



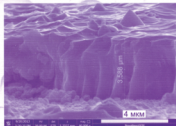
Физическая инженерия поверхности

Vol. 11, No. 4

Фізична інженерія поверхні

Том 11, № 4

Physical surface engineering



2013

ISSN 1999-8074

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ 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, № 4, жовтень – грудень 2013

ХАРКІВ 2013

Редакційна колегія

Азаренков М.О. (головний редактор), Фаренік В.І. (перший заступник головного редактора), Береснев В.М. (заступник головного редактора), Турбін П.В. (заступник головного редактора), Беляєва Т.М. (відповідальний секретар), Агеєв Л.О., Андреев А.О., Бакай О.С., Бізюков О.А., Брагіна Л.Л., Воеводін В.М., Войцєня В.С., Гордієнко Ю.Є., Дзюбенко М.І., Довбня А.М., Єгорєнков В.Д., Єрмолаєв О.М., Клепиков В.Ф., Ковтун Г.П., Кондратенко А.М., Костюк Г.І., Лавриненко С.Д., Литвиненко В.В., Литовченко С.В., Милославський В.К., Неклюдов І.М., Погребняк О.Д., Пугачев А.Т., Соболев О.В., Хороших В.М., Целуйко О.Ф.

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

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

Редакционная коллегия

Азаренков Н.А. (главный редактор), Фареник В.И. (первый заместитель главного редактора), Береснев В.М. (заместитель главного редактора), Турбин П.В. (заместитель главного редактора), Беяева Т.Н. (ответственный секретарь), Агеєв Л.А., Андреев А.А., Бакай А.С., Бизюков А.А., Брагина Л.Л., Воеводин В.Н., Войцєня В.С., Гордиенко Ю.Е., Дзюбенко М.И., Довбня А.Н., Егорєнков В.Д., Ермолаєв А.М., Клепиков В.Ф., Ковтун Г.П., Кондратенко А.Н., Костюк Г.И., Лавриненко С.Д., Литвиненко В.В., Литовченко С.В., Милославский В.К., Неклюдов И.М., Погребняк А.Д., Пугачев А.Т., Соболев О.В., Хороших В.М., Целуйко А.Ф.

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

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

Editorial Board

Azarenkov M.O. (Editor-in-Chief), Farenik V.I. (Vice Editor-in-Chief), Beresnev V.M. (Associate Editor-in-Chief), Turbin P.V. (Associate Editor-in-Chief), Bieliaieva T.M. (Executive secretary), Ageiev L.O., Andreiev A.O., Bakai O.S., Biziukov O.A., Bragina L.L., Voievodin V.M., Voitsenia V.S., Gordiienko Yu.Ye., Dziubenko M.I., Dovbnia A.M., Yegorenkov V.D., Yermolaiev O.M., Khoroshikh V.M., Klepikov V.F., Kovtun G.P., Kondratenko A.M., Kostyuk G.I., Lavrinenko S.D., Lytvynenko V.V., Lytovchenko S.V., Miloslavsky V.K., Nekliudov I.M., Pogrebnyak O.D., Pugachev A.T., Sobol O.V., Tseluiko O.F.

Address: SCPT MES & NAS Ukraine, 6 Svobody Sq., Kharkiv, 61022, box 4499, Ukraine

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

Затверджено до друку рішенням

Вченої ради Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, (протокол № 9 від 28 жовтня 2013 р.),
Вченої ради Наукового фізико-технологічного центру, (протокол № 8 від 24 жовтня 2013 р.)

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє 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>Решетняк Е.Н.</i> Особенности использования рентгеновского флуоресцентного анализа для определения состава вакуумно-дуговых покрытий нитридов	318
<i>Мінтянський І.В., Савицький П.І., Ковалюк З.Д.</i> Домішкова зона в опромінену електронами <i>n</i> -InSe	326
<i>Грицына В.И., Дудник С.Ф., Кошевой К.И., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е.</i> Влияние состава газовой фазы при синтезе наноструктурных алмазных покрытий на их удельное сопротивление ...	338
<i>Дукаров С.В., Петрушенко С.И., Сухов В.Н., Чурилов И.Г.</i> Переохлаждение при кристаллизации висмута в многослойных плёнках Cu-Bi-Cu и C-Bi-C	345
<i>Крышталь А.П., Богатыренко С.И., Сухов Р.В., Миненков А.А.</i> О диффузионном перемешивании в слоистой пленочной системе Ag-Pd ..	351
<i>Бахтінов А.П., Водоп'янов В.М., Ковалюк З.Д., Кудринський З.Р., Нетяга В.В., Вишняк В.В., Карбівський В.Л., Литвин О.С.</i> Властивості гібридних структур, вирощених на основі нанокompозиту (Ni-C) на ван-дер-ваальсовій поверхні (0001) GaSe	355
<i>Мечник В.А.</i> Вплив домішок CrB ₂ , TiB ₂ і WC на структуроутворення в системі алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn: отримання, властивості, застосування ...	378
<i>Литовченко С.В., Береснев В.М., Чижикала В.А., Кунда А.Г.</i> Получение и физико-механические свойства оксидно-силицидных покрытий на молибдене	393
<i>Lisovenko M.A., Belovol K.O., Kyrychenko O.V., Shablya V.T., Kassi J., Gritsenko B.P., Burkovska V.V.</i> Ion implantation, ion-beam mixing during simultaneous ion implantation and metal deposition	406
<i>Белоус В.А., Лунёв В.М., Носов Г.И., Куприн А.С., Толмачёва Г.Н., Колодий И.В.</i> Исследование процессов формирования TiSiN покрытий путём распыления мишеней из Ti и Si ионами, генерируемыми источником газовой плазмы	412
<i>Торяник И.Н., Береснев В.М., Немченко У.С., Колесников Д.А., Турбин П.В., Гранкин С.С., Береснева Е.В., Ганенко В.В.</i> Многоэлементные покрытия (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, полученные вакуумно-дуговым осаждением	420
<i>Chernyshov N.N., Slipchenko N.I., Tsymbal A.M., Umyarov K.T., Lukianenko V.L.</i> The photogalvanic effect within spin resonance in quantizing magnetic field	427
<i>Шовкопляс О.А., Соболев О.В.</i> Закономерности формирования напряженно-деформированного состояния в ионно-плазменных конденсатах системы TiC-WC	431
<i>Правила оформлення рукописей</i>	439
<i>Правила оформлення рукописів</i>	440
<i>Information for authors</i>	441

ОСОБЕННОСТИ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ РЕНТГЕНОВСКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛИЗА ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ СОСТАВА ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЙ НИТРИДОВ

Е.Н. Решетняк

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

Поступила в редакцию 11.10.2013

Рассмотрены особенности применения метода рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) для исследования химического состава тонких покрытий многокомпонентных нитридов. Показано, что расчет концентрации методом фундаментальных параметров для толстых покрытий (~10 мкм) достаточно точно позволяет оценивать соотношение металлических компонентов. Использование такого расчета при анализе тонких слоев в ряде случаев приводит к существенным ошибкам. Предложен способ введения поправки весовой концентрации на толщину покрытия, позволяющий повысить точность определения состава. Представлены результаты экспериментов по определению элементного состава тонких покрытий (Ti, Al)N методом РФА на спектрометре “Спрут-ВМ”.

Ключевые слова: рентгенофлуоресцентный анализ, характеристическое излучение, коэффициент поглощения, вакуумно-дуговые покрытия, элементный состав.

ОСОБЛИВОСТІ ВИКОРИСТАННЯ РЕНТГЕНІВСЬКОГО ФЛУОРЕСЦЕНТНОГО АНАЛІЗУ ДЛЯ ВИЗНАЧЕННЯ СКЛАДУ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ НІТРИДІВ

О.М. Решетняк

Розглянуто особливості застосування методу рентгенофлуоресцентного аналізу (РФА) для дослідження хімічного складу тонких покриттів багатоконпонентних нітридів. Показано, що розрахунок концентрації методом фундаментальних параметрів для товстих покриттів (10 мкм) досить точно дозволяє оцінювати співвідношення металевих компонентів. Використання такого розрахунку при аналізі тонких шарів у ряді випадків призводить до суттєвих помилок. Запропоновано спосіб введення поправки вагової концентрації на товщину покриття, яка дозволяє підвищити точність визначення складу. Представлені результати експериментів по визначенню елементного складу покриттів (Ti, Al) N методом РФА на спектрометрі “Спрут-ВМ”.

Ключові слова: рентгенофлуоресцентний аналіз, характеристичне випромінювання, коефіцієнт поглинання, вакуумно-дугові покриття, елементний склад.

FEATURES OF USING THE X-RAY FLUORESCENCE ANALYSIS FOR DETERMINE THE COMPOSITION OF VACUUM-ARC NITRIDE COATINGS

E.N. Reshetnyak

Features of the application of X-ray fluorescence (XRF) method to the study the chemical composition of thin multi-component nitride coatings are discussed. It was shown that the calculation of the concentration for thick coatings (~10 μm) using the fundamental parameter method allows to estimate the ratio of metal components accurately. Using such a calculation for the analysis of thin layers in some cases leads to significant errors. Method of correcting the mass concentration on the thickness of the coating has been proposed to improve the accuracy of determining the composition. Results of experiments to determine the elemental composition of thin coatings (Ti, Al)N by XRF spectrometer “Sprut-VM” are given.

Keywords: X-ray fluorescence analysis, characteristic radiation, absorption coefficient, vacuum-arc coating, elemental composition.

ВВЕДЕНИЕ

Рентгеноспектральные методы определения химического состава веществ и материалов занимают заметное место среди других мето-

дов современной аналитической химии. Метод рентгеновского флуоресцентного анализа (РФА) – неразрушающий, экспресный и позволяет определять много элементов од-

новременно. В современных вакуумных приборах диапазон анализируемых элементов – от бора до урана. До недавнего времени главными областями применения РФА являлись производственный контроль в черной и цветной металлургии, силикатная промышленность, геология, медицина, экология [1 – 3]. Совершенствование методик и рентгено-спектральной аппаратуры позволяет постоянно расширять области его применения. Значительный интерес представляет использование РФА для определения состава многокомпонентных наноструктурных покрытий, которые активно изучаются в настоящее время. Повышенный интерес к покрытиям сложного элементного состава, обусловлен их уникальными свойствами. Так, например, вакуумно-дуговые многокомпонентные покрытия на основе нитридов при определенном соотношении компонентов обладают повышенной твердостью, термической стабильностью, высокой стойкостью к окислению и износу, что делает их важным материалом для защиты и упрочнения поверхности [4, 5].

Современный уровень развития рентгено-флуоресцентной аппаратуры позволяет определять интенсивность спектральных линий с очень высокой точностью, при этом погрешность измерения интенсивности при приемлемой длительности измерения обычно $\leq 1\%$. Тем не менее, значительно труднее перенести это качество измерений интенсивности на определение концентрации, особенно если анализ ведется расчетным способом в отсутствие стандартных образцов многокомпонентных систем. На результаты рентгеноспектрального анализа оказывают влияние равномерность распределения химических элементов по объему пробы и состояние ее поверхности. В этом смысле достаточно однородные вакуумно-дуговые покрытия, полученные на поверхности гладких подложек, являются весьма удобным объектом исследований.

При использовании рентгенофлуоресцентного анализа для определения химического состава многокомпонентных материалов существуют трудности, обусловленные сложной зависимостью интенсивности излучения от концентрации исследуемого компонента.

Вследствие одновременного присутствия в материале образца нескольких элементов происходят различные процессы: поглощение первичного и флуоресцентного излучения, вторичное возбуждение. В результате нарушается пропорциональность между содержанием определяемого элемента и интенсивностью его флуоресцентного излучения (“эффект матрицы”). Степень влияния этих процессов на конечный результат анализа зависит от положения элементов в периодической системе. Эти проблемы хорошо решаются при помощи современного программного обеспечения спектрометров. Итеративный алгоритм расчета концентрации методом фундаментальных параметров дает хорошие результаты при исследовании массивных проб. Однако применение такого расчета при анализе тонких пленок в ряде случаев приводит к существенным ошибкам [2, 6].

В данной работе проанализированы особенности использования метода РФА для определения элементного состава тонких покрытий и экспериментально изучено влияние толщины вакуумно-дуговых покрытий (Ti, Al)N на результаты анализа.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объектов исследования в работе были использованы покрытия системы (Ti, Al)N, осажденные из фильтрованной вакуумно-дуговой плазмы с использованием одного (сплав Ti + 36 вес.%Al) или двух (Ti и Al) катодов [4]. Покрытия толщиной от 0,1 до 10 мкм были получены на полированных подложках из молибдена, стали 12X18H9 и монокристаллического кремния при давлении азота в вакуумной камере 0,1 – 0,2 Па при “плавающем” – (10 – 20) В потенциале смещения на подложке. Толщина покрытий регулировалась путем изменения времени осаждения и определялась с помощью интерференционного микроскопа (МИИ-4).

Элементный состав образцов определялся методом рентгеновского флуоресцентного анализа на вакуумном сканирующем рентгеновском спектрометре СПРУТ-ВМ (производство АО Укррентген) с модернизированной рентгенооптической схемой Брэгга-Соллера [7] способном анализировать элементы

от С(ат.№6) до U(ат.№92). Источником первичного излучения служила рентгеновская трубка БС-21 с анодом прострельного типа из серебра. В качестве кристаллов-анализаторов использовали: монокристалл графита (002) (диапазон длин волн 0,04 – 0,36 нм); многослойное рентгеновское зеркало Мо-В₄С с периодом 2,95 нм (диапазон длин волн 0,4 – 1,3 нм); многослойное рентгеновское зеркало Ni-C с периодом 4,65 нм (диапазон длин волн 1,4 – 5,5 нм). Угол падения первичного излучения на образец составлял 48 град. Проточно-пропорциональный детектор был оснащен входным полимерным окном толщиной 0,65 мкм фирмы Moxtek (США).

Определение концентрации элементов, выявленных в пленке, производилось расчетным способом по интенсивности характеристических K_{α} линий в приближении однородного образца с использованием однокомпонентных эталонов. При расчетах состава из рассмотрения исключались линии подложки, присутствующие на спектральных кривых тонких пленок.

