_{1-x}Te)$ -Мо-структура фоточутлива в діапазоні довжин хвиль $\lambda = 0,49-0,855$ нанівтемних при кімнатних температурах. Новизною в пристрої є наявність твердих розчинів з'єднань A^2B^6 , що дозволяє розширити діапазон спектральної чутливості. При пропускному напрямку струму (коли позитивний потенціал “+V” прикладений до Мо-контакту) структура поводить себе як фотоприймач із інверсією знака фотоструму $I(\lambda)$ здатного без перешкод ефективно реєструвати довжини хвиль видимої області спектра. При зворотних напрямках фотоструму структура працює в режимі внутрішнього посилення первинного фотоструму і являє собою основу для створення инжекційного фотоприймача з високою спектральною фоточутливістю у видимій області спектра. Виявлено механізми посилення й інверсії фотоструму.

Ключові слова: Твердий розчин, плівка, фотоприймач, спектр, чутливість, інжекція.

SPECTRAL PROPERTIES OF $M-n^+CdS-n(CdS_xTe_{1-x})-p(Zn_xCd_{1-x}Te)$ -Mo-STRUCTURE FOR INJECTION PHOTORECEIVER

Sh.A. Mirsagatov, O.K. Ataboev, B.N. Zaveryukhin

Photosensitive film structure of A^2B^6 compounds $In-n^+(CdS)-n(CdS_xTe_{1-x})-p(Zn_xCd_{1-x}Te)$ -Mo is created for wave range $\lambda = 0,49-0,855$ μm and for work at room temperatures. Novelty of the device is presence of solid solutions A^2B^6 , that allows to expand its spectral sensitivity range. The structure behaves as the photoreceivers with inversion of mark of photocurrent $I(\lambda)$ if positive potential “+V” is enclosed to Mo- to contact. The inversion structure capable effectively to register without handicapes different waves of the visible spectral range. The structure increases a primary photocurrent at reverse bias, when potential “-V” is applied to Mo- contact. In this case the structure is a basis for creation of injection photoreceiver, which has high spectral photosensitivity in the visible spectral range.

Keywords: Solid solution, film, photoreceiver, spectrum, sensitivity, injection.

ВВЕДЕНИЕ

Фотоприемники с перестраиваемым спектром fotocувствительности необходимы для многих областей техники, в том числе для обнаружения химических элементов, используемых для легирования металлов и их сплавов [1]. Количество таких элементов, широко применяемых при легировании металлов и сплавов, составляет ~25. Известно, что легирующие элементы селективно излучают электромагнитное излучение в видимом диапазоне длин волн $\lambda = 0,42 - 0,67$ мкм [2].

Поэтому имеется актуальная необходимость в разработке и создании эффективных, устойчивых к световым помехам фотоприемников для оптических спектроанализаторов состава металлических объектов. Такие фотоприемники должны иметь высокую чувствительность к регистрации слабых оптических сигналов в широком спектральном диапазоне. В решении представленной задачи основным пунктом является усиление первичного фототока, что решается путем создания пленочных инжекционных фотоприемников.

Такие фотоприемники должны эффективно работать при комнатной температуре и иметь структуру fotocувствительную в диапазоне длин волн $\lambda = 0,4 - 0,7$ мкм. Кроме этого, важным элементом в данной задаче является исследование спектральных свойств созданных структур.

ОСНОВНАЯ ЧАСТЬ

Образцы и методики исследования. В связи этими обстоятельствами были изготовлены $\text{In-}n\text{CdS-}p\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te-Mo}$ -структуры путем напыления сульфида кадмия в вакууме $\sim 10^{-5}$ Торр на поверхность пленок твердого раствора (ТР) $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ p -типа проводимости с удельным сопротивлением $\rho \approx 10^3$ ом·см. Затем на поверхность сульфида кадмия наносились "П"-образные омические контакты из индия (M_1) методом вакуумного испарения. Поликристаллические крупноблочные $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ -пленки были специально выращены на молибденовой подложке (Mo) для ограничения fotocувствительности структуры в районе длин волн $\lambda \approx 0,67 - 0,7$ мкм. Пленки твердого раствора $\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te}$ выра-

щивались методом газотранспортной эпитаксии в потоке водорода путем испарения из двух источников CdTe и ZnTe, которые стабильно поддерживались при температурах 900 °C и 1100 °C, соответственно. Такие пленки имеют столбчатую структуру зерен (кристаллитов). Зерна пронизывают всю толщину пленки ~30 – 40 мкм и обладают свойствами монокристаллов в направлении роста. Границы зерен в таких пленках являются стоками для дефектов различного рода, что приводит к увеличению времени жизни носителей в кристаллитах [3]. Тыловым контактом являлась Mo-подложка (M_2). На рис. 1 представлены в полулогарифмическом масштабе прямая и обратная ветви вольтамперной характеристики (ВАХ) типичной $\text{In}(M_1)\text{-}n\text{CdS-}p\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te-Mo}(M_2)$ -структуры. Прямым направлением тока в структуре считалось направление, когда к Mo контакту прикладывался положительный потенциал "+" а обратным отрицательный "-" потенциал. Анализ ВАХ показывает, что такая структура обладает выпрямляющим свойством и его коэффициент выпрямления (K), определяемый как отношение прямого и обратного токов $K = I_{\text{forw}}/I_{\text{rev}}$ при фиксированном напряжении составляет более трех порядков при $V = 5$ В (см. рис. 1) Спектральная fotocувствительность структуры измерялась на монохроматоре ЗМР-3 при комнатной температуре $T = 300$ К и мощность излучения была отградуирована в абсолютных единицах при помощи термоэлемента, имеющего кварцевое окошко типа РТН-10.

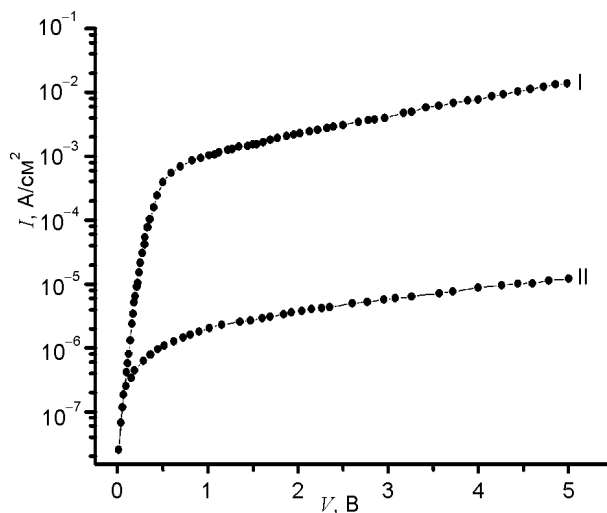


Рис. 1. Прямая (I) и обратная (II) ВАХ $\text{In-}n\text{CdS-}p\text{Zn}_x\text{Cd}_{1-x}\text{Te-Mo}$ -структуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Спектральные характеристики. Спектральная зависимость фототока $I(\lambda)$ $In(M_1)-nCdS-pZn_xCd_{1-x}Te-Mo(M_2)$ -структуры в относительных единицах приведена на рис. 2.

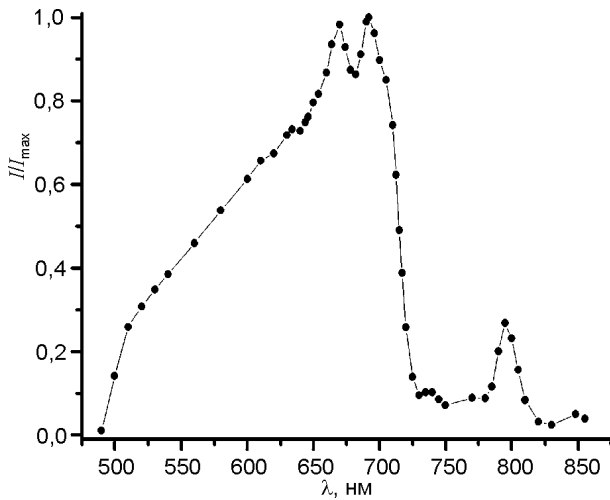


Рис. 2. Спектральная зависимость фототока $In-nCdS-pZn_xCd_{1-x}Te-Mo$ -структуры в относительных единицах при отсутствии напряжения смещения.