РЕНТГЕНОФЛУОРЕСЦЕНТНЫЙ АНАЛИЗ ТОНКИХ ПОКРЫТИЙ

При РФА различают первичное рентгеновское излучение анода, проникающее в образец, и эмитируемое образцом исходящее из него вторичное (флуоресцентное) излучение. Флуоресцентное излучение эмитируется всем объемом образца, облучаемым первичным излучением, если в нем содержатся способные к возбуждению атомы. Однако в отличие от первичного излучения, более длинноволновое флуоресцентное излучение из-за эффектов поглощения и рассеяния не в состоянии выйти из глубоко лежащих слоев образца через верхние слои. Поэтому только часть облучаемого объема дает вклад в интенсивность флуоресцентного излучения.

В так называемых “толстых” образцах, для которых глубина выхода излучения меньше толщины образца, только часть объема дает вклад в наблюдаемую интенсивность флуоресценции. В этом случае результат анализа не зависит от толщины образца. Если критическая толщина не достигнута и образец яв-

ляется “тонким”, то интенсивность флуоресценции падает с уменьшением толщины образца [3]. В результате суммарная концентрация элементов, составляющих многокомпонентную пробу, рассчитанная из системы уравнений фундаментальных параметров, не достигает 100%, что легко устраняется при помощи нормировки, предусмотренной в программном обеспечении. Если поглощение характеристического излучения разных элементов, входящих в пленку, отличается мало, то нормированный результат, полученный для тонкой пленки, практически не отличается от результата определения состава для массивного образца. Хуже, если образец является тонким для одних элементов и не является тонким для других. Содержание последних может быть завышено в несколько раз. Кроме того, характеристическое излучение подложки может вызывать дополнительную флуоресценцию более легких элементов в пленке, а линии подложки на спектрах флуоресценции могут частично накладываться на линии элементов пленки, изменяя их интенсивность. Все эти факторы приводят к искажениям результата анализа в тонких пленках.

Необходимость учета толщины пленок различных систем на результаты РФА можно оценить при помощи количественного критерия “тонкого” слоя, для которого толщина излучателя настолько мала, что можно пренебречь поглощением в нем первичного и вторичного излучений. Интенсивность излучения от “тонкого слоя” (при неизменном содержании определяемого элемента в пробе и ее плотности) прямо пропорциональна толщине слоя. Именно в этом случае метод РФА используют для определения толщин пленок и покрытий, однако, при определении состава этих покрытий могут наблюдаться существенные искажения результатов РФА [6, 8]. В качестве количественного критерия тонкого слоя в монохроматическом 10% приближении можно использовать следующее соотношение [3]:

$$t \leq \frac{0,2}{\rho(\mu_{\lambda} / \sin \varphi + \mu_i / \sin \psi)}, \quad (1)$$

где: ρ – плотность материала пленки; μ_{λ} – массовый коэффициент поглощения первичного

излучения; μ_i – массовый коэффициент поглощения аналитической линии; φ – угол падения первичного излучения; ψ – угол выхода излучения.

Углы φ и ψ определяются исходя из конструктивных особенностей спектрометра. При заданном составе многокомпонентной пленки коэффициент поглощения аналитической линии можно рассчитать, используя справочные данные для чистых элементов [1, 9] по закону аддитивности:

$$\mu_i = \sum_j C_j \mu_{ij},$$

где: μ_{ij} – массовый коэффициент поглощения излучения i -го элемента в j -м элементе; C_j – концентрация элемента j в образце.

Результаты расчета по (1) для спектрометра СПРУТ-ВМ критической толщины, ниже которой нитридные покрытия разных систем являются “тонким слоем” для флуоресцентного K_α излучения определяемых элементов приведены в табл. 1. Были рассмотрены 3 системы на основе широко используемого нитрида TiN с добавками Al, Cr и Zr. Выбранные системы не только интересны с точки зрения практического использования в качестве защитных покрытий, но и характеризуются большим различием атомных номеров элементов, а значит, и длин волн флуоресцентного излучения.

Таблица 1

Толщина, ниже которой нитридное покрытие является “тонким слоем” для флуоресцентного K_α излучения определяемых элементов

Элемент	Атомный №	Длина волны K_α излучения, нм	Толщина “тонкого слоя”, мкм
Покрытие $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$			
Ti	22	0,275	3,0
Al	13	0,834	0,2
N	7	3,145	0,06
Покрытие $Ti_{0,5}Cr_{0,5}N$			
Ti	22	0,275	2,6
Cr	24	0,229	1,2
N	7	3,145	0,04
Покрытие $Ti_{0,5}Zr_{0,5}N$			
Ti	22	0,275	0,6
Zr	40	0,079	3,6
N	7	3,145	0,02

Первое, на что следует обратить внимание при анализе данных, приведенных в таблице, это крайне низкая толщина слоя для длинноволнового излучения азота – сотые доли мкм. В тоже время глубина проникновения первичного излучения серебряного анода в образец достигает 100 мкм. Таким образом, рентгенофлуоресцентный анализ легких элементов сопряжен с большими трудностями из-за малого выхода флуоресценции и сильного поглощения “мягкого” излучения этих элементов в как основном материале пробы, так и в слоях окислов на ее поверхности. Кроме того, полимерные пленки, используемые для входного окна детектора спектрометра, имеют высокое содержание углерода, поэтому поглощение окном излучения азота лежащего вплотную к краю поглощения очень велико. Пленка толщиной 1 мкм имеет пропускание K_α излучения азота всего около 10%. По этой причине измеренные на спектрометре СПРУТ-ВМ интенсивности линий азота в пленках нитридов относительно слабы – не превосходят 20 имп/с. Все это делает определение содержания азота в пленках весьма сложной задачей, которая не будет рассмотрена в рамках данной работы. В тоже время азот, присутствующий в пенках нитридов металлов, слабо поглощает излучение более тяжелых элементов. Оценка массовых коэффициентов ослабления для рассмотренных систем нитридов ($Ti_{0,5}Al_{0,5}N$, $Ti_{0,5}Cr_{0,5}N$ и $Ti_{0,5}Zr_{0,5}N$) свидетельствует, что вклад азота в ослабление характеристических линий металлов сильно растёт с ростом длины волны излучения, однако даже для Al не превосходит 15 %. Таким образом, наличие азота в пленках не должно приводить к существенным изменениям интенсивности линий остальных элементов. Это может позволить достаточно точно оценивать соотношение металлических компонентов в нитридных пленках без учета азота, что является очень важной задачей при получении покрытий с заданными свойствами и будет предметом дальнейшего обсуждения в работе.

Из данных табл. 1 видно, что для системы $Ti_{0,5}Cr_{0,5}N$ толщина “тонкого слоя” для Ti и Cr отличается всего в два раза, благодаря близости длин волн излучения этих элементов. По-

этому, для этой системы не следует ожидать больших ошибок РФА, связанных с толщиной покрытия. Для системы $Ti_{0,5}Zr_{0,5}N$ отличие толщин “тонкого слоя” для Ti и Zr существенно выше – в шесть раз. Из-за этого, при анализе покрытий Ti-Zr-N толщиной меньше 4 мкм будут получаться завышенные значения концентрации для Ti. Максимальное отличие получено для системы Ti-Al-N, для которой будет завышаться концентрация Al.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПОНЕНТОВ В ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ ПОКРЫТИЯХ (Ti, Al)N

Расчет по (1) для пленки состава $Ti_{0,5}Al_{0,5}N$ показал, что слои, которые считаются тонкими для характеристического K_{α} излучения Ti и Al существенно отличаются. Если для Ti толщина тонкой пленки составляет величину порядка нескольких микрон, то для Al эта величина не превышает десятых долей микрона. Таким образом, корректное определение состава пленок системы Ti-Al-N толщиной несколько микрон требует предварительных экспериментальных исследований, позволяющих учесть влияние толщины пленок на результаты анализа и устранить влияние подложки. Следует отметить, что аналогичные рассуждения справедливы и для пленок системы Ti-Si-N.

Для экспериментального изучения влияния толщины пленок на результаты РФА были исследованы пленки (Ti, Al)N толщиной от 0,1 до 10 мкм. Пленки осаждались одновременно на трех видах подложек: молибдене, стали 12X18H9 и кремнии. При исследовании пленок толщиной меньше 0,5 мкм было установлено, что полученные значения весовой концентрации алюминия (C_{Al}) для покрытий на молибдене оказываются существенно выше, чем на кремнии. Это обусловлено завышенной интенсивностью линии Al- K_{α} из-за ее наложения на достаточно интенсивный малоугловой хвост линии второго порядка отражения L-серии молибдена. Для пленок на стальных подложках, оказались завышенными значения концентрации Ti. Было установлено, что влияние подложки на результаты анализа незначительно, если толщина пленок

превосходит 0,5 мкм. В качестве иллюстрации в табл. 2 приведены результаты измерений для пленок (Ti, Al)N толщиной 1 мкм. В табл. 2 приведена рассчитанная на спектрометре весовая концентрация алюминия (без учета азота). Относительная погрешность определения концентрации Al, обусловленная различием подложек в данном случае не превосходит 2%.

Таблица 2

Результаты рентгенофлуоресцентного анализа пленок (Ti, Al)N толщиной 1 мкм на разных подложках.

Подложка	Интенсивность Ti- K_{α} , имп/с	Интенсивность Al- K_{α} , имп/с	C_{Al} , вес %
Mo	25556	9989	59,0
Si	28594	10081	58,5
12X18H9	30630	10740	57,9

Покрытия сложного состава можно получать как с использованием нескольких однокомпонентных катодов, так и с помощью одного многокомпонентного [4]. Состав катода достаточно точно задается при его изготовлении. В этом случае катод является хорошим тестовым объектом (эталоном) для проведения РФА покрытий. Однако не следует забывать, что в ряде случаев результаты количественного анализа состава катода методом РФА могут немного отличаться от действительных. Это может быть обусловлено неоднородностью распределения элементов по поверхности и сечению катода, а также, значительной шероховатостью его поверхности. Съёмки катодов разного состава показали, что при отсутствии легких элементов (ат.№ > 20) метод РФА демонстрирует очень хорошие результаты. Для катодов, содержащих такие легкие элементы, как Al и Si концентрация последних иногда оказывается заниженной. Обнаружено, что для катодов, полученных методом порошковой металлургии, характерна сильная неоднородность состава по глубине катода. Катоды, полученные методами традиционной металлургии, оказались более однородными, но и для них относительная погрешность в определении концентрации Al может достигать 20%. Несмотря на это, интенсивности характеристических линий элементов катода могут слу-

жить репером для анализа влияния толщины покрытий на результаты РФА. В данной работе для изготовления покрытий был выбран катод из сплава Ti + 36 вес.%Al для которого результаты РФА хорошо совпали с заявленными производителем. При осаждении покрытий на подложку не подавался принудительный потенциал смещения, чтобы избежать селективного распыления поверхности осаждаемого покрытия.

В ходе исследования серии пленок, изготовленных с использованием сплавного катода Ti + 36 вес.%Al, установлено, что в диапазоне толщин от 1 до 5 мкм интенсивность характеристической линии Al-K α на спектрах рентгеновской флуоресценции практически не зависит от толщины пленки и близка к значению, полученному для катода (рис. 1а). Интенсивность линии Ti-K α в этом диапазоне растет почти линейно. В результате в пленках толщиной около 1 мкм концентрация Al оказывается завышенной в 1,5 – 1,7 раза (рис. 1б). Таким образом, относительная погрешность определения концентрации может достигать 70%. При толщинах пленок свыше 5 мкм интенсивность линии Ti-K α растет с толщиной очень слабо, выходя на насыщение и приближаясь к значению, полученному для катода. В результате, найденная концентрация практически не меняется и хорошо совпадает со значением, указанным для катода. Этот факт еще раз демонстрирует, что наличие азота в покрытии, практически, не сказывается на результате, анализа остальных компонентов.

Таким образом, экспериментально установлено, что для системы Ti-Al-N значение 5 – 6 мкм – это критическая толщина, до которой покрытие является “тонким слоем” для РФА. Это значение почти в два раза выше, чем рассчитанное по формуле 1 (см. табл. 1). Анализируя данные для других систем можно видеть, что независимо от состава, покрытия толщиной около 10 мкм можно рассматривать, как массивные образцы.

Наиболее простым способом устранения погрешности определения концентрации является введение поправочного коэффициента k , который является функцией толщины. Уточненное значение концентрации C^* полу-

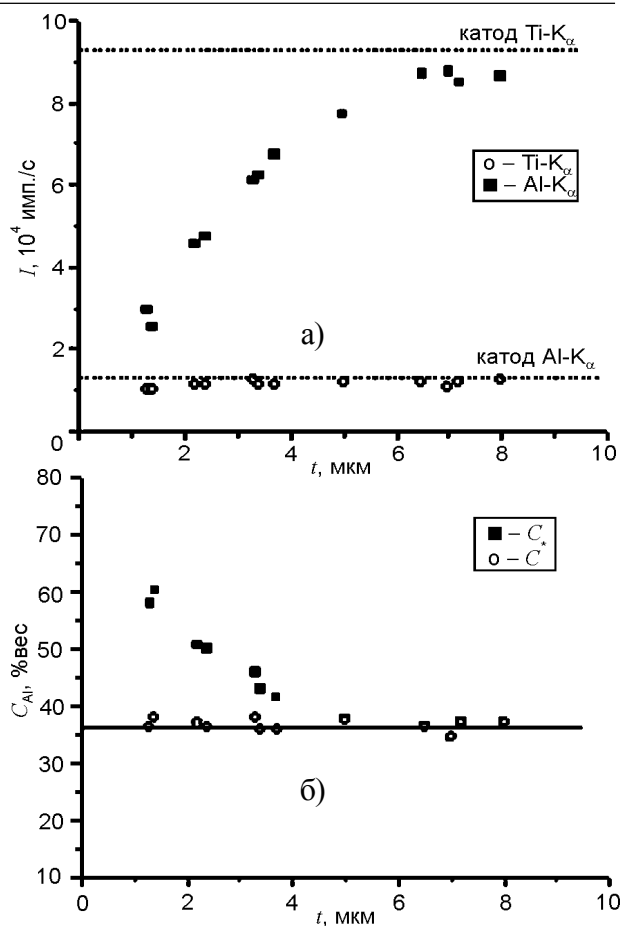


Рис. 1. Влияние толщины покрытий (Ti,Al)N, изготовленных с использованием катода Ti + 36 вес.%Al, на результаты рентгено-флуоресцентного анализа: а) – интенсивность характеристических линий Ti-K α и Al-K α ; б) – весовая концентрация Al, рассчитанная на спектрометре (C) и уточненная с помощью поправки (C^*).

чают умножением полученного на спектрометре значения C на этот коэффициент: $C^* = kC$. Для пленок системы Ti-Al-N толщиной $t \leq 5$ мкм линейная аппроксимация зависимости $C(t)$ позволила получить простое выражение: $k = 0,1t + 0,5$ (где толщина t выражена в мкм). Для более толстых пленок коррекция результатов не требуется (рис. 1б).

Измерения образцов покрытий разного состава, полученных с использованием одного или двух источников плазмы показали, что в случае использования поправки относительная погрешность определения весовой концентрации Al в Ti для пленок системы Ti-Al-N не превышает 10%.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Метод РФА является эффективным способом определения соотношения металлических компонентов в многокомпонентных покры-

тиях нитридов. Модернизированная рентгенооптическая схема и современное программное обеспечение вакуумного сканирующего спектрометра СПРУТ-ВМ, которое позволяет исключать из рассмотрения спектральные линии подложки, дает хорошие результаты при расчете концентрации методом фундаментальных параметров для достаточно толстых покрытий (~10 мкм). Однако применение такого расчета при анализе “тонких слоев” в ряде случаев приводит к существенным ошибкам. Для того чтобы повысить точность определения состава тонких покрытий, необходимо выполнить несколько этапов работы:

– проанализировать длины волн K_{α} -излучения определяемых элементов, и в случае существенного отличия длин волн определить критическую толщину “тонкого слоя” для каждого из них;

– изготовить не менее трех калибровочных образцов с толщиной меньше, равной и больше критической;

– методом РФА определить состав образцов разной толщины, проанализировать влияние толщины на результаты анализа и ввести поправочный коэффициент.

– при исследовании пленок толщиной меньше 0,5 мкм следует учитывать влияние материала подложки на результаты анализа.

Автор выражает признательность сотрудникам Института физики твердого тела материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ Васильеву В.В., Аксену Д.С. и Заднепровскому Ю.А. за изготовление образцов покрытий, исследованных в работе.

ЛИТЕРАТУРА

1. Рентгенофлуоресцентный анализ. Применение в заводских лабораториях/Под. ред. Эрхардта Х. – М.: Metallurgiya, 1985. – 256 с.
2. Афонин В.П., Комьяк Н.И., Николаев В.П., Плотников, Р.И. Рентгенофлуоресцентный анализ. – Новосибирск: Наука, 1991. – 173 с.
3. Лосев Н.Ф. Количественный рентгеноспектральный флуоресцентный анализ. – М.: Наука, 1969. – 336 с.
4. Аксенов И.И., Андреев А.А., Белоус В.А., Стрельницкий В.Е., Хороших В.М. Вакуумная дуга. Источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. – К.: Наукова думка, 2012. – 726 с.

5. Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Синтез упрочняющих наноструктурных покрытий// Вопросы атомной науки и техники. Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2008. – № 2 (92). – С. 119-130.
6. Игнатова Ю.А., Еритенко А.Н., Ревенко А.Г., Цветянский А.Л. Рентгенофлуоресцентный анализ твердотельных пленок и покрытий// Аналитика и контроль. – 2011. – Т. 15, № 2. – С.126-140.
7. Михайлов И.Ф., Батурин А.А. Модифицированная рентгенооптическая схема Брэгга-Соллера для сканирующего спектрометра// Вісник СумДУ. – 2007. – № 2. – С. 27-32.
8. Mikhailov I.F., Reshetnyak M.V., Fomina L.P. Effective thickness determination of nickel and niobium film from X-ray fluorescence intensity// Functional materials. – 1999. – Vol. 6, № 5. – P. 980-981.
9. Миркин Л.И. Рентгеноструктурный контроль Машиностроительных материалов: Справочник. – М.: Машиностроение, 1979. – 863 с.

LITERATURA

1. Rentgenofluorescentnyj analiz. Primenenie v zavodskih laboratoriyah/Pod. red. H. ‘Erhardta. – М.: Metallurgiya, 1985. – 256 s.
2. Afonin V.P., Komyak N.I., Nikolaev V.P., Plotnikov, R.I. Rentgenofluorescentnyj analiz. – Novosibirsk: Nauka, 1991. – 173 s.
3. Losev N.F. Kolichestvennyj rentgenospektral’nyj fluorescentnyj analiz. – М.: Nauka, 1969.– 336 s.
4. Aksenov I.I., Andreev A.A., Belous V.A., Strel’nickij V.E., Horoshih V.M. Vakuumnaya duga. Istochniki plazmy, osazhdenie pokrytij, poverhnostnoe modifitsirovanie. – К.: Naukova dumka, 2012. – 726 s.
5. Reshetnyak E.N., Strel’nickij V.E. Sintez uprochnyayuschih nanostrukturnyh pokrytij//Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie. – 2008. – № 2 (92). – S. 119-130.
6. Ignatova Yu.A., Eritenko A.N., Revenko A.G., Cvetjanskij A.L. Rentgenofluorescentnyj analiz tverdotel’nyh plenok i pokrytij//Analitika i kontrol’. – 2011. – Т. 15, № 2. – S.126-140.
7. Mihajlov I.F., Baturin A.A. Modifitsirovannaya rentgenopticheskaya shema Br’egga-Sollera dlya skaniruyuschego spektrometra//Visnik SumDU. – 2007. – № 2. – S. 27-32.
8. Mikhailov I.F., Reshetnyak M.V., Fomina L.P. Effective thickness determination of nickel and

- niobium film from X-ray fluorescence intensity// Functional materials. – 1999. – Vol. 6, № 5. – P. 980-981.
9. Mirkin L.I. Rentgenostrukturnyj kontrol' Mashinostroitel'nyh materialov: Spravochnik. – М.: Mashinostroenie, 1979. – 863 s.

ДОМІШКОВА ЗОНА В ОПРОМІНЕНОМУ ЕЛЕКТРОНАМИ *n*-InSe**І.В. Мінтянський, П.І. Савицький, З.Д. Ковалюк***Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
Україна*

Надійшла до редакції 12.07.2013

В температурній області $80 \div 400$ К досліджено електричні властивості кристалів селеніду індію InSe, опромінених електронами з енергією 9,2 МеВ. Спостережені екстремуми на температурних залежностях коефіцієнта Холла та холлівської рухливості електронів вздовж шарів пояснені в рамках моделі, яка передбачає змішану провідність по зоні провідності та домішкової зоні, утвореній донорними центрами. Модельні обчислення, що враховують перерозподіл носіїв між зонами, добре відтворюють експериментальні дані. Аналіз температурної зміни хімпотенціалу та обрахунки в моделі частково компенсованого донорного рівня додатково підтверджують існування домішкової зони, ширина якої становить $6 \div 8$ меВ. Висока рухливість носіїв в ній зумовлена делокалізованим характером провідності.

Ключові слова: селенід індію, електронне опромінення, змішана провідність, ефект Холла, рухливість, домішкова зона.

ПРИМЕСНАЯ ЗОНА В ОБЛУЧЕННОМ ЭЛЕКТРОНАМИ *n*-InSe**И.В. Минтянский, П.И.Савицкий, З.Д. Ковалюк**

В температурной области $80 \div 400$ К исследовано электрические свойства кристаллов селенида индия InSe, облученных электронами с энергией 9,2 МэВ. Наблюдаемые экстремумы на температурных зависимостях коэффициента Холла и холловской подвижности электронов вдоль слоев объяснены в рамках модели, предусматривающей смешанную проводимость по зоне проводимости и примесной зоне, образованной донорными центрами. Модельные расчеты, учитывающие перераспределение носителей между зонами, хорошо воспроизводят экспериментальные данные. Анализ температурного изменения химпотенциала и расчеты в модели частично компенсированного донорного уровня дополнительно подтверждают существование примесной зоны, ширина которой составляет $6 \div 8$ мэВ. Высокая подвижности носителей в ней обусловлена делокализованным характером проводимости.

Ключевые слова: селенид индия, электронное облучение, смешанная проводимость, эффект Холла, подвижность, примесная зона.

IMPURITY BAND IN ELECTRON-IRRADIATED *n*-InSe**I.V. Mintians'kyi, P.I. Savyts'kyi, Z.D. Kovaliuk**

Electrical properties of indium selenide InSe single crystals irradiated with electrons with energy of 9,2 MeV are investigated in the temperature range 80 to 400 K. The observed extrema in the temperature dependences of the Hall coefficient and the Hall mobility of electrons along the layers are explained by considering the two-band model with electrons in both the conduction and impurity bands created by donor centers. The carried out numerical calculations taking into account a redistribution of carriers between the bands well reproduce the experimental data. An analysis of the temperature dependence of chemical potential and calculations within the model of partially compensated donor level additionally confirm the existence of the impurity band with a width of 6 to 8 meV. High mobilities of the carriers in this band are supposed to be due to delocalized conduction type.

Keywords: indium selenide, electron irradiation, mixed conductivity, Hall effect, mobility, impurity band.

ВСТУП

Ряд застосувань напівпровідникових матеріалів та приладів на їх основі вимагають стійкості характеристик до впливу високоенергетичних випромінювань різноманітного типу. Наявні літературні дані [1 – 6] вказують, що шаруваті кристали типу A^3B^6 володіють вищою радіаційною стійкістю, ніж традиційні напівпровід-

ники. Для нелегованих і легованих різними домішками кристалів GaSe та InSe переважно досліджувався вплив опромінення високоенергетичними γ -квантами на параметри кристалічної ґратки, спектри оптичного поглинання, фотолюмінесценції та комбінаційного розсіювання світла [6 – 9]. В опромінену GaSe відсутні істотні зміни в рентгенів-

ських дифрактограмах, а результати, отримані при низьких дозах опромінення, можна розглядати навіть як такі, що приводять до “заліковування” структурних дефектів типу Френкеля. Аналогічні дані були отримані і для кристалів InSe [8] та приладних структур на їх основі, наприклад власний оксид – InSe [10], опромінені високоенергетичними електронами.

Вивчався також вплив високоенергетичного опромінення тепловими нейтронами, що його шаруваті кристали зазнають в ході нейтронно-трансмутаційного легування. Для прикладу, внаслідок такого способу введення домішок в InSe отримано дуже однорідну і контрольовану концентрацію мілких донорних центрів, зв'язаних з атомами Sn [11, 12]. Пошкодження кристалічної ґратки, зумовлені нейтронно-трансмутаційним легуванням, усувалися шляхом термообробки у вакуумі при 450 °C і при однаковій концентрації вільних електронів холлівська рухливість при кімнатній температурі більша в таких зразках у порівнянні з легуваними звичайним способом [12].

Однак в літературі відсутні детальні дослідження впливу високоенергетичного опромінення на електричні характеристики шаруватих кристалів групи A^3B^6 . Оскільки при опроміненні високоенергетичними γ -квантами найбільш важливими процесами їх взаємодії з речовиною є фотоелектричний ефект, ефект Комптона та генерація електронно-діркових пар, ми не виявили помітного впливу такого опромінення на електричні параметри n -InSe [13].

З літератури відомо про дослідження анігіляції позитронів в кристалах InSe<0,01%Sn>, опромінені електронами з енергією 3 MeV при температурі 77 K [14]. В цій статті ми досліджуємо вплив опромінення високоенергетичними електронами (9,2 MeV), проведеного при кімнатній температурі, на електричні властивості нелегованих монокристалів InSe.

ЕКСПЕРИМЕНТ

Зразки для досліджень були приготовлені із монокристалічного зливка нелегованого n -InSe, вирощеного методом Бріджмена із нестехіометричного розплаву $In_{1.03}Se_{0.97}$. Отриманий злинок мав чітко виражену шарувату

структуру і легко розщеплювався на окремі плоскопаралельні пластинки. Кристалічна структура матеріалу належить до γ -модифікації (просторова група $R3m$) і характеризується наступними параметрами ґратки: $a = 4,001 \text{ \AA}$ та $c = 24,9553 \text{ \AA}$ (в гексагональних осях).

Опромінення зразків прискореними електронами з енергією 9,2 MeV проводилося за допомогою електронного прискорювача КУТ-10. Пучок електронів на вихідній танталовій фользі розгортався магнітним полем таким чином, що його розмір з рівномірним розподілом густини електронів в місці розташування зразків становив $400 \times 50 \text{ мм}^2$. В нашому експерименті час опромінення зразків вибирався таким чином, щоб при флюенсі $1,0 \cdot 10^{14}$ ел/см² доза опромінення становила 30 кГр. Після опромінення зразки витримувалися протягом певного часу (3 ÷ 4 місяці) для досягнення безпечного рівня залишкового випромінювання.

Зразки, призначені для вимірювання електричних характеристик, мали характерні розміри $10 \times 2,5 \times 0,8 \text{ мм}^3$. Електричні контакти до них виготовляли шляхом припаювання металічного індію. Вимірювання електропровідності вздовж шарів σ та коефіцієнта Холла R_H при протіканні постійного струму через зразок і в постійному магнітному полі проводилися в температурній області 80 ÷ 400 K. Вивчення електричних характеристик проводилося на відібраних зразках до і після їх електронного опромінення. Для встановлення впливу високотемпературного нагріву опромінені зразки до 400 K (в ході вимірювань) через одну добу проведено їх повторне дослідження. Для усунення впливу залишкової фотопровідності перед вимірюваннями кристали витримувались у темноті протягом 3 діб. Концентрація вільних електронів обчислювалася по співвідношенню $n = 1/eR_H$, тобто холл-фактор приймався рівним одиниці.