Из рис. 2 видно, что кривая спектральной зависимости фототока $I(\lambda)$ состоит из двух областей. Первая область кривой зависимости $I(\lambda)$ лежит в диапазоне длин волн 490 – 730 нм. В этом диапазоне ток резко возрастает, начиная с длины волны 490 нм, и при волнах $\lambda \approx 670$ нм и $\lambda \approx 692$ нм ток имеет два максимума почти равных амплитуд. Кроме максимумов на зависимости $I(\lambda)$ имеются изгибы при $\lambda \approx 510$ нм, и 610 нм и плато при $\lambda \approx 634$ нм. Вторая область зависимости $I(\lambda)$ простирается в диапазон длин волн 730 – 855 нм, где величины фототока намного меньше, чем в первой области. В этом волновом диапазоне имеются два малых пика при $\lambda \approx 740$ нм и $\lambda \approx 848$ нм, а также один пик по больше при $\lambda \approx 795$ нм. Наблюдаемые изгибы, плато и пики в первой области спектрального распределения фототока, обусловлены различными составами твердого раствора (ТР) CdS_xTe_{1-x} [4]. Происхождение пиков, наблюдаемых во второй области спектрального распределения, связано с наличием в исследуемой структуре твердого раствора $pZn_xCd_{1-x}Te$ (1,64 эВ) теллурида кадмия гексагональной и кубической модификаций. Это подтверждается тем, что ширины запрещен-

ных зон, определенные по экстраполяции длинноволновых частей второго и третьего пиков, соответствуют ширинам запрещенных зон гексагональной (1,55 эВ) и кубической (1,44 эВ) модификациям теллурида кадмия при $T = 300$ К [5]. Согласно [4] твердые растворы CdS_xTe_{1-x} с несколькими составами образуются в процессе формирования гетероперехода между слоями CdS и $pZn_xCd_{1-x}Te$, которые являются высокоомными компенсированными полупроводниками n -типа проводимости. Эти данные позволяют рассматривать $In(M_1)-nCdS-pZn_xCd_{1-x}Te-Mo(M_2)$ -структуру для упрощения как $p-i-n$ (точнее $p-n-n^+$)-структуру, где p -слоем является $pZn_xCd_{1-x}Te$, i -слой ТР CdS_xTe_{1-x} , а n^+ – сильно легированный слой CdS . Как известно, $p-i-n$ -структура с длинной высокоомной, сильно компенсированной базой $d/L \geq 10$, (где d – толщина базы, L – длина диффузии неосновных носителей дырок) работает как инжекционный фотодиод, в котором протекающие токи определяются биполярным дрейфом носителей заряда [6]. По-этому для изучения спектральных свойств структуры и физические процессы влияющих на них были измерены зависимости $I(I)$ при прямых “+V” и обратных “-V” напряжениях смещения см. рис. 3а и 3б соответственно. Вначале проанализируем зависимость $I(\lambda)$ при подаче различных напряжений смещения в обратном направлении тока. Напомним обратном

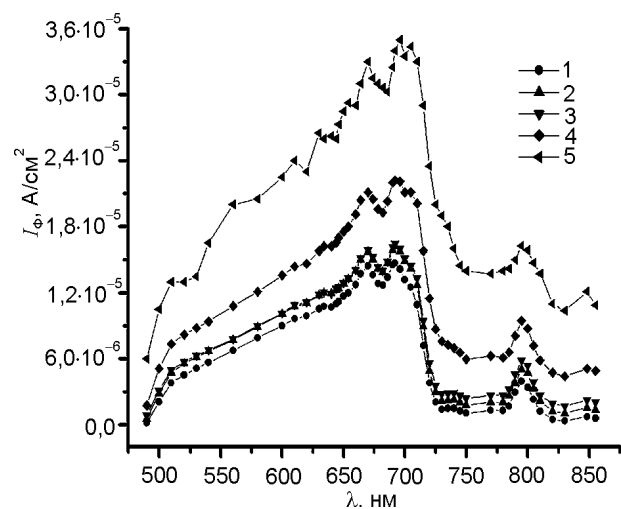


Рис. 3а. Спектральная зависимость фоточувствительности $In-nCdS-pZn_xCd_{1-x}Te-Mo$ -структуры при подаче различного напряжения смещения в обратном направлении тока. 1 – фототок в отсутствии напряжения смещения, 2 – $V = 0,5$ В, 3 – $V = 1$ В, 4 – $V = 3$ В, 5 – $V = 5$ В.

направлением ВАХ структуры является, когда на ТР $pZn_xCd_{1-x}Te$ подается “-” потенциал.

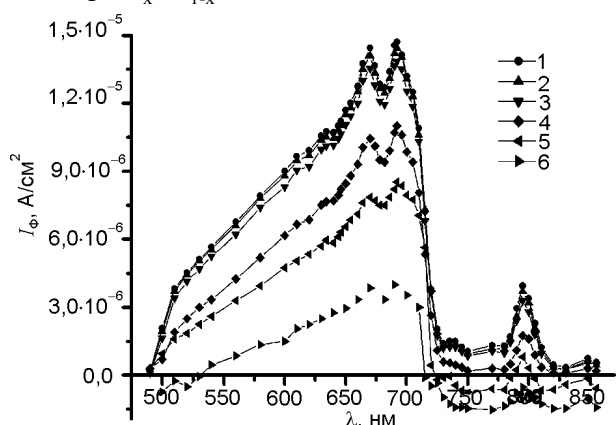


Рис. 36. Спектральная зависимость фоточувствительности In-nCdS-pZn_xCd_{1-x}Te-Mo-структуры при подаче различного напряжения смещения в прямом направлении тока. 1 – фототок в отсутствии напряжения смещения, 2 – $V = 0,05$ В, 3 – $V = 0,1$ В, 4 – $V = 0,2$ В, 5 – $V = 0,3$ В, 6 – $V = 0,4$ В.

Как видно из рис. 3 величина фототока возрастает с ростом напряжения смещения во всем диапазоне спектральной чувствительности структуры. Причем ток возрастает быстрее в коротковолновой и длинноволновой областях спектрального диапазона по сравнению со средневолновой. Например, $I_{\phi} = 2 \cdot 10^{-6}$ А/см² при $\lambda = 500$ нм в отсутствии напряжения смещения, а при подаче $-V = 5$ В его величина возрастает в 5 раз, тогда как в диапазоне спектра $\lambda = 600 - 700$ нм ток увеличивается только в 2,5 раза. Наибольшее возрастание фототока наблюдается в длинноволновой области спектрального диапазона. Так при $\lambda \approx 725$ нм и $V = 0$ В фототок $I_{\phi} \approx 2 \cdot 10^{-6}$ А/см², а при $-V = 5$ В его величина становится равной $2 \cdot 10^{-5}$ А/см², т.е. увеличивается почти в 10 раз. Такая тенденция в повышении фототока с ростом V наблюдается в диапазоне длин волн $\lambda = 725 - 850$ нм. Кроме этого следует отметить, что при подачи “- V ” длинноволновой край фоточувствительности структуры сдвигается в область более длинных волн (см. рис. 3а).

Полученные экспериментальные данные показывают, что усиление первичного фототока происходит при освещении структуры как собственным и так примесным светом. Отсюда следует, что в исследуемой структуре одновременно существуют два механизма усиления фототока – положительная обратная

связь (ПОС) [7, 8] и параметрическое усиление (ПУ) [6].

При механизме ПОС “собственное” освещение приводит к модуляции сопротивления базы, что и ведет к перераспределению потенциала между p - n -переходом и базой. В результате этого возникает дополнительная инжекция носителей из перехода.

Существование второго механизма (ПУ) не только повышает концентрацию носителей заряда в объеме компенсированного полупроводника (полуизолятора CdS_xTe_{1-x}), но и влияет на параметры, определяющие их распределения в базовой области (время жизни, биполярная дрейфовая подвижность, биполярный коэффициент диффузии, скорость рекомбинации и т.д.). Кроме этого известно, что эти параметры существенно зависят от природы примесных центров, захватывающих неравновесные носители, а также от скорости заполнения таких центров, которая определяется как инжекционными, так и фотоэлектрическими процессами, происходящими в объеме полупроводника. Эти физические параметры являются функциями как самих концентраций n и p , так и их производной dn/dp . Однако биполярная скорость дрейфа v_a (и, естественно, биполярная подвижность) занимает особое место благодаря зависимости $v_a \sim n - p(dn/dp)$, обуславливающей высокую фоточувствительность этого параметра от связи n и p и особенности модуляции заполнения примесных центров захвата [6, 9]. В работе [10] теоретически показано что, если модуляция заполнения примесных центров играет определяющую роль при различных уровнях инжекции, то биполярная скорость дрейфа вообще не зависит от концентрации примесных центров и она линейно возрастает с током. Таким образом оба механизма (ПОС и ПУ) ответственны за наблюдаемое усиление фототока при отрицательных напряжения смещения “- V ” на структуре.

Обнаруженное усиление первичного фототока при подаче “- V ” на структуру объясняется следующим образом. Оба гетероперехода $n^+(CdS_x)-n$ (ТР CdS_xTe_{1-x}) и n (ТР $CdS_xTe_{1-x})-p$ ($Zn_xCd_{1-x}Te$) включены в обратном направлении тока. При этом в такой $M_1(In)-n^+-n-p-M_2(Mo)$ -структуре происходит инжек-

ция дырок из металлического контакта M_1 – в базу структуры [10] (толщина слоя n $d = 50 \text{ \AA}$), а n^+n -переход фактически является слабо инжектирующим. В этом случае на поведение спектральной зависимости фототока оказывает определяющую роль инжекция неосновных носителей из n^+n -перехода в базу структуры. При повышенных напряжениях смещения токовая модуляция биполярной скорости дрейфа начинает оказывать существенное влияние на характер поведения зависимости $I(\lambda)$. Модуляция имеет место в том случае, если концентрация инжектированных неосновных носителей (дырок) монотонно спадает вглубь базы структуры [6].