РЕЗУЛЬТАТИ ВИМІРЮВАНЬ

Температурні залежності електропровідності вздовж шарів σ , коефіцієнта Холла R_H та холлівської рухливості електронів вздовж шарів μ_H для вихідного зразка InSe (1), після його опромінення електронами (E1) та при повторному

вимірюванні електричних характеристик (E2) представлені на рис. 1 – 3, а їх значення при

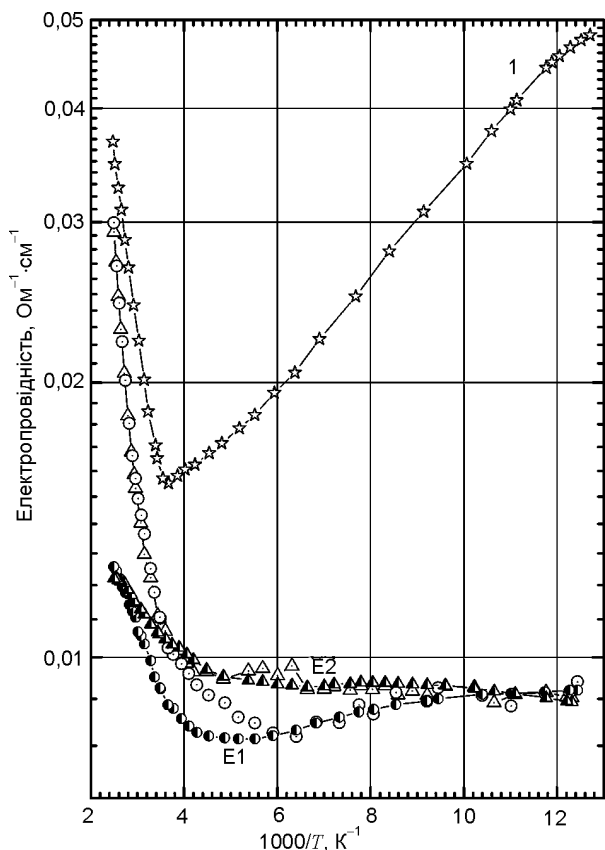


Рис. 1. Температурні залежності електропровідності вздовж шарів для вихідного (1) та опроміненого електронами (світлі символи – експеримент, напівтемні – розрахунок) InSe. E1 та E2 – перший та повторний експерименти.

температурах 293 та 80 К – у табл. 1. Для вихідного зразка при $T < 200$ К в залежності

Таблиця 1
Електричні характеристики InSe до і після опромінення

Зразок	$\sigma, \text{Om}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$		$R_{HP}, \text{cm}^3/\text{Kл}$		$\mu_{HP}, \text{cm}^2/\text{В} \cdot \text{с}$	
	293 К	80 К	293 К	80 К	293 К	80 К
Вихідний	0,01667	0,0475	43420	80860	724	3840
E1	0,01142	0,00927	40980	35390	468	328
E2	0,01124	0,00900	47060	57320	529	516

$R_H(T)$ спостерігається майже горизонтальна ділянка і концентрація вільних електронів змінюється незначно. Це означає, що у провідності приймають участь носії, активовані в s -зону з мілких донорних рівнів ще до температури рідкого азоту. Тільки при $T > 300$ К концентрація істотно зростає із-за впливу більш глибокого донора. Для цього зразка рухливість електронів при 80 К становить $\approx 3840 \text{ cm}^2/\text{В} \cdot \text{с}$

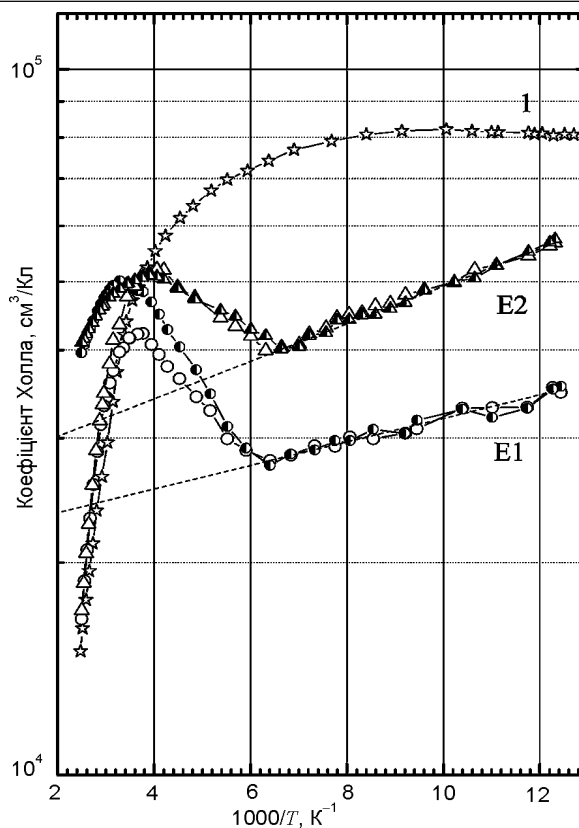


Рис. 2. Температурні залежності коефіцієнта Холла для вихідного (1) та опроміненого електронами (світлі символи – експеримент, напівтемні – розрахунок) InSe. E1 та E2 – перший та повторний експерименти.

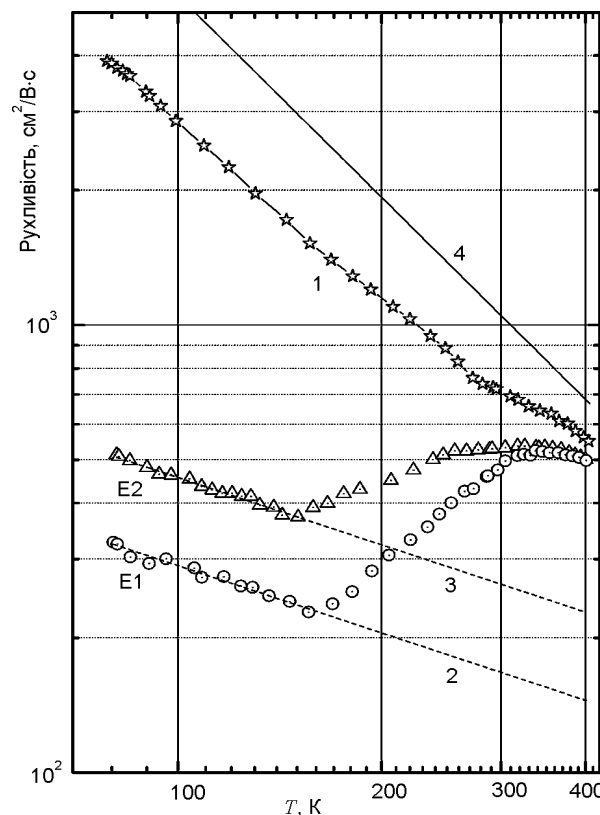


Рис. 3. Температурні залежності рухливості електронів вздовж шарів для вихідного (1) та опроміненого електронами (E1 та E2, тут цифри – номер експерименту) InSe. Лінії 2 – 4 – модельні рухливості: 2 та 3 – в домішковій зоні, 4 – в s -зоні.

валі $80 \div 270$ К її можна апроксимувати залежністю $\mu_H \sim T^{-\alpha}$ і тільки при високих температурах спостерігається деяка немонотонність. Така поведінка рухливості і концентрації визначають металічний характер електропровідності вздовж шарів при $T < 270$ К та її зростання у високотемпературній області.

Найбільш важливим результатом для опроміненого кристала є немонотонні температурні залежності коефіцієнта Холла та рухливості електронів. При першому вимірі крива $R_H(T)$ має максимум при 265 К, а на залежності $\mu_H(T)$ чітко виділяються 3 ділянки. В низькотемпературній області рухливість зменшується з температурою по закону $\mu_H(T) = \mu \cdot T^{-0,5}$. Далі спостерігається відносно різке зростання рухливості, а при високих температурах μ_H знову понижується. Провідність після опромінення понижується, але характер її залежності від температури в цілому зберігається.

При повторному експерименті немонотонні залежності коефіцієнта Холла та холлівської рухливості спостерігалися надалі. При цьому максимум $R_H(T)$ дещо зсувається у низькотемпературну область, а значення коефіцієнта зростають при низьких T . Температура мінімуму μ_H майже не змінюється, але величина рухливості більша. При цьому ріст μ_H після точки мінімуму не такий різкий, як при першому експерименті.

Потрібно звернути увагу ще на такі особливості. Хоча для вихідного та опроміненого зразків коефіцієнт Холла у низькотемпературній області істотно відмінний, але при найвищих температурах його зміна та абсолютні значення виявилися дуже близькими. Рухливість же електронів хоча й зменшилася після електронного опромінення, але все ж залишилася досить високою.

АНАЛІЗ ТА ОБГОВОРЕННЯ

Вихідний InSe. Вклад різних механізмів у результуючу рухливість знаходився по правилу Магіссена. Температурні залежності фононної вітки аналізувалися на основі прийнятої для шаруватих кристалів тривимірної моделі короткодіючої взаємодії електронів з гомополярними оптичними фононами, поляризованими вздовж кристалографічної осі c [15, 16]. У цьому випадку дрейфова рухливість

$$\mu_{ph} = \frac{4e}{3\sqrt{\pi m^*}} \int_0^{\infty} \tau(U) U^{3/2} \exp(-U) dU, \quad (1)$$

де $U = \varepsilon/kT$, ε – енергія носіїв, k – стала Больцмана, τ – час релаксації, а $m^* = (m_{\perp c}^2 \cdot m_{\parallel c})^{1/3}$ – ефективна маса електронів, яка для InSe рівна $0,112 m_0$. Як і для більшості робіт по транспортних властивостях InSe, обрахунки проводилися для низькоенергетичної фононної моди A'_{1g} ($\hbar\omega = 14,3$ меВ), яка деформує тільки зв'язок In-In. Для сталої електрон-фононного зв'язку приймалося значення $g^2 = 0,050$, яке дозволяло відтворити високотемпературну зміну поздовжньої компоненти рухливості для найбільш досконалих зразків моноселеніду індію (наприклад, $\mu_{ph} \approx 1150$ см²/В·с при 300 К).

Взаємодія електронів із зарядженими домішками враховувалася формулою Брукса-Херрінга

$$\mu_{III} = \frac{3.28 \cdot 10^{15} \varepsilon_0^2 T^{3/2}}{N_i (m^*/m_0)^{1/2} [\ln(1+b) - b/(1+b)]} \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}, \quad (2)$$

де параметр

$$b = 1,29 \cdot 10^{14} (m^*/m_0) \varepsilon_0 T^2 / n^*, \quad (3)$$

а ефективна густина заряду, який екранує іон,

$$n^* = n + \frac{(n + N_A)(N_D - N_A - n)}{N_D}. \quad (4)$$

При підрахунках приймалося, що $n^* = n$, тобто $n = N_D - N_A$. Отримана для вихідного монокристала залежність коефіцієнта Холла показує, що при найнижчих температурах величина R_H майже постійна, тобто концентрація електронів у зоні провідності визначається активацією з мілкого донорного центра в області його майже повного виснаження. Тому зроблене допущення є обґрунтованим у низькотемпературному діапазоні, де взаємодія вільних електронів з іонами найефективніша та вносить найбільший вклад до значення рухливості.

Але комбінованою рухливістю лише цих двох механізмів $\mu^{-1} = \mu_{ph}^{-1} + \mu_{BH}^{-1}$ відтворити температурну зміну рухливості в напрямку шарів $\mu_{//}$ для вихідних монокристалів не вдається. Як-

що визначити концентрацію іонів N_i зі співпадання вимірної та теоретичної рухливості при 80 К, то розрахована крива знаходиться значно вище експериментальної при високих температурах. І навпаки, коли підгонку здійснити при високих температурах, величина рухливості при азотних є дуже низькою. Тому для неопроміненого кристалу необхідно було врахувати додатковий механізм розсіювання електронів, ефективний і у високотемпературному діапазоні. Як такий для *n*-InSe розглядалася взаємодія носіїв заряду з областями просторового заряду (ОПЗ) [17, 18]. Коли радіус останніх R_{SC} менший довжини вільного пробігу електрона, вони діють як розсіюючі центри. Допускаючи, що вільні носії не можуть проникати в такі області з ефективним перерізом Q , а радіус екранування Дебая r_D визначається співвідношенням $Q \sim r_D^2$, формула Вайсберга для відповідної рухливості μ_{SC} [19] набирає вигляду:

$$\mu_{SC} = \frac{4e^3 k^{-3/2}}{\epsilon_0 (2m^*)^{1/2}} \frac{1}{N_{SC}} n T^{-3/2}, \quad (5)$$

де N_{SC} – концентрація областей просторового заряду і ϵ_0 – діелектрична проникність кристалу.

Парціальні вклади різних механізмів розсіювання до результуючої рухливості вихідного монокристала InSe

$$\mu^{-1} = \mu_{ph}^{-1} + \mu_{BH}^{-1} + \mu_{SC}^{-1} \quad (6)$$

приведені на рис. 4, а значення параметрів підгонки складають: $N_i = 6,9 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$, $K = N_A/N_D = 0,978$, $N_{SC} = 6,46 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-3}$. Урахування взаємодії електронів з областями просторового заряду дозволило відтворити й високо-температурні особливості $\mu_H(T)$.

Опромінені монокристали. Взагалі кажучи, якісно пояснити зростання з температурою компоненти μ_H при $T > (150 \div 160) \text{ К}$ можна взаємодією електронів з областями просторового заряду. Воно могло б бути викликано значним збільшенням μ_{SC} з температурою: зменшення впливу ОПЗ через їх екранування носіями заряду можливе, коли температурний ріст концентрації вільних електронів сильніший, ніж множник $T^{3/2}$ з формули (5). Та на експерименті у цій області температур нічого

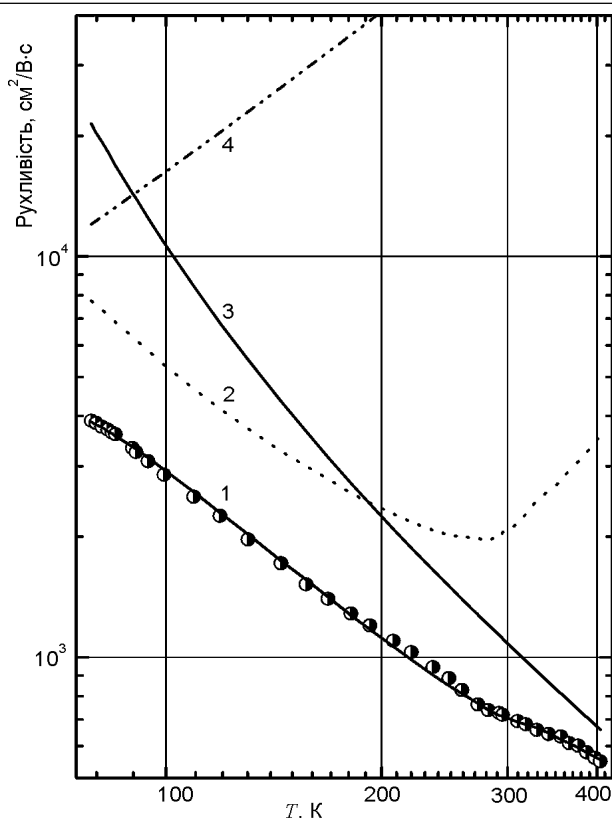


Рис. 4. Парціальні вклади різних механізмів розсіювання для зразка 1 на рис. 3. Символи – експериментальні дані, лінії – розраховані залежності: 1 – $\mu_{ph+BH+SC}$, 2 – μ_{SC} , 3 – μ_{ph} , 4 – μ_{BH}

подібного для $n(T)$ не спостерігалось і тому таке пояснення треба відкинути.

Отримані залежності електричних характеристик є такими, що характерні для змішаної двозонної моделі: одночасній участі у провідності носіїв основної зони та відщепленої від неї домішкової. Якщо рухливості двох сортів носіїв значно відрізняються, то спостерігається яскраво виражений максимум $R_H(T)$ [20, 21]. Тому резонно допустити, що в опроміненому зразку перекриття хвильових функцій електронів на домішках приводить до утворення зони делокалізованих домішкових станів. Критерій Мотта щодо формування неперервної системи енергетичних рівнів записується як $\lambda = a/a_0 \leq 3$ [22]. Середня віддаль між донорними центрами визначається як $a = 0,62 N_D^{-1/3}$. Згідно водневоподібної моделі, величина борівського радіусу домішки $a_0 = 0,54 \epsilon_0 m_0 / m^* (\text{Å})$ і для InSe ($\epsilon_0 = 10,6$) становить $\approx 51 \text{ Å}$. Тобто провідна домішкова зона в моноселеніді індію формується при критичній концентрації донорів $N_D \approx 6,6 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$.

Якщо донорні центри скомпенсовані акцепторами, то домішкова зона заповнена лише частково, в ній є вільні стани і, отже, можлива провідність квазіметалічного типу. Отримані результати дозволяють вважати, що саме домішкова зона вносить основний вклад в електропровідність опроміненого монокристала при низьких температурах. При $T > (150 \text{ ґ} 160)$ К електрони з донорних рівнів домішкової зони, де їх рухливість низька, активуються в основну зону провідності InSe, тобто вже має місце змішана провідність по обох зонах. Як наслідок, спостережувана рухливість електронів визначається їх перерозподілом між основною та домішковою зонами: зростання числа носіїв в c -зоні визначає збільшення m_H з температурою. Воно триває аж до найбільш високих температур, коли домінуючим зонним механізмом розсіювання стає взаємодія носіїв з неполярними оптичними фононами, і рухливість понижується з T .

Для усього температурного діапазону електропровідність, коефіцієнт Холла та холлівська рухливість електронів виражаються формулами [21, 23]:

$$\sigma = e(n_c \mu_c + n_i \mu_i), \quad (7)$$

$$R_H = \frac{r_c n_c \mu_c^2 + r_i n_i \mu_i^2}{e(n_c \mu_c + n_i \mu_i)^2}, \quad (8)$$

$$\mu_H = \frac{r_c n_c \mu_c^2 + r_i n_i \mu_i^2}{n_c \mu_c + n_i \mu_i}. \quad (9)$$

Тут $r_c = \mu_{cH}/\mu_c$, n_c , μ_c , μ_{cH} та $r_i = \mu_{iH}/\mu_i$, n_i , μ_i , μ_{iH} – холл-фактори, концентрації, дрейфові та холлівські рухливості електронів в основній та домішкочій зонах відповідно. Допускаючи, що $r_c = r_i = 1$ та вважаючи незмінною загальну концентрацію електронів ($n_c + n_i = \text{const}$), R_H має максимум при рівності провідностей по зонах ($\sigma_c = \sigma_i$). У нашому випадку, як і в [24], вважалось, що $N_D - N_A = n_{\text{нас}}$. Подібно до [25], значення повної концентрації електронів на донорах $n_{\text{нас}}$, що відповідає виснаженню домішкових станів, визначалось екстраполяцією залежності $R_H(1/T)$ до $T \rightarrow \infty$ (рис. 2).

Для оцінки параметрів домішкової зони, визначення концентрацій донорів та акцепторів нами проведено ряд числових розрахунків. Відомо, що максимум в залежності коефіцієнта

Холла $R_H(T)$ виявлено для багатьох сполук і він аналізувався в рамках двозонної моделі. Але розрахунки параметрів домішкової зони, проведені, наприклад в [23, 25 – 29], не враховували температурну зміну рухливості в такій зоні, яка до того ж часто була невідомою, і зазвичай відношення рухливостей μ_c/μ_i вважалось константою. Лише в температурній області, де домінує провідність по основній зоні, спостережувана рухливість аналізувалася з допомогою точкових механізмів розсіювання, а механізм провідності по домішкочій зоні визначався лише в області низьких температур. Тому концентрації носіїв в зонах, визначені без моделювання рухливості у всьому температурному діапазоні, а тільки по значеннях $R_H^{\text{макс}}$ в максимумі та $R_H^{\text{нас}}$, що відповідає виснаженню домішкового рівня, не досить точно відтворювали експериментальну електропровідність.

Отримана нами низькотемпературна зміна рухливості електронів у домішкочій зоні дозволила провести коректнішу теоретичну підгонку. Якщо позначити $n_c + n_i = n$, то при рівних одиниці холл-факторах концентрацію електронів в основній зоні провідності з рівняння (9) можна визначити як:

$$n_c = \frac{n \mu_i (\mu_H - \mu_i)}{\mu_c^2 - \mu_i^2 - \mu_c \mu_H + \mu_i \mu_H}. \quad (10)$$

Замітимо, що у цій формулі загальна концентрація носіїв у зонах $n = 1/eR_i$ не є постійною, а дещо залежить від температури через зміну коефіцієнта Холла R_p , яка апроксимувалася прямою лінією у координатах рис. 2 (пунктирні лінії). Так як при азотних температурах вклад електронів домішкової зони у загальну провідність вважався визначальним, то зміна рухливості у ній (пунктирні лінії на рис. 3) відповідала низькотемпературній залежності експериментальної рухливості, тобто $\mu_i = \mu_{0i} \cdot T^{-0.5}$. Рухливість же в c -зоні (суцільна лінія на рис. 3) задавалася співвідношенням $\mu_c = \mu_{0c} \cdot T^{-1.5}$, що добре відтворює характерну рухливість електронів вздовж шарів для монокристалів InSe в області високих температур. При цьому рухливість при 300 К вибиралася такою, як для найбільш якісних зразків ($1050 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{c}$).

На рис. 5 приведені отримані таким чином залежності $n_c(T)$ та $n_i(T)$. Розраховані температурні залежності коефіцієнта Холла, електропровідності в опромінену моноселеніді індію приведені на рис. 1 та 2. За винятком найвищих температур, зміна R_H та σ добре апроксимується теоретичними кривими. Нижчі розрахункові значення електропровідності та вищий коефіцієнт Холла при високих температурах можна пов'язати з додатковим впливом більш глибокого донора, який зафіксовано й у вихідному монокристалі. Так як концентрація електронів в c -зоні визначалася з формули (9), то, очевидно, що розрахована рухливість (на рис. 3 не приведена) точно відповідає експериментальній.

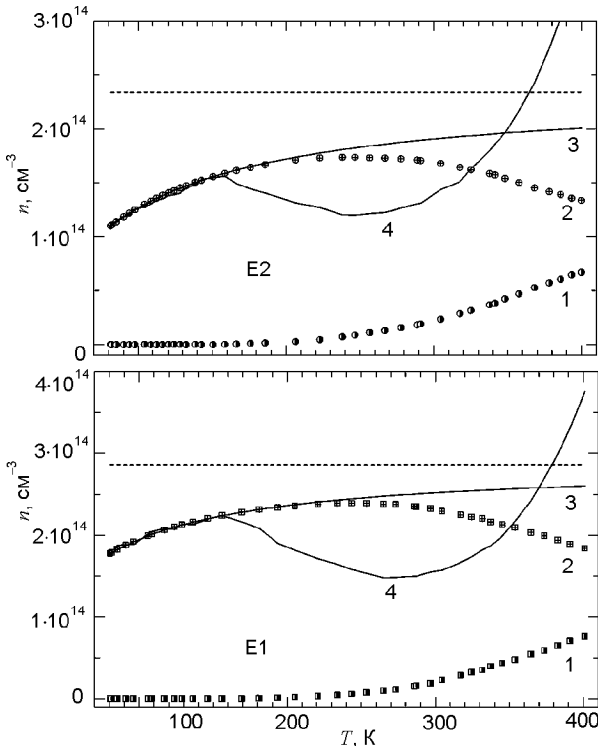


Рис. 5. Температурні залежності n_c (1), n_i (2), $n_l = 1/eR_i$ (3) та $n_2 = 1/eR_H$ (4). Пунктирні лінії відповідають значенню $n_{нас}$.

Подальший аналіз залежності $n_c(T)$ виконувався в рамках моделі “один донор-один акцептор”. Для невідродженого електронного газу справедливий вираз [30]:

$$n = \frac{2(N_D - N_A)}{\left[1 + \frac{gN_A}{N_C} e^{E_D/kT}\right] + \left\{\left[1 + \frac{gN_A}{N_C} e^{E_D/kT}\right]^2 + \frac{4g(N_D - N_A)}{N_C} e^{E_D/kT}\right\}^{1/2}}, \quad (11)$$

де $N_C = 2(2\pi m^* kT/h^2)^{3/2}$ – густина станів у зоні провідності, E_D – енергія іонізації донорів, N_D та N_A – концентрації донорів та акцепторів. Для стандартної процедури підгонки концентраційної кривої як правило використовується наступне співвідношення:

$$\frac{n(n + N_A)}{(N_D - N_A - n)N'_C} = \frac{1}{g} \left(\frac{m^*}{m_0}\right)^{3/2} e^{-E_D/kT}. \quad (12)$$

Тут $N'_C = 2(2\pi m_0 kT/h^2)^{3/2}$. Графік залежності логарифму лівої частини цього рівняння від $1/kT$ є прямою лінією тільки для правильних значень параметрів E_D , N_D та N_A . Ми також здійснювали таку процедуру, використовуючи метод найменших квадратів. Однак виявилось, що можна було отримати “квазіпрямі” у потрібних координатах, які проте не забезпечували достатньої точності підгонки $n_c(T)$. Це пов'язано не тільки з більшою чутливістю методу до різниці $N_D - N_A$, ніж до окремих значень концентрацій N_D та N_A . На нашу думку, недостатня точність обрахунків в значній мірі пояснюється сильною компенсацією донорних центрів в опромінені шаруватих монокристалах, для яких концентрація вільних електронів на більш, ніж на два порядки поступається критичній моттлівській концентрації донорних центрів.

Тому, як і в [26], значення E_D , N_D та N_A визначалися з аналізу температурної залежності рівня Фермі, який для параболічної c -зони пов'язаний з концентрацією носіїв співвідношенням

$$n_c = 4\pi \left(\frac{2m^* kT}{h^2}\right)^{3/2} F_{1/2} \left(\frac{\mu}{kT}\right). \quad (13)$$

Знаючи n_c при кожній температурі обчислювали інтеграл Фермі та визначали хімпотенціал μ , показаний на рис. 6. У випадку сильної компенсації $n \ll N_A < N_D$ справедлива нерівність

$$\frac{gN_A}{N_C} e^{E_D/kT} > \frac{4g(N_D - N_A)}{N_C} e^{E_D/kT} \quad (14)$$

і загальне рівняння (11) спрощується до вигляду

$$n = \frac{N_D - N_A}{1 + (gN_A/N_C) e^{E_D/kT}}. \quad (15)$$

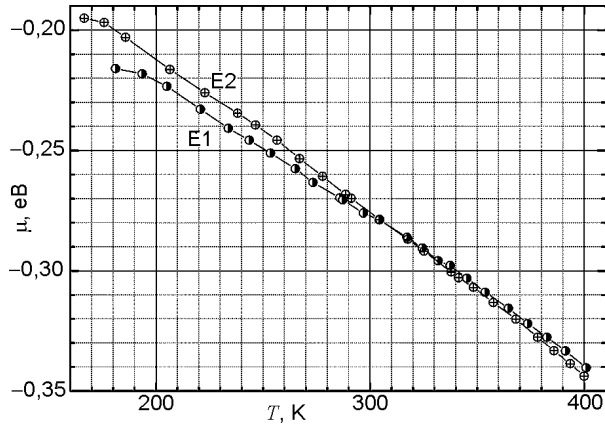


Рис. 6. Залежність хімпотенціалу від температури для опроміненого InSe.

Використовуючи співвідношення $n = N_C e^\eta$, де $\eta = \mu/kT$, хімпотенціал рівний

$$\mu = kT \ln \frac{N_D - N_A}{N_C + gN_A e^{E_D/kT}}. \quad (16)$$

Так як для опроміненних зразків значення $N_D - N_A$ визначалося окремо, то останнє рівняння фактично містить двоє невідомих, які можна визначити як

$$N_A = \frac{N_D - N_A - N_C e^{\mu/kT}}{g e^{(\mu + E_D)/kT}}, \quad (17)$$

$$E_D = kT \ln \left(\frac{N_D - N_A - N_C e^{\mu/kT}}{g N_A} \right) - \mu. \quad (18)$$

Записавши вирази для N_A та E_D при двох значно відмінних температурах, було отримано відповідні різницеві рівняння, що вже містили тільки одне невідоме, яке знаходилося за допомогою математичного пакета Maple. Отримані значення цих параметрів приведені в табл. 2, а обчислена за допомогою точного рівняння (11) концентрація носіїв n_C – на рис. 7. Як видно, розраховані криві для обох опроміненних зразків добре відтворюють дані для n_C .