Теперь рассмотрим поведение спектральной зависимости фототока при подаче на структуру смещения “+V” различной величины (рис. 3б). Из рис. 3б видно, что: а) с увеличением напряжения смещения величина фототока уменьшается во всем спектральном диапазоне; б) происходит инверсия знака фототока в коротковолновой и длинноволновой областях спектра. Такие эффекты обычно наблюдаются в диодах с длинной базой, когда дрейфующие и диффузионные потоки неравновесных носителей направлены на встречу друг другу [9]. В исследуемой структуре диффузионные потоки носители тока проистекают из области накопления дырок, расположенной около гетероперехода n^+n . Причем как показывает эксперимент, чем больше напряжения смещения, тем больше величина диффузионного тока. Этим обстоятельством объясняет возникновение инверсии знака фототока, особенно в длинноволновой области спектра. Отметим, что инверсия знака фототока позволяет точно определять длину волны излучения объекта [11].

Представляет интерес установить взаимосвязь поведение фототока и спектральной чувствительности (S_λ) структуры во всем исследуемом спектральном диапазоне. Для этого обратимся к рис. 4а и б. Из рис. 4а видно, что спектральная чувствительность исследуемой структуры в диапазоне длин 540–696 нм превышает спектральную чувствительность идеального фотоприемника при нулевом смещении ($V = 0 \text{ В}$). Однако в коротковолновой области спектра 490–540 нм и в его длинноволновой области 596–725 нм спектраль-

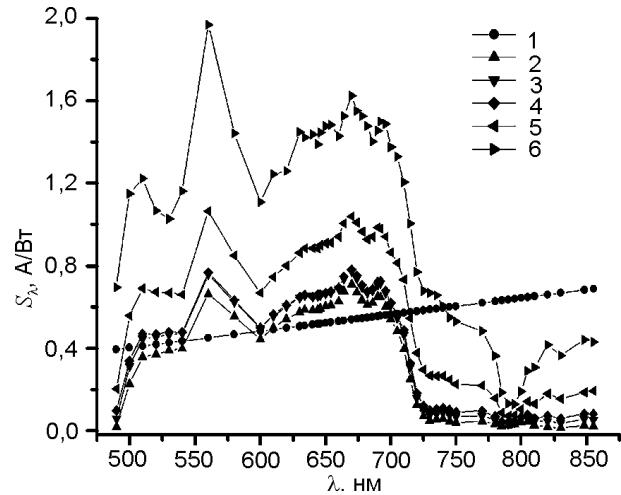


Рис. 4а. Спектральная зависимость фоточувствительности $In-nCdS-pZn_xCd_{1-x}Te-Mo$ -структуры при подаче обратного напряжения смещения. 1 – спектральная зависимость фоточувствительности идеального фотоприемника, 2 – $V = 0 \text{ В}$, 3 – $V = 0,5 \text{ В}$, 4 – $V = 1 \text{ В}$, 5 – $V = 3 \text{ В}$, 6 – $V = 5 \text{ В}$.

ральная чувствительность S_λ структуры меньше чем S_λ идеального фотоприемника. Параметр S_λ для идеального фотоприемника вычислялся по формуле $(q/hv)\lambda\eta_\lambda(1-R)$ [12], где η_λ – внутренний квантовый выход, R – коэффициент отражения. При расчете были взяты следующие величины: $\eta_\lambda = 1$, $R = 0$. Эксперимент показывает, что при повышении напряжения смещения происходит увеличение спектральной чувствительности во всем диапазоне спектральной чувствительности. Причем наиболее резкое увеличение S_λ наблюдается в коротковолновой области спектра, например при $\lambda = 490 \text{ нм}$ она возрастает в 38 раз при смещении $+V = 5 \text{ В}$, в длинноволновой области спектра для $\lambda = 725 \text{ нм}$ увеличивается в 10 раз при том же значении напряжения смещения. В то время при той же величине напряжения смещения в диапазоне длин волн $\lambda = 530 - 690 \text{ нм}$ параметр S_λ увеличивается только в 2,5–3 раза.

Таким образом, проведенный анализ данной спектральной зависимости S_λ , показывает, что исследованная структура обладает внутренним усилением первичного фототока в видимой области спектра и может быть использована для создания инжекционного фотоприемника эффективно работающего при комнатной температуре.

Теперь обратимся к поведению спектральной зависимости S_λ измеренной при прямом напряжении смещения “+V” (рис. 4б).

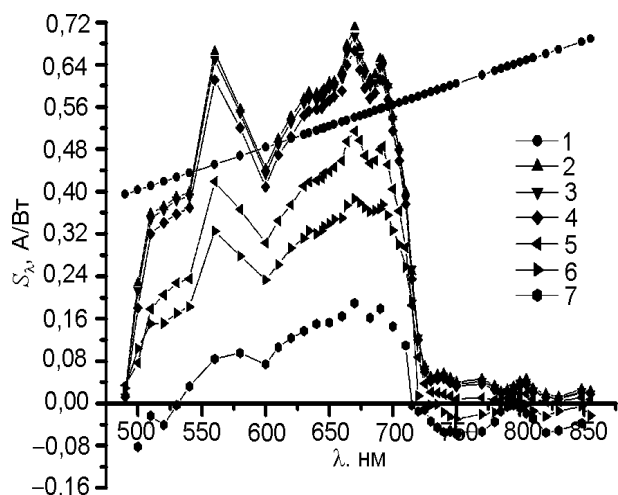


Рис. 46. Спектральная зависимость фоточувствительности $In-nCdS-pZn_xCd_{1-x}Te-Mo$ -структуры при подаче прямой напряженности смещения. 1 – спектральная зависимость фоточувствительности идеального фотоприемника, 2 – $V = 0$ В, 3 – $V = 0,05$ В, 4 – $V = 0,1$ В, 5 – $V = 0,2$ В, 6 – $V = 0,3$ В, 7 – $V = 0,4$ В.

Анализ данной зависимости показывает, что во всем спектральном диапазоне параметр S_λ уменьшается с ростом “+V”. В этом случае, как отмечалось выше, диффузионные и дрейфовые потоки неравновесных носителей направлены навстречу друг другу, что приводит к уменьшению токов в структуре, в том числе и фототока. Появление инверсии знака фоточувствительности в коротковолновой области спектра 490 – 530 нм вызвано ростом диффузионного тока при увеличении напряжения смещения “+V”. Возникновение отрицательных значений спектральной чувствительности в области 720 – 850 нм происходит из-за роста диффузионных токов при напряжениях $+V = 0,3 - 0,4$ В. Как показано в работе [11], инверсия знака фоточувствительности позволяет проводить корректное измерение длин волн излучения объекта. Таким образом, надо полагать, что фотоприемник, будучи созданный на основе исследованной структуры, может использоваться для измерения всего спектра излучения химических элементов, которыми легируют металлы и их сплавы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Созданная $In-n^+(CdS)-n(CdS_xTe_{1-x})-p(Zn_xCd_{1-x}Te)-Mo$ -структура имеет высокую фоточувствительность в широком спектральном диапазоне ($\lambda = 0,49 - 0,855$ мкм). Структура

эффективно работает при комнатной температуре в режимах: а) первый – режим подачи прямого напряжения смещения “+V” на Мо-контакте и б) второй – режим при “-V” на Мо-контакте.

При первом режиме структура ведет себя как фотоприемник с инверсией знака фототока, способного без помех эффективно регистрировать длины волн видимой области спектра.

При работе во втором режиме структура обладает свойствами внутреннего усиления первичного фототока и на её основе может быть создан инжекционный фотоприемник с высокой спектральной чувствительностью в видимой области спектра.

Важным достоинством разработанной структуры является то, что её спектральными свойствами можно управлять: а) применением компенсированных твердых растворов соединений A^2B^6 ; б) использованием пленок ТР этих соединений с различной шириной запрещенных зон и толщины; в) подачей на структуру прямых либо обратных напряжений смещения. С этой точки зрения структура представляет интерес по её применению для создания фотоприемников.

Такие фотоприемники могут эффективно использоваться в оптических системах, для регистрации слабых световых сигналов, в частности, в спектроанализаторах определения элементного состава металлов и их сплавов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зайдель А.Н. Основы спектрального анализа. – М.: Наука, 1965. – 322 с.
2. Пароль Н.В., Кайдалов С.А. Фоточувствительные приборы и их применение. – М.: Радио и связь, 1991. – 112 с.
3. Поликристаллические полупроводники/Под ред. Г. Харбеке. – М.: Мир, 1989. – 341 с.
4. Музаффарова С.А., Айтбаев Б.У., Мирсагатов Ш.А., Дуршимбетов К., Жанабергенов Ж. Исследование промежуточного слоя на гетерогранице $n^+-CdS/p-CdTe//ФТП$. – 2008. – Т. 42, Вып. 12. – С. 1409-1414.
5. Zanio K. Semiconductors and Semimetals. N 13. – N.Y.: Acad. Press, 1978. – 210 p.
6. Викулин И.М., Курмашев Ш.Д., Стафеев В.И. Инжекционные фотоприемники//ФТП. – 2008. – Т. 42, Вып. 1. – С. 113-127.