Якщо у правій частині рівняння (12) залишити тільки експоненційну частину і побудувати графік у відповідних координатах, то він буде прямою лінією з нахилом у 45° . За-

фіксоване добре співпадання експериментальних та розрахованих кривих на рис. 7 та

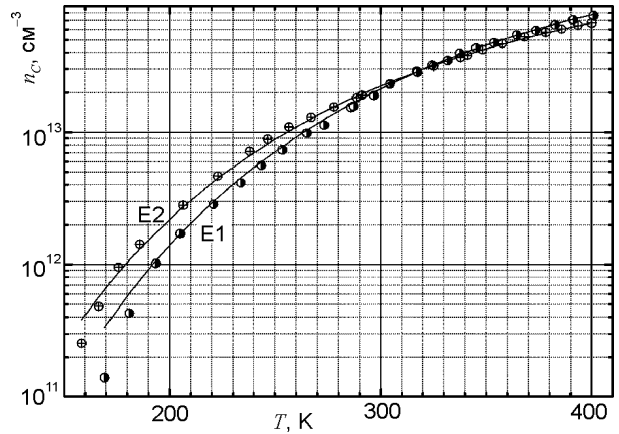


Рис. 7. Концентрації електронів в основній зоні провідності для опроміненого InSe, обчислені з (10) – точки та (11) – лінії.

рис. 8 є свідченням надійності проведеної підгонки, що не вдалося зробити тільки на основі рівняння (12).

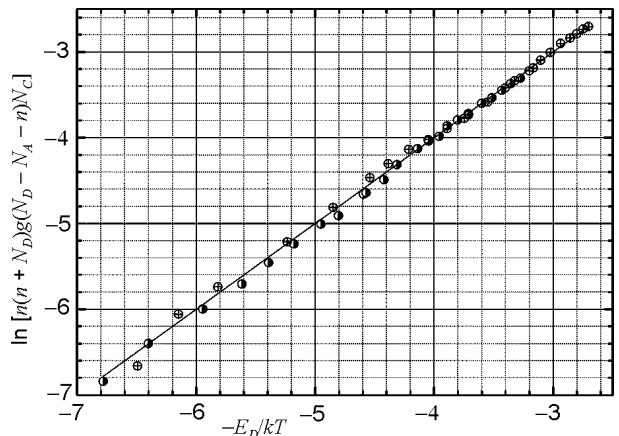


Рис. 8. Аналіз даних по концентрації електронів в зоні провідності в моделі “один донор – один акцептор”. Символи (E1 – напівзатемнені, E2 – світлі) – концентрація, визначена з рівняння (10), лінія – з (11).

Наскільки нам відомо, це перші експериментальні результати по електричних характеристиках, які чітко вказують на існування делокалізованої домішкової зони в моноселеніді індію. Отримані у даній роботі результати можна узагальнити наступним чином. Електронне опромінення формує в InSe провідну домішкову зону, віддалену від основної зони

Таблиця 2

Характеристики домішкової зони в опроміненому моноселеніді індію

Зразок	E_D , eV	N_D , cm^{-3}	N_A , cm^{-3}	$N_D - N_A$, cm^{-3}	$K = N_A/N_D$	a , см	λ	δ , меВ
E1	0,113	$7,346 \cdot 10^{16}$	$7,317 \cdot 10^{16}$	$2,86 \cdot 10^{14}$	0,996	$1,480 \cdot 10^{-6}$	2,897	6,24
E2	0,093	$1,204 \cdot 10^{17}$	$1,202 \cdot 10^{17}$	$2,34 \cdot 10^{14}$	0,998	$1,256 \cdot 10^{-6}$	2,457	7,98

провідності на $\approx 0,1$ еВ. Проста оцінка ширини домішкової зони по формулі $\delta = E_D e^{-a/a_0}$ [22] дає величину у $6 \div 8$ меВ (табл. 2). Це значно менше E_D , що є основним критерієм справедливості проведених обчислень.

У випадку домішкового розсіювання рухливість електронів мала б зменшуватися з ростом концентрації домішки. І навпаки, для домішкової зони характерне зростання низькотемпературної рухливості зі збільшенням N_D (чи ширини зони δ), що і спостерігалось нами: $\mu^{E2} > \mu^{E1}$. Цей факт також є додатковим аргументом на користь двозонної провідності в опроміненних кристалах InSe.

Для ряду широкозонних напівпровідників характерною рисою провідності по домішкової зоні при температурах нижче 40 К є малі значення рухливості ($\mu_i < 10$ см²/В·с) і перескоковий характер провідності, яка відповідає закону Мотта зі змінною довжиною стрибка [21, 23, 28, 29]. Однак, авторами інших робіт [25 – 27, 30 – 32] зафіксовано, що рухливість у домішкочій зоні навіть при температурах $T < 20$ К може мати великі значення (200 \div 650 см²/В·с), і навіть перевищувати 1000 см²/В·с [33], ведучи до провідності металічного типу.

У нашому випадку в температурній області, де домінує провідність по домішкочій зоні, рухливість електронів теж залишається досить високою (320 \div 520 см²/В·с при 80 К). До того ж, μ_H не зростає, а понижується з ростом температури по закону $\mu_i = \mu_{0i} \cdot T^{-0.5}$. Як результат, електропровідність опроміненних зразків в низькотемпературній області набуває “металічного” характеру, слабо змінюючись з температурою. Це свідчить, що провідність по смугі домішкових станів носить зонний, а не стрибковий характер, якому відповідають значення рухливості порядку десятих долей см²/В·с або й менше [20]. Дуже сильна компенсація донорних центрів, що формують домішкову смугу, також сприяє зонній провідності.

Високоенергетичні електрони можуть вбивати атоми з вузлів кристалічної ґратки, утворюючи точкові дефекти донорного чи акцепторного типу (вакансії індію чи селену, міжвузельні атоми в шарі чи між шарами).

Зокрема, існування дефектів вакансійного типу (найбільш вірогідно V_{In}) було виявлено при дослідженні анігіляції позитронів в кристалах InSe <0,01% Sn>, опроміненних електронами [14]. Співпадання трьох $R_H(T)$ -кривих при високих температурах свідчить, що глибокі донорні стани не спричинені опроміненням, бо спостерігаються й у вихідних монокристалах InSe. Що ж стосується донорів, які формують домішкову зону, то вони не фіксуються до опромінення і отже пов'язані з його впливом. Точне визначення природи і типу дефектів в опроміненних зразках вимагає окремого детального структурного дослідження.

ВИСНОВКИ

Для опроміненних високоенергетичними (9,2 МеВ) електронами монокристалів InSe вперше встановлено існування змішаної провідності (по основній та домішкочій зонах), що проявляється характерними екстремумами в температурних залежностях коефіцієнта Холла та холлівської рухливості електронів вздовж шарів. Теоретичне моделювання залежностей $R_H(T)$ та $\mu_H(T)$, яке враховує перерозподіл носіїв заряду між зонами, добре відтворює експериментальні дані.

Проведений числовий аналіз температурної зміни хімпотенціалу та обчислення в рамках моделі частково компенсованого донорного рівня додатково підтверджують існування домішкової зони. Вони показали, що в опроміненних шаруватих монокристалах є зона донорних станів $E_C - (0,09 \div 0,11)$ еВ шириною $6 \div 8$ меВ з густиною донорів у $(0,73 \div 1,2) \cdot 10^{17}$ см⁻³, які дуже сильно компенсовані акцепторами ($N_A/N_D = 0,996 \div 0,998$).

Висока рухливість електронів в домішкочій зоні та її температурна зміна свідчать, що провідність по ній носить зонний характер, чому, вірогідно, сприяє не тільки значна ширина зони, а й висока ступінь компенсації донорних центрів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ковалюк З.Д., Политанская О.А., Сидор О.Н., Маслюк В.Т. Электрические и фотоэлектрические характеристики структур на основе слоистых полупроводников InSe и GaSe при

- облучении электронами с энергией 12,5 МэВ //ФТП. – 2008. – Т. 42, № 11. – С. 1321-1326.
2. Ковалюк З.Д., Литовченко П.Г., Сидор О.Н., Катеринчук В.Н., Ластовецкий В.Ф., Литовченко О.П., Дубовой В.К., Поливцев Л.А. Влияние нейтронного облучения на фотоэлектрические параметры структур ИТО – GaSe //ФТП. – 2007. – Т. 41, № 5. – С. 570-574.
 3. Ковалюк З.Д., Литовченко П.Г., Ластовецкий В.Ф., Литовченко О.П., Дубовой В.К., Поливцев Л.А. Влияние нейтронного облучения на фотоэлектрические параметры структур *p-n-InSe*//Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 18. – С. 14-22.
 4. Kovalyuk Z.D., Katerynychuk V.M., Sydor O.M., Savchuk A.I., Raransky M.D., Palamaryk M. Yu. Change of heterostructures contact potential difference induced by X-ray irradiation//Nuclear Instruments and Methods in Physics. B. – 2006. – Vol. 246. – P.118-121.
 5. Абдинов Д.Ш., Аскеров К.А., Гаджиева В.И., Бекташи М.Г. Радиационностойкие фотоприемники на область спектра 0,35-1,1 мкм//Прикладная физика. – 2008. – № 5. – С. 106-109.
 6. Kovalyuk Z.D., Tkachenko V.G., Maksymchuk I.M., Sydor O.M., Sydor O.A., Dubinko V.I. X-ray and Raman investigations of layered InSe and GaSe single crystals irradiated with high-energy gamma-quanta//Proc. of the 1th Int. Conf. Nanomaterials: Applications and Properties NAP-2011, – Alushta, Ukraine. – 2011. – Vol. 2, part 2. – P. 376-380.
 7. Kovalyuk Z.D., Sydor O.M., Sydor O.A., Tkachenko V.G., Maksymchuk I.M., Dubinko V.I., Ostapchuk P.N. Investigation of irradiated layered III–VI crystals by methods of X-ray diffractometry and Raman spectroscopy//Mater. Sci. and Engineering: B. – 2012. – Vol. 2, No. 7 – P. 537-543.
 8. Zhirko Yu.I., Skubenko N.A., Dubinko V.I., Kovalyuk Z.D., Sydor O.M. Influence of impurity doping and γ -irradiation on the optical properties of layered GaSe crystals//J. Mater. Sci. and Engineering: B. – 2012. – Vol. 2, No 2. – P. 91-102.
 9. Zhirko Yu.I., Skubenko N.A., Dubinko V.I., Kovalyuk Z.D., Sydor O.M. Influence of γ -irradiation on optical properties of GaSe crystals//Proc. of the 1th Int. Conference on Nanomaterials: Applications and Properties NAP-2011, – Alushta, Ukraine. – 2011. – Vol. 2, part 2. – P. 364-370.
 10. Сидор О.Н., Сидор О.А., Ковалюк З.Д., Дубинко В.И. Характеристики фотодиодов со структурой “собственный оксид-InSe”, облученных высокоэнергетическими электронами //Технология и конструирование в электронной аппаратуре. – 2012. – № 6. – С. 29-33.
 11. Parejra R., de la Cruz R.M., Mari B., Segura A., Munoz V. Thermal recovery of the lattice damage in neutron-transmutation-doped InSe//Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47, No 5. – P. 2870-2873.
 12. Mari B., Segura A., Chevy A. Electrical properties of neutron-transmutation doped InSe//Appl. Surface Sci.– 1991. – Vol. 50, No 1-4. – P. 415-419.
 13. Заслонкін А.В., Ковалюк З.Д., Мінтянський І.В., Савицький П.І., Сидор О. М. Вплив опромінення високоенергетичним γ -квантами та електронами на електричні властивості *n-InSe*//Матер. наук.-техн. конф. “Фізика, електроніка, електротехніка” ФЕЕ-2012. – Суми. – 2012. – С. 109.
 14. De la Cruz R.M., Pereira R., Segura A., Moser P., Chevy A. Positrons and electron-irradiation induced defects ion the layered semiconductor InSe//Appl. Phys. A. – 1992. – Vol. 54, No 2. – P. 147-151.
 15. Fivaz R.C. Dimensionality and the electron-phonon interaction in layer structures//Nuovo Cimento. B. – 1969. – Vol. 69, No 1. – P. 10-28.
 16. Segura A., Pomer F., Cantarero A., Krause W., Chevy A. Electron Scattering mechanisms in n-type indium selenide//Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 29, No 10. – P. 5708-5717.
 17. Zaslonskiy A.V., Kovalyuk Z.D., Mintyanskiy I.V., Savitskiy P.I. Electrical properties of fast cooled InSe single crystals//Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2008. – Vol. 11, No 1. – P. 54-58.
 18. Savitskiy P.I., Kovalyuk Z.D., Mintyanskiy I.V. Space-charge region scattering in indium monoselenide//Phys. Status Solidi A. – 2000. – Vol. 180, No 2. – P. 523-531.
 19. Weisberg L.R. Anomalous mobility effects in some semiconductors and insulators//J. Appl. Phys. – 1962. – Vol. 33, No 5. – P. 1817-1821.
 20. Бонч-Бруевич В.Л., Калашников С.Г. Физика полупроводников. – М.: Наука, 1990. – 688 с.
 21. Asubar J.T., Agasuma Y., Jinbo Y., Ishibashi T., Uchhitomi N. Annealing effects on impurity band conduction of ZnSnAs₂ epitaxial films// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2011. – Vol. 21. – P. 012031.
 22. Мотт Н., Туз У. Теория проводимости по примесям//УФН.– 1962.– Т. 79, № 4.– С. 691-740.
 23. Laiho L., Lashkul A.V., Lahderanta E., Nedeoglo D.D., Nedeoglo N.D., Shakhov M.A. Shallow donor states of Ag impurity in ZnSe single crystals//Semicond. Sci. and Technology. – 2006. – Vol. 21, No 5. – P. 654-660.

24. Агринская Н.В., Козуб В.И., Полоскин Д.С. О смешанной проводимости, включающей квазиметаллическую проводимость по примесной зоне, в легированных полупроводниковых структурах//ФТП. – 2010. – Т. 44, № 4. – С. 491-496.
 25. Nedeoglo D.D. Formation and properties of the impurity band in *n*-ZnSe// Phys. Status Solidi B. – 1977. – Vol. 80, No 1. – P. 369-377.
 26. Емельяненко О.В., Лагунова Т.С., Наследов Д.Н., Талалакин Г.Н. Образование и свойства примесной зоны в *n*-GaAs//ФТТ. – Т. 7, № 5. – С. 1315-1323.
 27. Essaleh L., Wasim S.M., Galibert J. Effect of impurity band conduction on the electrical characteristics of *n*-type CuInSe₂//J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90, No 8. – P. 3993-3997.
 28. Schцn J.H., Aryshanov E., Fabre N., Bucher E. Transport properties of *n*-type CuGaSe₂//Solar Energy Materials & Solar cells. – 2000. – Vol. 61, No. 4. – P. 417-426.
 29. Aryshanov E., Schцn J.H., Matsushita H., Takizawa T. Impurity band in *p*-type CuInSe₂//Phys. Status Solidi A. – 1999. – Vol. 176, No 2. – P. 1593-1596.
 30. Витовский Н.А., Лагунова Т.С., Машовец Т.В., Рахимов О. Пространственное распределение электрически активных центров в *n*-арсениде галлия и его изменения при гамма-облучении//ФТП. – 1984. – Т. 18, № 9. – С. 1593-1596.
 31. Basinski J., Olivier R. Ionization energy and impurity band conduction of shallow donors in *n*-gallium arsenide//Canad. J. of Physics. – 1967. – Vol. 45, No 1. – P. 119-126.
 32. Song X., Buttger P.H.M., Karlsen O.B., Fingstad T.G., Taftя J. Impurity band conduction in the thermoelectric material ZnSb//Physica Scripta. – 2012. – Vol. T148. – P. 014003.
 33. Walsh D., Poirier A., Christoforou N., Auclair J. Metallic impurity donor band in compensated *n*-type GaAs//J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – Vol. 15, No 34. – P. 7043-7048.
- LITERATURA**
1. Kovalyuk Z.D., Politanskaya O.A., Sidor O.N., Maslyuk V.T. ‘Elektricheskie i foto-‘elektricheskie harakteristiki struktur na osnove sloistyh poluprovodnikov InSe i GaSe pri obluchenii ‘elektronami s ‘energiej 12,5 MeV//FTP. – 2008. – Т. 42, № 11. – С. 1321-1326.
 2. Kovalyuk Z.D., Litovchenko P.G., Sidor O.N., Katerinchuk V.N., Lastoveckij V.F., Litovchenko O.P., Dubovoj V.K., Polivcev L.A. Vliyanie nejtronnogo oblucheniya na foto-‘elektricheskie parametry struktur ITO - GaSe//FTP. – 2007. – Т. 41, № 5. – С. 570-574.
 3. Kovalyuk Z.D., Litovchenko P.G., Lastoveckij V.F., Litovchenko O.P., Dubovoj V.K., Polivcev L.A. Vliyanie nejtronnogo oblucheniya na foto-‘elektricheskie parametry struktur *p*-*n*-InSe //Pis’ma v ZhTF. – 2007. – Т. 33, № 18. – С. 14-22.
 4. Kovalyuk Z.D., Katerynchuk V.M., Sydor O.M., Savchuk A.I., Raransky M.D., Palamaryk M. Yu. Change of heterostructures contact potential difference induced by X-ray irradiation//Nuclear Instruments and Methods in Physics. B. – 2006. – Vol. 246. – P.118-121.
 5. Abdinov D.Sh., Askerov K.A., Gadzhieva V.I., Bektashi M.G. Radiacionno-stojkie fotopriemniki na oblast’ spektra 0,35-1,1 mkm//Prikladnaya fizika. – 2008. – № 5. – С. 106-109.
 6. Kovalyuk Z.D., Tkachenko V.G., Maksymchuk I.M., Sydor O.M., Sydor O.A., Dubinko V.I. X-ray and Raman investigations of layered InSe and GaSe single crystals irradiated with high-energy gamma-quanta//Proc. of the 1th Int. Conf. Nanomaterials: Applications and Properties NAP-2011, – Alushta, Ukraine. – 2011. – Vol. 2, part 2. – P. 376-380.
 7. Kovalyuk Z.D., Sydor O.M., Sydor O.A., Tkachenko V.G., Maksymchuk I.M., Dubinko V.I., Ostapchuk P.N. Investigation of irradiated layered III-VI crystals by methods of X-ray diffractometry and Raman spectroscopy//Mater. Sci. and Engineering: B. – 2012. – Vol. 2, No. 7 – P. 537-543.
 8. Zhirko Yu.I., Skubenko N.A., Dubinko V.I., Kovalyuk Z.D., Sydor O.M. Influence of impurity doping and γ -irradiation on the optical properties of layered GaSe crystals//J. Mater. Sci. and Engineering: B. – 2012. – Vol. 2, No 2. – P. 91-102.
 9. Zhirko Yu.I., Skubenko N.A., Dubinko V.I., Kovalyuk Z.D., Sydor O.M. Influence of γ -irradiation on optical properties of GaSe crystals//Proc. of the 1th Int. Conference on Nanomaterials: Applications and Properties NAP-2011 – Alushta, Ukraine. – 2011. – Vol. 2, part 2. – P. 364-370.
 10. Sidor O.N., Sidor O.A., Kovalyuk Z.D., Dubinko V.I. Harakteristiki fotodiodov so strukturoj “sobstvennyj oksid-InSe”, obluchennyh vysoko-‘energeticheskimi ‘elektronami//Tehnologiya i konstruirovaniye v ‘elektronnoj apparature. – 2012. – № 6. – С. 29-33.
 11. Parejra R., de la Cruz R.M., Mari B., Segura A., Munoz V. Thermal recovery of the lattice damage in neutron-transmutation-doped InSe//Phys. Rev. B. – 1993. – Vol. 47, No 5. – P. 2870-2873.

12. Mari B., Segura A., Chevy A. Electrical properties of neutron-transmutation doped InSe//Appl. Surface Sci. – 1991. – Vol. 50, No 1-4. – P. 415-419.
13. Zaslonskiy A.V., Kovalyuk Z.D., Mintyanskiy I.V., Savitskiy P.I., Sidor O. M. Vpliv oprominennya visokoenergetichnim γ -kvantami ta elektronami na elektrichni vlastivosti *n*-InSe//Mater. nauk.-tehn. konf. “Fizika, elektronika, elektrotehnika” FEE-2012. – Sumi. – 2012. – S.109.
14. De la Cruz R.M., Pereira R., Segura A., Moser P., Chevy A. Positrons and electron-irradiation induced defects in the layered semiconductor InSe//Appl. Phys. A. – 1992. – Vol. 54, No 2. – P. 147-151.
15. Fivaz R.C. Dimensionality and the electron-phonon interaction in layer structures//Nuovo Cimento. B. – 1969. – Vol. 69, No 1. v P. 10-28.
16. Segura A., Pomer F., Cantarero A., Krause W., Chevy A. Electron Scattering mechanisms in *n*-type indium selenide//Phys. Rev. B. – 1984. – Vol. 29, No 10. – P. 5708-5717.
17. Zaslonskiy A.V., Kovalyuk Z.D., Mintyanskiy I.V., Savitskiy P.I. Electrical properties of fast cooled InSe single crystals//Semiconductor Physics, Quantum Electronics & Optoelectronics. – 2008. – Vol. 11, No 1. – P. 54-58.
18. Savitskiy P.I., Kovalyuk Z.D., Mintyanskiy I.V. Space-charge region scattering in indium monoselenide//Phys. Status Solidi A. – 2000. – Vol. 180, No 2. – P. 523-531.
19. Weisberg L.R. Anomalous mobility effects in some semiconductors and insulators//J. Appl. Phys. – 1962. – Vol. 33, No 5. – P. 1817-1821.
20. Bonch-Bruевич V.L., Kalashnikov S.G. Fizika poluprovodnikov. – M.: Nauka, 1990. – 688 s.
21. Asubar J.T., Agasuma Y., Jinbo Y., Ishibashi T., Uchitomi N. Annealing effects on impurity band conduction of ZnSnAs₂ epitaxial films// IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering. – 2011. – Vol. 21. – P. 012031.
22. Mott N., Tuz U. Teoriya provodimosti po primesyam//UFN. – 1962. – T. 79, № 4. – S. 691-740.
23. Laiho L., Lashkul A.V., Lahderanta E., Nedeoglo D.D., Nedeoglo N.D., Shakhov M.A. Shallow donor states of Ag impurity in ZnSe single crystals//Semicond. Sci. and Technology. – 2006. – Vol. 21, No 5. – P. 654-660.
24. Agrinskaya N.V., Kozub V.I., Poloskin D.S. O smeshannoj provodimosti, vklyuchayushej kvazimetallicheskuyu provodimost' po primesnoj zone, v legirovannyh poluprovodnikovyh strukturah //FTP. – 2010. – T. 44, № 4. – S. 491-496.
25. Nedeoglo D.D. Formation and properties of the impurity band in *n*-ZnSe// Phys. Status Solidi B. – 1977. – Vol. 80, No 1. – P. 369-377.
26. Emelyanenko O.V., Lagunova T.S., Nasledov D.N., Talalakin G.N. Obrazovanie i svojstva primesnoj zony v *n*-GaAs//FTT. – T. 7, № 5. – S. 1315-1323.
27. Essaleh L., Wasim S.M., Galibert J. Effect of impurity band conduction on the electrical characteristics of *n*-type CuInSe₂//J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 90, No 8. – P. 3993-3997.
28. Schun J.H., Aryshyanov E., Fabre N., Bucher E. Transport properties of *n*-type CuGaSe₂//Solar Energy Materials&Solar cells. – 2000. – Vol. 61, No. 4. – P. 417-426.
29. Aryshyanov E., Schun J.H., Matsushita H., Takizawa T. Impurity band in *p*-type CuInSe₂//Phys. Status Solidi A. – 1999. – Vol. 176, No 2. – P. 1593-1596.
30. Vitovskiy N.A., Lagunova T.S., Mashovec T.V., Rahimov O. Prostranstvennoe raspredelenie ‘elektricheski aktivnyh centrov v *n*-arsenide galliya i ego izmeneniya pri gamma-obluchenii//FTP. – 1984. – T. 18, № 9. – S. 1593-1596.
31. Basinski J., Olivier R. Ionization energy and impurity band conduction of shallow donors in *n*-gallium arsenide//Canad. J. of Physics. – 1967. – Vol. 45, No 1. – P. 119-126.
32. Song X., Buttger P.H.M., Karlsen O.B., Fingsstad T.G., Taftø J. Impurity band conduction in the thermoelectric material ZnSb//Physica Scripta. – 2012. – Vol. T148. – P. 014003.
33. Walsh D., Poirier A., Christoforou N., Auclair J. Metallic impurity donor band in compensated *n*-type GaAs//J. Phys. C: Solid State Phys. – 1982. – Vol. 15, No 34. – P. 7043-7048.

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА ГАЗОВОЙ ФАЗЫ ПРИ СИНТЕЗЕ НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛМАЗНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ИХ УДЕЛЬНОЕ СОПРОТИВЛЕНИЕ

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

*Национальный научный центр "Харьковский физико-технический институт"
Украина*

Поступила в редакцию 05.10.2013

Приведены экспериментальные результаты влияния состава газовой фазы при синтезе легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий в плазме тлеющего разряда на их удельное сопротивление. Показано, что за счет изменения состава газовой фазы удельное сопротивление наноструктурных алмазных покрытий можно изменять по величине более чем на 3 порядка. **Ключевые слова:** алмазные покрытия, легирование азотом, наноструктура, удельное сопротивление, состав газовой фазы.

ВПЛИВ СКЛАДУ ГАЗОВОЇ ФАЗИ ПРИ СИНТЕЗІ НАНОСТРУКТУРНИХ АЛМАЗНИХ ПОКРИТТІВ НА ЇХ ПИТОМИЙ ОПІР

**В.І. Грицина, С.Ф. Дудник, К.І. Кошовий, О.А. Опалєв,
О.М. Решетняк, В.Е. Стрельницький**

Наведено експериментальні результати впливу складу газовой фазы при синтезі легованих азотом наноструктурних алмазних покриттів у плазмі тліючого розряду на їхній питомий опір. Показано, що за рахунок зміни складу газовой фазы питомий опір наноструктурних алмазних покриттів можна змінювати по величині більш ніж на 3 порядки.

Ключові слова: алмазні покриття, легування азотом, наноструктура, питомий опір, склад газовой фазы.

EFFECT OF GAS PHASE IN THE SYNTHESIS OF NANOSTRUCTURED DIAMOND COATINGS ON THEIR RESISTIVITY

**V.I. Gritsyna, S.F. Dudnik, K.I. Koshevoi, O.A. Opalev,
Ye.N. Reshetniak, V.Ye. Strel'nitsky**

Experimental results of study of influence of gas phase composition on nitrogen-doped nanostructured diamond coatings synthesized in glow discharge plasma on their specific resistance have been discussed. It was shown, that due to change of gas phase composition the specific resistance of nanostructured diamond coatings can be changed by its value more than to 3 orders.

Keywords: diamond coatings, nitrogen doped, nanostructure, specific resistance, gas phase composition.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время повышенный интерес вызывают исследования по получению осаждением из газовой фазы наноструктурных алмазных покрытий, особенно легированных азотом. [1 – 4]. Легирование наноструктурных алмазных пленок азотом приводит к появлению у них электропроводимости, что открывает дополнительные возможности использования проводящих алмазных пленок в электрохимии, электронике и т.п.

Для получения алмазных пленок в наноструктурном состоянии методом горячей нити или с использованием наиболее распространенного способа синтеза их в плазме СВЧ

разряда газовая смесь должна содержать метан до ~2 – 3%, водород не более ~5 – 10%, а остальное – инертный газ (как правило – аргон) [5, 6]. При легировании таких покрытий азотом его вводили в состав газовой фазы в количестве до 20% и более, за счет соответствующего уменьшения количества аргона [4, 7, 8].

При синтезе алмазных покрытий в плазме тлеющего разряда [9], благодаря особенностям оборудования и способа возбуждения плазмы, для получения алмазных покрытий в наноструктурном состоянии не требуется снижать концентрацию водорода в газовой фазе до уровня 5 – 10%, а достаточно умень-

шить его до ~50 – 60% с соответствующим изменением концентрации аргона. В этом случае при получении легированных наноструктурных алмазных покрытий изменять концентрацию азота в газовой фазе в довольно широких пределах можно как за счет соответствующего изменения концентрации аргона, так и водорода. Ранее, в работах [10, 11], нами были проведены исследования структуры и кинетики роста, легированных азотом наноструктурных алмазных пленок в зависимости от условий их синтеза в плазме тлеющего разряда. Целью данной работы является исследование влияния изменения концентрации компонент состава газовой фазы при синтезе легированных азотом наноструктурных алмазных на величину их удельного сопротивления.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Методика и оборудование получения нанокристаллических легированных азотом алмазных покрытий описаны в работе [11]. Алмазные покрытия синтезировались из смеси газов водорода, метана, аргона и азота. Эксперименты проводились при токе тлеющего разряда 4.5 А, общем давлении в камере $8 \cdot 10^3$ Па и суммарной скорости подачи газов 300 см³/мин. Эти параметры были постоянными при получении всех алмазных покрытий, исследовавшихся в данной работе. Время осаждения алмазных покрытий выбиралось из условия получения сплошных, без сквозных пор, алмазных покрытий.