7. Викулин И.М., Стафеев В.И. Физика полупроводниковых приборов. – М.: Советское радио, 1980. – 296 с.
8. Стафеев В.И. Фотоприемники ИК диапазона на основе $Cd_xHg_{1-x}Te$, на примесных полупроводниках (Ge и Si) и УФ диапазона на основе соединений A_3V_5 35 лет работы в НИИ прикладной физики (1970-2005). – М.: ФГУП НПО “Орион”, 2008. – 103 с.
9. Карагеоргий-Алкалаев П., Лейдерман А. Фоточувствительность полупроводниковых структур с глубокими примесями/Под.ред. Саидов М.С. – Ташкент: издательство “Фан” Узбекской ССР, 1981. – 200 с.
10. Адирович Э.И., Карагеоргий-Алкалаев П.М., Лейдерман А.Ю. Токи двойной инжекции в полупроводниках. – М.: Сов. Радио, 1978. – 320 с.
11. Мирсагатов Ш.А., Айтбаев Б., Рубинов В.М. Фотоприемники с управляемым спектром фоточувствительности//ФТП. – 1996. – Т. 30, Вып. 3. – С. 550-557.
12. Амброзяк А. Конструкция и технология полупроводниковых фотоэлектрических приборов. – М.: Сов. Радио, 1970. – С. 167-170. (Ambroziak A. Konstrukcja i technologia przyrzadzow fotoelektrycznych. Warszawa, 1967).
4. Muzaffarova S.A., Ajtbaev B.U., Mirsagatov Sh.A., Durshimbetov K., Zhanabergenov Zh. Issledovanie promezhutochnogo sloya na geterogranice $n^+-CdS/p-CdTe$ //FTP. – 2008. – Т. 42, Vyp. 12. – С. 1409-1414.
5. Zanio K. Semiconductors and Semimetals. N 13. – N.Y.: Acad. Press, 1978. – 210 p.
6. Vikulin I.M., Kurmashev Sh.D., Stafeev V.I. Inzhekcionnye fotopriemniki//FTP. – 2008. – Т. 42, Vyp. 1. – С. 113-127.
7. Vikulin I.M., Stafeev V.I. Fizika poluprovodnikovyyh priborov. – М.: Sovetskoe radio, 1980. – 296 s.
8. Stafeev V.I. Fotopriemniki IK diapazona na osnove $Cd_xHg_{1-x}Te$, na primesnyh poluprovodnikah (Ge i Si) i UF diapazona na osnove soedinenij A_3V_5 35 let raboty v NII prikladnoj fiziki (1970-2005). – М.: FGUP NPO “Orion”, 2008. – 103 s.
9. Karageorgij-Alkalaev P.M., Lejderman A.Yu. Fotouchuvstvitel'nost' poluprovodnikovyyh struktur s glubokimi primesyami/Под.ред. Saidov M.S. – Tashkent: izdatel'stvo “Fan” Uzbekskoj SSR, 1981. – 200 s.
10. Adirovich E.I., Karageorgij-Alkalaev P.M., Lejderman A.Yu. Toki dvojnoj inzhekcii v poluprovodnikah. – М.: Sov. Radio, 1978. – 320 s.
11. Mirsagatov Sh.A., Ajtbaev B.U., Rubinov V.M. Fotopriemniki s upravlyaemym spektrom fotouchuvstvitel'nosti//FTP. – 1996. – Т. 30, Vyp. 3. – С. 550-557.
12. Ambrozyak A. Konstrukciya i tehnologiya poluprovodnikovyyh foto'elektricheskikh priborov. – М.: Sov. Padio, 1970. – С. 167-170. (Ambroziak A. Konstrukcja i technologia przyrzadzow fotoelektrycznych. Warszawa, 1967).

LITERATURA

1. Zajdel A.N. Osnovy spektralnogo analiza. – М.: Nauka, 1965. – 322 s.
2. Parol N.V., Kajdalov S.A. Fotouchuvstvitelnye pribory i ih primeneniye. – М.: Radio i svyaz, 1991. – 112 s.
3. Polikrystallicheskie poluprovodniki/Под red. G. Harbeke. – М.: Mir, 1989. – 341 s.

ВЛИЯНИЕ НЕЙТРОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА ПРОЦЕССЫ МОДУЛЯЦИИ БАЗОВОЙ ОБЛАСТИ КРЕМНИЕВОЙ $p^{+}nn^{+}$ -СТРУКТУРЫ

А.З. Рахматов

ОАО "Foton"

Поступила в редакцию 03.01.2013

Приведены результаты исследования влияния нейтронного облучения на характер зависимости емкости от запирающего напряжения кремниевой $p^{+}nn^{+}$ -структуры. Под воздействием нейтронного облучения дозой $3 \cdot 10^{15}$ н/см² обнаружено увеличение исходной толщины слоя объемного заряда $p^{+}n$ -перехода в два с половиной раза, что объясняется образованием i -слоя у границы с $p^{+}n$ -переходом. При этом достижение заданной напряженности электрического поля после облучения достигается при напряжениях в два раза больших, в результате уменьшается емкость структуры и время включения ограничительного диода.

Ключевые слова: ограничительный диод, нейтронное облучение, кремниевая $p^{+}nn^{+}$ -структура, емкость.

ВПЛИВ НЕЙТРОННОГО ОПРОМІНЕННЯ НА ПРОЦЕСИ МОДУЛЯЦІЇ БАЗОВОЇ ОБЛАСТІ КРЕМНІЄВОЇ $p^{+}nn^{+}$ -СТРУКТУРИ

А.З. Рахматов

Наведено результати дослідження впливу нейтронного опромінення на характер залежності ємності від запираючої напруги кремнієвої $p^{+}nn^{+}$ -структури. Під впливом нейтронного опромінення дозою $3 \cdot 10^{15}$ н/см² виявлене збільшення вихідної товщини шару об'ємного заряду $p^{+}n$ -переходу у два з половиною рази, що пояснюється утворенням i -шару в границі з $p^{+}n$ -переходом. При цьому досягнення заданої напруженості електричного поля після опромінення досягається при напругах у два рази більших, у результаті зменшується ємність структури та час включення обмежувального діода.

Ключові слова: обмежувальний діод, нейтронне опромінення, кремнієва $p^{+}nn^{+}$ -структура, ємність.

THE INFLUENCE OF NEUTRON IRRADIATION ON THE PROCESSES OF MODULATION IN BASE REGION OF SILICON $p^{+}nn^{+}$ -STRUCTURE

A.Z. Rakhmatov

The results of research of the influence of neutron irradiation on the dependence of the capacitance on the reverse voltage of silicon $p^{+}nn^{+}$ -structure are given. Under the influence of neutron irradiation dose of $3 \cdot 10^{15}$ n/cm² is found the expansion of initial thickness of the $p^{+}n$ -junction's space charge – two and a half times, which is explained with formation of i -layer near the border of $p^{+}n$ -junction. While achieving a given electric field strength after exposure achieved with twice higher voltages. As a result is reduced the capacitance of the structure and turn-on time of the transient voltage suppressor.

Keywords: transient voltage suppressor, neutron irradiation, a silicon $p^{+}nn^{+}$ -structure, capacitance.

В последнее время для улучшения параметров полупроводниковых приборов стали подвергать их радиационному воздействию. В фотоэлектрических приборах воздействие радиации приводит к уменьшению концентрации основных носителей заряда и к соответствующему расширению области объемного заряда, уменьшению емкости, что способствует увеличению фоточувствительности и полосы пропускания [1]. Если в ходе радиационного воздействия в базовой обла-

сти образуются акцепторные центры, то в такой структуре область объемного заряда может разделиться на области сильного и слабого полей [2]. Вместе с тем, при воздействии радиационным излучением характеризующие свойства p - n -перехода могут измениться от резкого до плавного [3], хотя технологически исходные профили могут быть различными. Так, ампульным способом диффузии создаются кремниевые низковольтные ограничители напряжения [4], а высоковольтные огра-

ничители напряжения – с помощью традиционного способа диффузии бора и фосфора дающего плавный переход или применением касетного способа диффузии обеспечивающего резкий профиль распределения примесей [5, 6]. Применительно к кремниевым ограничителям напряжения в работах [7, 8, 9] предложены пути идентификации пробойных напряжений и повышения быстродействия под воздействием радиационного излучения. Допустимые импульсные мощности и физические процессы, протекающие в ограничителях напряжения под воздействием мощных импульсов, приведены в работах [10, 11, 12].

В настоящей работе приводятся результаты исследования влияния нейтронного облучения на процессы модуляции базовой области кремниевого ограничительного диода производимого в ОАО “FOTON”.

Исследуемые ограничительные диоды с p^+nn^+ -структурой получены путем однократной диффузии примесей бора и фосфора на одну и другую поверхности кремния n -типа проводимости с удельным сопротивлением 2 Ом·см при толщине 200 мкм. В них сформированный p^+n -переход является плавным в отличие от диодов полученных пакетным способом диффузии [6]. Зависимости емкости от запирающего напряжения описываются закономерностью $1/C^3 \sim U_{обр}$ и претерпевают излом, связанный со сменой градиента распределения примесей фосфора. Можно сказать, что первый участок охватывает до 10 В, чему соответствует толщина обедненного слоя порядка 6 мкм, определенная из вольт-емкостной зависимости [13] $W_{p-n} = \epsilon \epsilon_0 S/C(U)$, и далее следует второй участок, рис. 1.

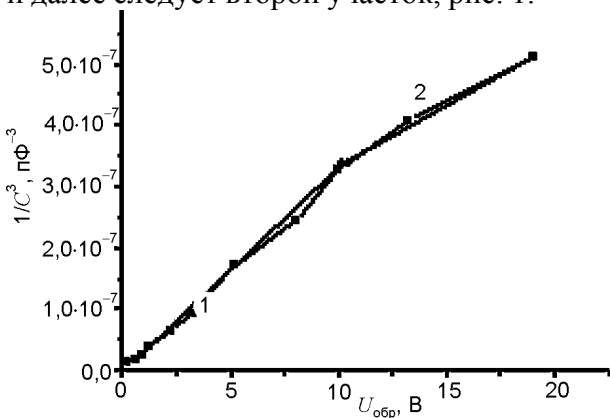


Рис. 1. Зависимость емкости от запирающего напряжения ограничительного диода.

По мере увеличения запирающего напряжения свыше 10 В толщина слоя объемного заряда стремится к насыщению, то есть его рост замедляется, рис. 2, кривая 1. После воздействия нейтронным облучением дозой $3 \cdot 10^{15}$ н/см² исходная толщина слоя объемного заряда p^+n -перехода увеличивается с 2 мкм до 7 мкм и далее наблюдается характерное изменение, рис. 2, кривая 2. Такое поведение области объемного заряда от запирающего напряжения можно объяснить соответствующим изменением градиента распределения примесей у границы p^+n -перехода и увеличением удельного сопротивления базовой области после облучения.

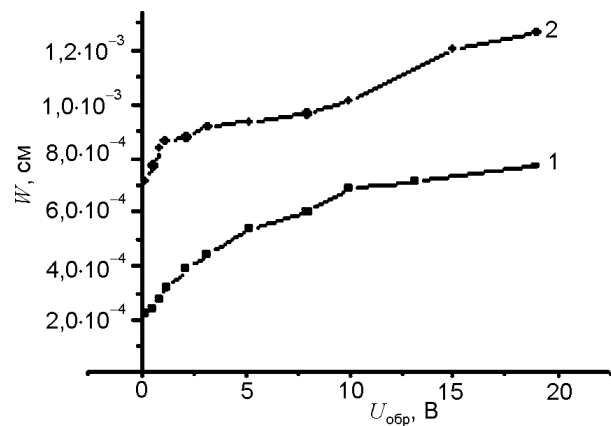


Рис. 2. Зависимости толщины слоя объемного заряда от запирающего напряжения для однокристалльного ограничителя напряжения до – 1 и после облучения – 2.

Из характера зависимости толщины области обеднения после воздействия нейтронного облучения следует, что базовая область разбивается на два участка. Вначале имеется компенсированный участок, далее концентрация носителей увеличивается близко к линейному, а затем следует незначительная компенсация носителей сменяющийся в малой степени нарастающей концентрацией носителей.

Согласно данным значениям, зависимости толщины слоя объемного заряда от запирающего напряжения до облучения, принимая толщину p^+ -области равной 40 мкм, а n^+ -области 50 мкм и с вычетом исходной толщины области объемного заряда 2 мкм получим толщину квазинейтральной области порядка 108 мкм. После радиационного облучения происходит добавка к области объемного заряда дополнительной области толщиной

5 мкм с собственной концентрацией носителей, за которым следует высокоомная область толщиной 1.5 мкм и участок с нарастающей концентрацией носителей порядка 9 мкм. В результате толщина квазинейтральной n -области уменьшается до 92.5 мкм. Построенные на основе этих данных качественные зонные диаграммы приведены на рис. 3.

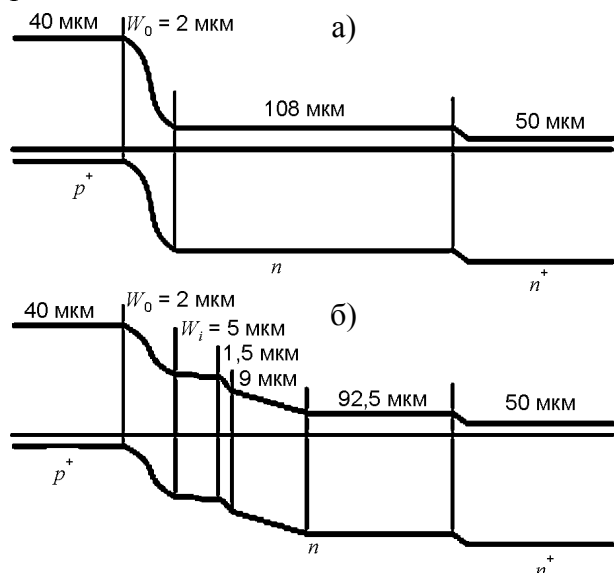


Рис. 3. Качественные зонные диаграммы p^+nn^+ -структуры до (а) и (б) после облучения.

Как видно из зонной диаграммы p^+nn^+ -структуры до облучения нейтронами исходная толщина области объемного заряда от запирающего напряжения увеличивается по одному закону за счет охвата квазинейтральной области слоем объемного заряда, рис. 3а. В дальнейшем по мере достижения критического поля наступает режим пробоя, и перестает расширяться слой объемного заряда. При этом за счет диффузионного распределения носителей толщина обедненного слоя увеличится до 6.8 мкм, а в дальнейшем будет увеличиваться до достижения критической величины.

После облучения нейтронами созданная у границы p^+n -перехода i -область оказывается охваченным объемным зарядом при низких напряжениях и в дальнейшем замедляется рост толщины слоя объемного заряда с последующим расширением объемного заряда в направлении более равномерной области, рис. 3б.

После облучения нейтронами вместе с увеличением толщины области объемного

заряда напряженность электрического поля уменьшается, рис. 4. Заданная напряженность электрического поля ($1 \cdot 10^4$ В/см) после облучения достигается при в два раза больших напряжениях (10 В вместо 5 В), аналогично для увеличенной напряженности электрического поля $1.5 \cdot 10^4$ В/см имеем 20 В и 10 В соответственно и существенное уменьшение емкости, приводящее к снижению времени включения ограничительного диода.

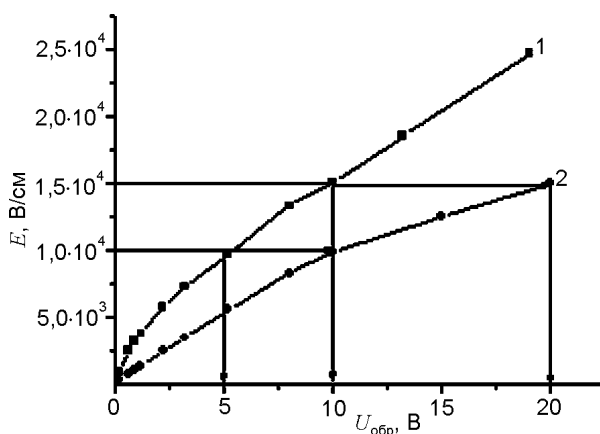


Рис. 4. Зависимости напряженности электрического поля p - n -перехода от запирающего напряжения до – 1 и после облучения – 2.

Таким образом, базовая область (110 мкм) ограничительного диода после нейтронного воздействия разбивается на две части, с градиентным (17.5 мкм) и равномерным распределением примесей (92.5 мкм). При этом у границы p^+n -перехода создается i -область, приводящая к уменьшению емкости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Алиев Р.Ю., Аскеров К.А. Влияние ионизирующих излучений на основные параметры фотодиодов на основе селенида индия//Прикладная физика. – 1999. – № 3. – С. 28.
2. Козловский В.В., Емцев В.В., Емцев К.В., Строкан Н.Б. и др. Влияние электронного облучения на скорость удаления носителей в кремнии и карбиде кремния модификации 4Н //ФТП. – 2008. – Т. 42, Вып. 2. – С. 243-248.
3. Саакян В.А. Действие различных видов облучения полупроводниковых приборов//Известия НАН Армении, Физика. – 2008. – Т. 43, № 5. – С. 348-354.
4. Рахматов А.З., Скорняков С., Каримов А.В., Ёдгорова Д.М., Абдулхаев О., Бузруков У. Физико-технологические аспекты создания низковольтных ограничителей напряжения на основе кремния//Технология и конструирова-

- ние в электронной аппаратуре (Одесса). – 2010. – № 5-6. – С. 30-35.
5. Рахматов А.З. Разработка физико-технических основ получения кремниевых ограничителей напряжения. – Автореф. дис. на соискание ученой степени к.т.н. – Ташкент, 2008.
 6. Способ изготовления кремниевых ограничителей напряжения/Муратов А., Рахматов А., Меркулов А.А., Исмоилов И.Р. – Патент РУз № 5328. Бюл. № 3 от 30.09.1994.
 7. Рахматов А.З., Петров Д.А., Каримов А.В., Ёдгорова Д.М., Абдулхаев О.А. Исследование влияния нейтронного облучения на напряжение пробоя кремниевых ограничителей напряжения//Радиоэлектроника. Киев. – 2012. – № 7. – С. 1-4.
 8. Рахматов А.З., Каримов А.В., Ёдгорова Д.М., Абдулхаев О.А. Исследование влияния нейтронного облучения на характеристические параметры кремниевых ограничителей напряжения//Компоненты и технологии. – 2012. – № 5. – С. 52-54.
 9. Рахматов А.З., Каримов А.В. Анализ переходных процессов в радиационно-облученных кремниевых $p^{+}nn^{+}$ -структурах//ФИП. – 2012. – Т. 10. № 4. – С. 308-312.
 10. Каримов А.В., Ёдгорова Д.М., Рахматов А.З., Скормяков С.Л., Петров Д.А., Абдулхаев О.А. Исследование импульсных характеристик ограничителей напряжения//Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2012. – № 3. – С. 26-31.
 11. Рахматов А.З., Абдулхаев О., Каримов А., Ёдгорова Д.М. Особенности работы ограничителя напряжения в импульсном режиме//ФТП. – 2013. – Т. 47, Вып. 3. – С. 364-368.
 12. Рахматов А.З., Каримов А.В., Ёдгорова Д.М., Абдулхаев О.А. Скормяков С.П. Приборные характеристики силовых диодов на основе кремниевых $p^{+}n^{+}$, $p^{+}n-n^{+}$ и $p^{+}p-n-n^{+}$ -структур//Компоненты и технологии. – 2012. – № 4. – С. 38-41.
 13. Sze S.M., Kwok K.Ng. Physics of Semiconductor Devices. 3rd ed. Hoboken.- New Jersey: Wiley-Interscience, 2007. – 94 p.
- LITERATURA**
1. Aliev R.Yu., Askerov K.A. Vliyanie ioniziruyuschih izluchenij na osnovnye parametry fotodiodov na osnove selenida indiya//Prikladnaya fizika. – 1999. – № 3. – С. 28.
 2. Kozlovskij V.V., Emcev V.V., Emcev K.V., Stokan N.B. i dr. Vliyanie ‘elektronnogo oblucheniya na skorost’ udaleniya nositelej v kremnii i karbide kremniya modifikacii 4N//FTP. – 2008. – Т. 42, Вып. 2. – С. 243-248.
 3. Saakyan V.A. Dejstvie razlichnyh vidov oblucheniya poluprovodnikovyyh priborov//Izvestiya NAN Armenii, Fizika. – 2008. – Т. 43, № 5. – С. 348-354.
 4. Rahmatov A.Z., Skorniyakov S.L., Karimov A.V., Edgorova D.M., Abdulhaev O., Buzrukov U.M. Fiziko-tehnologicheskie aspekty sozdaniya nizkovolnyh ogranichitelej napryazheniya na osnove kremniya//Tehnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature (Odessa). – 2010. – № 5-6. – С. 30-35.
 5. Rahmatov A.Z. Razrabotka fiziko-tehnicheskikh osnov polucheniya kremnievyyh ogranichitelej napryazheniya. – Avtoref. dis. na soiskanie uchenoy stepeni k.t.n. – Tashkent, 2008.
 6. Sposob izgotovleniya kremnievyyh ogranichitelej napryazheniya/Muratov A.F., Rahmatov A.Z., Merkulov A.A., Ismoilov I.R. – Patent RUz № 5328. Byul. № 3 ot 30.09.1994.
 7. Rahmatov A.Z., Petrov D.A., Karimov A.V., Edgorova D.M., Abdulhaev O.A. Issledovanie vliyaniya nejtronnogo oblucheniya na napryazhenie proboya kremnievyyh ogranichitelej napryazheniya//Radio elektronika, Kiev. – 2012. – № 7. – С. 1-4.
 8. Rahmatov A.Z., Karimov A.V., Edgorova D.M., Abdulhaev O.A. Issledovanie vliyaniya nejtronnogo oblucheniya na harakteristicheskie parametry kremnievyyh ogranichitelej napryazheniya //Komponenty i tehnologii. – 2012. – № 5. – С. 52-54.
 9. Rahmatov A.Z., Karimov A.V. Analiz perehodnyh processov v radiacionno-obluchennyh kremnievyyh $p^{+}nn^{+}$ -strukturah//FIP. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308-312.
 10. Karimov A.V., Edgorova D.M., Rahmatov A.Z., Skorniyakov S.L. Petrov D.A., Abdulhaev O.A. Issledovanie impulsnyh harakteristik ogranichitelej napryazheniya//Tehnologiya i konstruirovaniye v elektronnoy apparature. – 2012. – № 3. – С. 26-31.
 11. Rahmatov A.Z., Abdulhaev O.A., Karimov A.V., Edgorova D.M. Osobennosti raboty ogranichitelya napryazheniya v impulsnom rezhime//FTP. – 2013. – Т. 47, Вып. 3. – С. 364-368.
 12. Rahmatov A.Z., Karimov A.V., Edgorova D.M., Abdulhaev O.A. Skorniyakov S.P. Pribornye harakteristiki silovyh diodov na osnove kremnievyyh $p^{+}n^{+}$, $p^{+}n-n^{+}$ i $p^{+}r-n-n^{+}$ -struktur//Komponenty i tehnologii. – 2012. – № 4. – С. 38-41.
 13. Sze S.M., Kwok K.Ng. Physics of Semiconductor Devices. 3rd ed. Hoboken.- New Jersey: Wiley-Interscience, 2007. – 94 p.

Пам'яті Володимира Тарасовича Толока



(25.12.1926 – 11.12.2012)

11 грудня 2012 пішов із життя член-кореспондент НАН України, доктор фізико-математичних наук, Заслужений діяч науки і техніки України, Почесний доктор Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, Почесний професор Національного наукового центру "ХФТИ" Володимир Тарасович Толок.

В.Т. Толок народився 25 грудня 1926 року в м. Умані Черкаської області в сім'ї військово-службовця. У листопаді 1943 року, залишивши 10 клас середньої школи, добровольцем пішов на військову службу. Службу проходив у 13-му Червонопрапорному Гвардійському Констанцькому авіаційному полку 2-ї мінно-торпедної дивізії ВПС ЧФ. Брав участь у бойових діях у районі Чорного моря. Після лікування у військово-морському госпіталі Чорноморського флоту в Сімферополі, куди він потрапив в результаті аварії літака, демобілізувався через хворобу. Склавши іспити за 10-й клас екстерном, в 1946 році вступив на фізико-математичний факультет Дніпропетровського держуніверситету. На четвертому курсі в числі групи студентів був переведений на ядерне відділення фізмату Харківського державного університету. Після закінчення університету в 1951 році був направлений на роботу в Харківський фізико-технічний інститут.

Наукову діяльність В.Т. Толок розпочав у лабораторії прискорювальної техніки. Першою роботою молодого фахівця було налагодження лінійного прискорювача протонів енергією 5 МеВ. Незабаром йому була доручена перша самостійна робота, пов'язана зі спорудженням і дослідженням можливостей лінійного прискорювача електронів енергією 5 МеВ, замовленого конструкторським бюро під керівництвом Ю.Б. Харитона. Особливістю нового прискорювача було отримання у короткому імпульсі (2×10^{-7} сек) струму електронів, що у десять разів перевищувало відомі на той час значення. Використовуючи досвід, накопичений при роботі з протонними прискорювачами, з цим завданням молодий вчений успішно впорався – було отримано струм електронів, який у 100 разів перевищував заданий. У 1957 році за матеріалами цієї роботи В.Т. Толок захистив кандидатську дисертацію під керівництвом академіка К.Д. Синельникова.

У тому ж році В.Т. Толок був змушений залишити так успішно почату роботу з прискорювальною технікою. Причиною тому стала категорична заборона медиків на роботу з будь-якими видами іонізуючих випромінювань після опромінення і тривалого лікування протягом 1956-57 років у Московському інституті біофізики. У результаті, починаючи з 1958 року за рекомендацією К.Д. Синельникова Володимир Тарасович починає займатися новою тоді галуззю фізики – фізикою плазми і керованих термоядерних реакцій. Роботи в цьому напрямку в інституті лише починалися, і В.Т. Толок включається в дослідження взаємодії постійних і змінних полів з плазмою і газами, займається розробкою методів нагрівання плазми, бере участь у створенні джерел високоенергетичних потоків плазми, вивчає взаємодію їх з маг-

нітними полями і між собою, в розробці методик і апаратури для безконтактної діагностики густої плазми, у впровадженні систем автоматизованої обробки результатів вимірювань.

У 1960 році в творчій біографії Володимира Тарасовича починається новий, можливо найголовніший, період. За поданням академіка К.Д. Синельникова і за прямим завданням академіка І.В. Курчатова йому доручається керівництво новою науковою програмою ХФТІ, пов'язаною з розробкою основ керованого термоядерного реактора. І.В. Курчатова запропонував створити реактор на базі пастки із замкнутою магнітною системою стелараторного типу. Закладені параметри стелараторів “Україна” і сьогодні вражають увагу – діаметр перетину тороїдальної камери 1 метр, напруженість магнітного поля до 70 кГс. Починаючи з 1966 року керівництво всією стелараторною програмою ХФТІ було покладено на В.Т. Толока, як на одного з учнів академіка К.Д. Синельникова і представника харківської школи фізиків-плазмістів. У результаті багаторічної діяльності в інституті була створена єдина в Україні і одна з найбільших у Європі потужна експериментальна база для досліджень у галузі керованого термоядерного синтезу. Була споруджена серія стелараторів, починаючи з “Сіріуса”, “Урагана-1”, потім “Ураган-2” і багато пізніше “Ураган-2М”. Етапною подією у розвитку плазмового відділення ХФТІ стало спорудження у 1970 році вперше у світі стелараторів-торсастронів “Сатурн” з принципово новою магнітною системою, запропонованою співробітником інституту В.Ф. Алексінім. Пізніше був побудований на той час найбільший і оригінальний торсастрон “Ураган-3” (1982 р.) і його модифікація “Ураган-3М”, магнітна система якого розміщувалася у вакуумній камері. Сьогодні в Японії працює побудований за цією схемою найбільший у світі стеларатор-торсастрон LHD, на якому отримані результати, що поставили його в один ряд з найбільшими токамаками.

Створення установок типу “Ураган” вимагало застосування нових інженерних рішень і розробки сучасних технологій. На початку 70-х років за ініціативою В.Т. Толока були розпочаті дослідження в області нерівноважної плазмохімії високих енергій. Поштовхом до таких досліджень послужив результат, «випадково» помічений співробітниками інституту при розробці високовакуумних титанових насосів. У результаті в ХФТІ було створено нову вакуумно-плазмову технологію нанесення покриттів методом конденсації з іонним бомбардуванням, яка дала можливість у декілька разів підвищити зносостійкість різального інструменту, збільшити надійність і довговічність вузлів тертя механізмів машин. Ця нова технологія набула поширення за кордоном. У 1982 році була продана перша в історії ХФТІ і Мінсередмашу СРСР ліцензія на цю технологію американській фірмі Multy Arcs, яка має філії в 47 країнах світу.

У Харківському державному університеті В.Т. Толок почав працювати наприкінці 1966 року, коли він очолював створену академіком К.Д. Синельниковим кафедру фізики плазми (завідував кафедрою до початку 1971 року). З тієї пори зв'язок з кафедрою і факультетом він підтримував постійно. У 1988 році В.Т. Толок за підтримки ректорату організував в університеті спеціалізовану вакуумно-плазмову лабораторію з розробки засобів одержання нових перспективних матеріалів у вигляді покриттів багатофункціонального призначення.

З 1999 року Володимир Тарасович працював головним науковим співробітником Наукового фізико-технологічного центру Міністерства освіти і науки України та Національної академії наук України, де очолював наукову школу з фізики плазми та вакуумно-плазмової техніки і технологій.

В останні роки Володимир Тарасович багато уваги приділяв популяризації досягнень науки і техніки, публікуючи у різних виданнях статті з історії фізики. Апофеозом цієї діяльності стала книга “Фізика і Харків”, що вийшла друком у 2009 році. Володимир Тарасович опікувався виданням наукового журналу “Фізична інженерія поверхні”, виконуючи обов'язки першого заступника головного редактора.

В.Т. Толок був нагороджений орденами Жовтневої Революції, Вітчизняної війни II ст., “Знак Пошани”, “За мужність” III ст. і численними медалями. 2 листопада 2012 Володимир Тарасовичу Толоку були вручені медаль і диплом Почесного доктора ХНУ імені В. Н. Каразіна.

Пам'ять про Володимира Тарасовича Толока назавжди збережеться в серцях його учнів і друзів, всіх тих, хто працював з ним і мав щастя спілкуватися з ним.

Редакційна колегія

Пам'яті Іллі Івановича Залюбовського



(15.06.1929 – 21.02.2013)

21 лютого 2013 року пішов із життя видатний вчений, член-кореспондент НАН України, Заслужений діяч науки і техніки України, двічі лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, повний кавалер ордена “За заслуги”, кавалер двох орденів Трудового Червоного Прапора, перший проректор з наукової роботи Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, Почесний громадянин міста Харкова, доктор фізико-математичних наук, професор Ілля Іванович Залюбовський.

Ілля Іванович Залюбовський народився 15 червня 1929 р. у Полтавській області. Понад 60 років він був нерозривно пов'язаний із Харківським національним університетом імені В.Н. Каразіна, із них 46 років керував університетською наукою. В університеті Ілля Іванович пройшов почесний шлях від студента ядерного відділення фізико-математичного факультету до першого проректора з наукової роботи. Розпочавши у 1952 р. наукову діяльність, І.І. Залюбовський швидко став одним із представників плеяди видатних вчених, які прославили університет і Харків на весь світ. У 1966 р. захистив докторську дисертацію, з 1967 р. – професор. В 1968 р. брав участь у наукових дослідженнях та читав лекції в Манчестерській (раніше Резерфордівській) лабораторії в Англії. З 1965 р. очолює кафедру експериментальної ядерної фізики, а з 1967 р. – проректор з наукової роботи університету.

Під керівництвом Іллі Івановича у Харківському національному університеті імені В.Н. Каразіна створено потужну експериментальну базу для розв'язання фундаментальних задач ядерної фізики, радіаційної фізики твердого тіла, радіаційного матеріалознавства, біофізики та медичної фізики, радіаційних випробувань і технологій, а також мікроаналізу речовини.

І.І. Залюбовському належить значна заслуга в організації та розвитку фізико-технічного факультету Харківського державного університету, першим деканом якого він був.

Багато зусиль І.І. Залюбовський докладав удосконаленню організації наукових досліджень у співробітництві з установами НАН та Національного космічного агентства України, провідними науковими ядерно-фізичними центрами інших країн. Він був членом комітету з Державних премій України, повноважним представником уряду України в Об'єднаному інституті ядерних досліджень та віце-президентом Українського фізичного товариства, головою Ради проректорів з наукової роботи Міністерства освіти і науки України, головою секції за науковим напрямом “Ядерна фізика, радіофізика та астрономія” Науково-технічної ради МОН України, головою спеціалізованої ради із захисту докторських і кандидатських дисертацій, головним редактором багатьох наукових видань. Зокрема Ілля Іванович опікувався виданням наукового журналу “Фізична інженерія поверхні” головним редактором якого від був з початку заснування журналу.

І.І. Залюбовський заснував власну наукову школу, виховав сотні висококваліфікованих спеціалістів. Серед його учнів – 8 докторів та близько 40 кандидатів наук. Автор понад 400 наукових робіт, у тому числі 5 монографій, підручника “Ядерна фізика”, четверте видання якого у 1993 р. було удостоєно Державної премії України, єдиного в нашій державі навчального посібника «Ядерна спектроскопія» для студентів університетів.

Університетська спільнота зазнала непоправної втрати. І.І. Залюбовський здійснив неоціненний вклад у становлення Каразінського університету, дав путівку в життя багатьом поколінням молодих вчених, до останнього подиху опікувався сьогоденням і майбуттям університету, міста, країни.

Вчений-легенда, вірець відданого служіння науці, справжня Людина... Іллю Івановича будуть пам'ятати як видатного громадського діяча і освітянина, блискучого педагога, вченого, чиє ім'я золотими літерами вкарбоване у літопис світової науки.

Світла пам'ять про нього назавжди залишиться у серцях учнів, колег, послідовників.

Редакційна колегія

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

В предоставляемой работе четко и последовательно излагаются оригинальные, не публиковавшиеся ранее результаты, полученные автором (авторами). Рукопись не должна находиться на рассмотрении к публикации в другом издательстве.

1. Распечатанная рукопись, с подписями всех авторов, предоставляется в 1 экз. на одном из следующих языков: украинский, русский, английский. 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 (авторов); 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 (авторов), аннотации и ключевые слова подаются на трех языках: английском (для всех авторов), русском (для граждан СНГ) и украинском (для граждан Украины). Объем аннотации не превышает 100 слов.

5. Текст рукописи желательно структурировать разделами: **ВВЕДЕНИЕ**, кратко формулирующее предысторию 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-ти страниц, оригинальной статьи – 20 страниц, краткого сообщения – 5-ти страниц.

7. Все физические величины следует представлять в единицах системы СИ.

8. Требования к оформлению рукописи. Параметры страницы: **формат** – А4 (210×297 мм). **Поля:** справа – 10 мм, остальные – 20 мм. **Шрифт:** Times New Roman, междустрочный интервал – полуторный. **Название статьи** – прописными, кегль 14. Авторы, аннотация, текст рукописи, формулы, список литературы, подписи к рисункам и таблицам – кегль 12.

9. Электронная версия рукописи представляется в формате Microsoft Office Word (версии – не выше MS Word 2003). Для записи формул следует использовать встроенный редактор Micro-

soft Equation с параметрами: основной математический символ – 12 пт, индекс – 6 пт. Формат переменных в тексте и формулах должен быть идентичным (желательно курсивом, греческие символы – прямые).

10. Электронный вариант иллюстраций представляется в отдельных файлах в одном из следующих форматов: tif, cdr (CorelDraw 11) черно-белые или 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 адрес, телефон, факс, e-mail, указывают с кем из авторов предпочтительнее вести переписку.

Рукописи направляются по адресу:

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6, г. Харьков, 61022, а/я 4499, Украина,

E-mail: journal_pse@ukr.net

Приложение

1. Бизюков А.А., Луценко Е.И., Середа Н.Д., Фареник В.И., Юнаков Н.Н. Влияние электростатической неустойчивости на разрядные характеристики плазменного ускорителя с анодным слоем//УФЖ.– 1985.– Т.30, № 7. – С. 1030-1032.
2. 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.
3. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization//Review of Scientific Instruments. – 1994. – Vol. 65, № 4. – P. 1451-1453.
4. Источник ионов: А.с. 1144548 СССР, МКИ 6 H01J 25/34C./А.В. Зыков, Ю.А. Качанов, В.И. Фареник, Н.Н. Юнаков (СССР). – № 3663766/25; Заявлено 16.11.83; Опубл. 20.06.95, Бюл. № 17. – 6 с. ил.
5. Егоренков В.Д., Лисовский В.А., Красников О.Б., Фареник В.И. Влияние растущих поли-мерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах//Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. – Ивано-Франковск. – 1993. – С. 154.
6. Вербицкий В.Г. Ионные нанотехнологии в электронике.– К.: «МП Леся», 2002. – 376 с.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ

У поданій роботі чітко й 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. однією з 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 рукопису: індекс за універсальною десятиковою класифікацією (УДК); назва статті; ініціали й прізвище автора (авторів); повні поштові адреси установ, у яких виконана робота; анотація та ключові слова; текст; перелік посилань; ілюстрації; підписи до рисунків і таблиць.

4. Назва статті, ініціали та прізвище автора (авторів), анотація та ключові слова подається українською (для громадян України), російською (для громадян СНД) і англійською (для всіх авторів) мовами. Обсяг анотації не перевищує 100 слів.

5. Текст рукопису бажано структурувати розділами: ВСТУП, де коротко формулюються 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 – А4 (210×297 мм). Поля: праворуч – 10 мм, інші – 20 мм. Шрифт: Times New Roman, міжрядковий інтервал – полуторний. Назва статті – прописними, кегль 14. Автори, анотація, текст рукопису, формули, перелік посилань, підписи до рисунків і таблиць – кегль 12.

9. Електронна версія рукопису подається у форматі Microsoft Office Word (версії – не вище MS Word 2003). Для запису формул бажано застосувати вбудований редактор формул Microsoft Equation з параметрами: основний математичний символ – 12 пт; індекс – 6 пт. Формат змінних у

тексті й формулах мають бути ідентичними (бажано курсивом, грецькі символи – прямі).

10. Електронний варіант ілюстрацій подається в окремих файлах одним із форматів: tif, cdr (CorelDraw 11) черно-білі або з градацією сірого, пронумеровані та поійменовані прізвищем першого автора.

11. Ілюстрації до рукопису (рисунки, фото, таблиці), що якоїсь причини не можуть бути надані в електронному вигляді, мають бути акуратно виконані на білому папері або подані у вигляді якісних фотографій. Їхні розміри не повинні перевищувати формат А4. На зворотному боці кожної ілюстрації вказується її порядковий номер, підпис до рисунку і прізвище першого автора.

12. Перелік посилань подається мовою оригіналу, складається в порядку посилання в тексті й відповідно до вимог ВАК України на бібліографічний опис (див. додаток).

13. Автори повідомляють про себе такі відомості: прізвище, ім'я, по батькові, службова й домашня адреси, телефон, факс, E-mail, указують автора з ким зручніше вести переписку.

Рукописи надсилаються на адресу:

Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України, м. Свободи, 6, м. Харків, 61022, а/с 4499, Україна

E-mail: journal_pse@ukr.net

Додаток

1. Бизюков А.А., Луценко Е.И., Серeda Н.Д., Фареник В.И., Юнаков Н.Н. Влияние электростатической неустойчивости на разрядные характеристики плазменного ускорителя с анодным слоем//УФЖ. – 1985. – Т. 30, № 7. – С. 1030-1032.
2. 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.
3. Zykov A.V., Dudin S.V., Farenik V.I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization//Review of Scientific Instruments. – 1994. – Vol. 65, № 4. – P. 1451-1453.
4. Источник ионов: А.с. 1144548 СССР, МКИ 6 Н01J 25/34С./А.В. Зыков, Ю.А. Качанов, В.И. Фареник, Н.Н. Юнаков (СССР). – № 3663766/25; Заявлено 16.11.83; Опубл. 20.06.95, Бюл. № 17. – 6 с. ил.
5. 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. – С. 154.
6. Вербицкий В.Г. Ионные нанотехнологии в электронике.– К.: «МП Леся», 2002. – 376 с.

INFORMATION FOR AUTHORS

The paper should clearly represent original, unpublished earlier results obtained by the author (authors). The manuscript must not be considered elsewhere for publication.

Only for the citizens of Ukraine the article should have a direction from the institution, where the work was made, and sanction to its open publication.

The journal publishes reviews, original articles and brief reports. The length of the review article should not in general exceed 60000 words, original article – 15000 words and brief report – 5000 words.

The paper is signed by all the authors. The authors inform about: surname, name, patronymic, office and home addresses, tel./fax, E-mail and indicate the corresponding author.

The manuscript is represented in two hard copies in one of three languages: Ukrainian, Russian or English. It is desirable to prepare the manuscript in English and its electronic version on diskette or to send it by E-mail.

The paper copies should be prepared with sequential line spacing and wide margins, on numbered sheets. The format of page is A4 (210×297 mm). The font is Times New Roman.

Structure of the paper. Classification codes (UDS or PACS). Article title. Authors. Affiliations. Abstract and keywords. Main text. Acknowledgements. Appendices. References. Figures. Figure captions. Tables.

Abstract. Abstract and keywords 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.pse.scpt.org.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 for printing mathematical equations and formulae. The electronic form of the illustrations is represented in graphics files: tif, cdr (CorelDraw 11) – black-white, for the microphotographs – with a grey gradation named by the surname of the author on a diskette or via E-mail. 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, box 4499, 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, № 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. – P. 217.
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
Фізична інженерія поверхні
Том 11, № 1, 2013

Українською, російською та англійською мовами

Комп'ютерне верстання Беляєва Т.М., Бурштинська Л.В., Дудіна Н.Г.
Макет обкладинки Дончик І.М.

Підписано до друку 01.04.2013 р. Формат 60×84/8. Папір офсетний. Друк ризографічний.
Ум. друк. арк. 12.3. Обл-вид. арк. 10,6. Тираж 100 пр. Ціна договірна.

61022, м. Харків, майдан Свободи, 6.
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Інститут високих технологій

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна
61077, Харків, майдан Свободи, 4.
Видавництво
Тел. 705-24-32
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13.01.09



У виданстві Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна у 2013 році вийшло навчальне посібник «Функціональні матеріали і пристрої» (граф Міністерства освіти і науки України, № 1/11-3434 від 18.02.13). Авторі посібника: М. О. Адрієв, В. М. Березюк, С. В. Лабанюк, Н. О. Чачура, П. В. Турбіа.

У навчальному посібнику викладені методи виготовлення і властивості функціональних матеріалів і пристроїв. Окремі розділи присвячені дослідженню властивостей матеріалів. Кожен розділ починається зфренезується періодичними матеріальними жовтими та бібліографічними джерел. Посібник призначений для викладання спеціального курсу, який читається на кафедрі матеріалів реакторобудування та фізики технічної фізики технічного факультету Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна.

Функціональні матеріали і пристрої : навчальний посібник / [М. О. Адрієв, В. М. Березюк, С. В. Лабанюк та ін.]. - Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. - 202 с.