Измерение удельного сопротивления покрытий и пленок может быть осуществлено разными методами [12]. Выбор метода зависит от конкретных условий, связанных как с характеристиками покрытия, так и с характеристиками подложки, на которой выращена алмазная пленка. В нашем случае в качестве подложки использовались проводящие легированные кремниевые пластины, что позволило применить простую двухэлектродную схему измерения. Важным условием при проведении измерений по этой схеме является обеспечение полного контакта измерительного электрода по всей площади его сечения с поверхностью пленки. Чтобы обеспечить выполнение этого условия торец измерительного электрода, контактирующего с поверх-

ностью покрытия, смачивался гелеобразным электролитом на основе жидкого мыла. Для минимизации влияния поляризационного эффекта при протекании тока через пленку жидкого электролита на результаты измерения сопротивления использовалась схема с источником питания переменного тока [13].

На рис. 1. показана схема измерения сопротивления опытного образца $R_x = R_a + R_{Si} + R_0$, где R_a , R_{Si} и R_0 сопротивления алмазной пленки, подложки и электрода. Сопротивление R_0 задавало ток измерения в пределах 3 – 5 мА. В качестве источника переменного тока был использован генератор ГЗ-53 с предельной частотой колебаний 20 кГц.

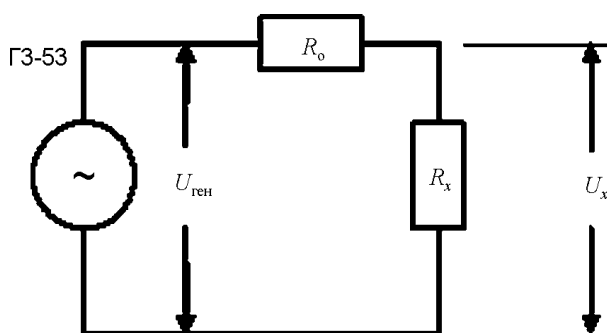


Рис. 1. Схема измерения сопротивления.

Сопротивление образца определялось по (1):

$$R_x = (U_x \cdot R_0) / (U_{ген} - U_x). \quad (1)$$

Измерение сопротивления самой подложки R_{Si} до нанесения покрытия на разных частотах показали, что поляризационный эффект при прохождении тока через пленку электролита заметно сказывается на результатах измерения лишь на частотах до ~10 – 15 кГц (рис. 2).

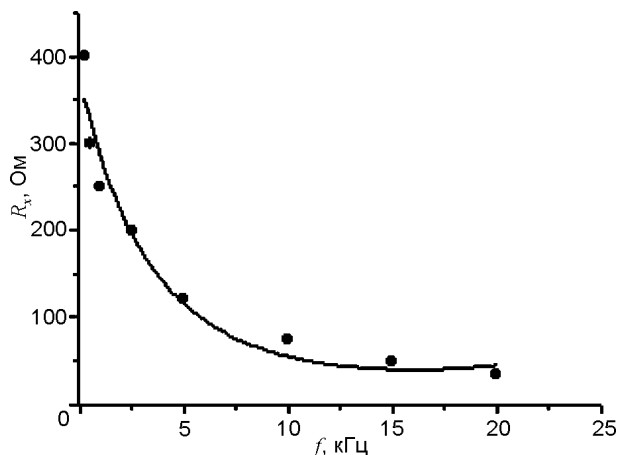


Рис. 2. Зависимость сопротивления $R_x = R_{Si} + R_0$ от частоты.

Поэтому, в дальнейшем, измерения сопротивления исследуемых образцов с алмазным покрытием проводились на частоте 20 кГц, где сопротивление подложки и сопротивление электрода, которое учитывалось при измерении сопротивления алмазной пленки, в сумме составляли $30 \pm 0,5$ Ом.

Удельное сопротивление с алмазной пленки определялось по формуле (2):

$$\rho = R_a \cdot (S/h), \quad (2)$$

где h – толщина алмазной пленки, S – площадь контакта измеряемого электрода:

Толщина алмазной пленки определялась по изменению веса на единицу площади за время проведения эксперимента; при этом плотность пленки бралась равной плотности алмаза – 3.5 г/см^3 .

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Известно [7, 14, 15], что на величину электропроводности наноструктурных алмазных покрытий сильно влияет наличие азота в реакционной газовой смеси. Исследования зависимости сопротивления алмазной пленки от концентрации азота в газовой фазе были проведены на образцах, полученных при неизменном содержании аргона, равном 60%, и различных концентрациях метана (1%, 1.5% и 2%). Количество водорода в газовой фазе зависело от суммарного количества других компонент газовой среды и соответственно изменялось в диапазоне от 0% до 33%. Полученные зависимости представлены на рис. 3.

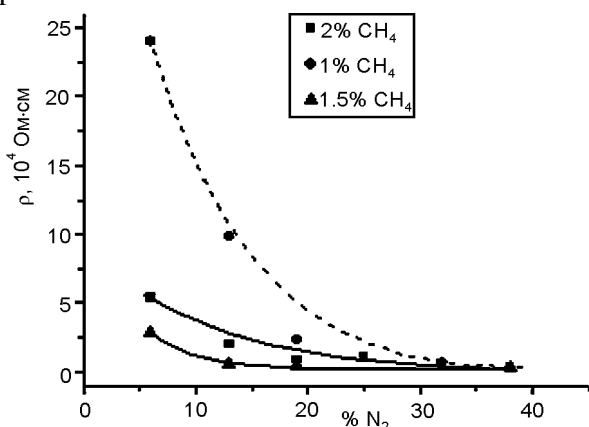


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления алмазной пленки от концентрации азота в газовой фазе при различной концентрации метана. Концентрация аргона 60%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i концентрация i - компоненты газовой смеси.

Наиболее существенное уменьшение удельного сопротивления легированных азотом алмазных пленок происходит при увеличении концентрации азота в газовой фазе до ~15 – 20%. При достижении концентрации азота 25 – 30% и более удельное сопротивление алмазных покрытий изменяется незначительно, приближаясь к значению $1,7 \cdot 10^3$ Ом·см, независимо от концентрации метана.

Для сравнения было получено алмазное покрытие при концентрации аргона 60%, водорода 38% и метана 2% без введения в газовую фазу добавки азота. Удельное сопротивление алмазной пленки составило $7 \cdot 10^6$ Ом·см.

На рис. 4 и рис. 5 представлены зависимости удельного сопротивления алмазных покрытий от концентрации метана в газовой фазе. Они имеют немонотонный характер. Для алмазных покрытий, полученных при концентрации аргона 60% и разных концентрациях азота 6%, 13% и 19%, кривые удельного сопротивления имеют минимум при концентрации метана около 1.5% независимо от содержания в газовой фазе азота (рис. 4).

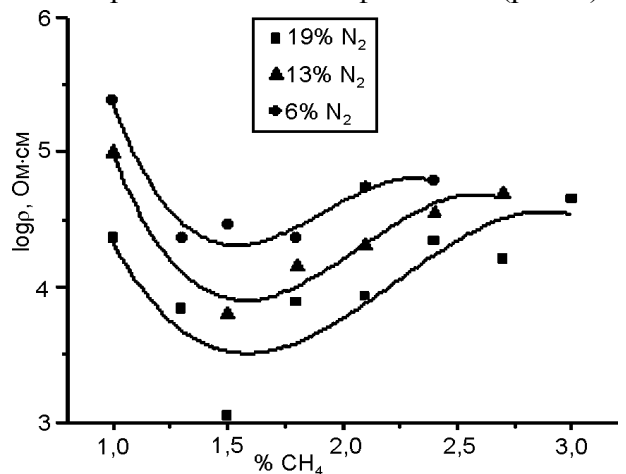


Рис. 4. Зависимость удельного сопротивления алмазных покрытий от концентрации метана в газовой фазе для разных концентраций азота 6%, 13% и 19%. Концентрация аргона в газовой фазе 60%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i концентрация i - компоненты газовой смеси.

Увеличение концентрации аргона до 65% смещает положение минимума на кривой зависимости удельного сопротивления алмазной пленки от концентрации метана в район 2% (рис. 5).

Зависимость удельного сопротивления легированного азотом алмазного покрытия от

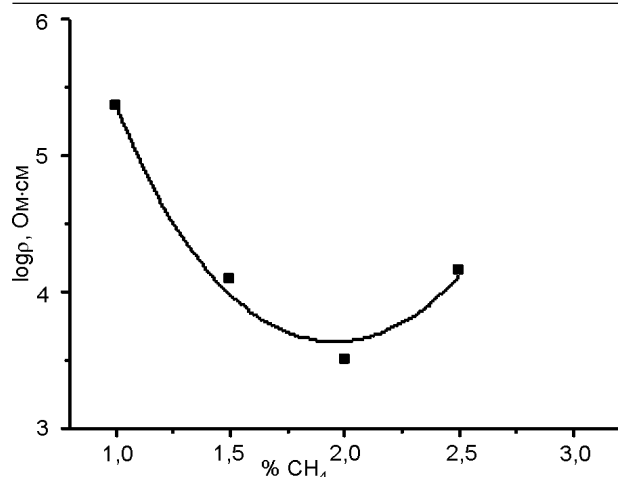


Рис. 5. Зависимость удельного сопротивления алмазного покрытия от концентрации метана в газовой фазе. Концентрация азота в газовой фазе 19%, концентрация аргона 65%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i – концентрация i – компоненты газовой смеси.

концентрации аргона в газовой фазе представлена на рис. 6. Как видно, полученная зависимость также не монотонна с минимумом в районе концентрации аргона 65%. Увеличение концентрации аргона в газовой фазе выше этой величины вызывает резкий рост удельного сопротивления получаемых алмазных покрытий.

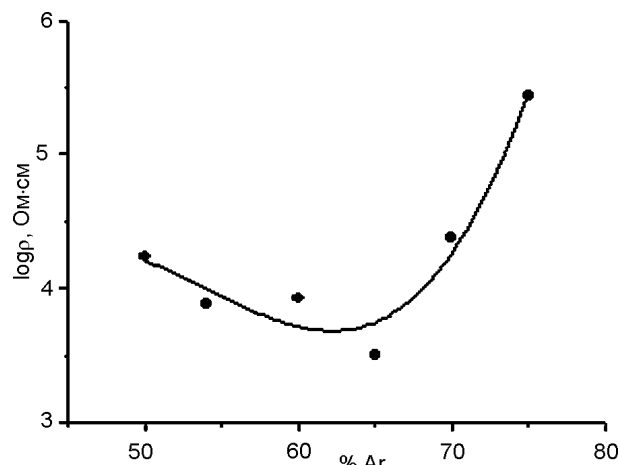


Рис. 6. Зависимость удельного сопротивления алмазного покрытия от концентрации аргона в газовой фазе. Концентрация азота в газовой фазе 19%, концентрация метана 2%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i – концентрация i – компоненты газовой смеси.

Как свидетельствуют исследования [3, 4, 15], появление заметной электропроводности алмазных пленок при легировании азотом наблюдается лишь для пленок в наноструктурном состоянии. Это связывают с тем, что электропроводность наноструктурных алмаз-

ных пленок определяется проводимостью не зёрен алмаза, а повышенной электропроводностью межзёренных границ, состоящих из углерода с sp^2 -гибридизацией и других, не алмазных форм углерода.

Исходя из этого, величина электропроводности алмазных пленок должна зависеть как от количества границ зерен в единице объема пленки алмаза, т.е. от размера зерна, так и от величины электропроводности самих межзёренных прослоек.

На рис. 7а, б приведены зависимости размеров ОКР алмазных покрытий от концентрации метана и аргона в газовой фазе.

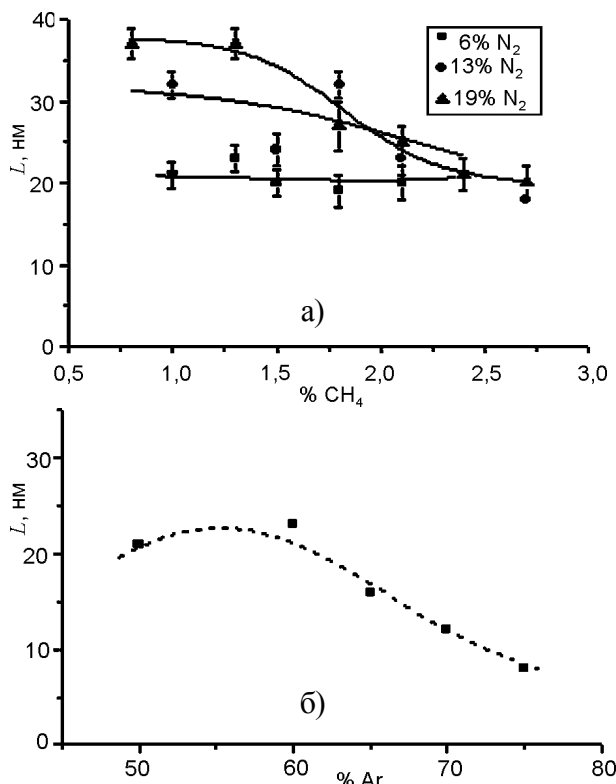


Рис. 7. Зависимость размера ОКР покрытий алмаза: а) от концентрации метана в газовой фазе для разных концентраций азота 6%, 13% и 19%. Концентрация аргона в газовой фазе 60%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i – концентрация i – компоненты газовой смеси; б) от концентрации аргона в газовой фазе. Концентрация азота в газовой фазе 19%, концентрация метана 2%, концентрация водорода – из расчета: $100\% - C_{\text{CH}_4} - C_{\text{Ar}} - C_{\text{N}_2}$, где C_i – концентрация i – компоненты газовой смеси.

Сравнение графиков зависимости удельного сопротивления алмазных покрытий (рис. 5 и 6) с зависимостями размеров ОКР этих покрытий от условий получения (рис. 7) показывает, что не наблюдается корреляции, как между значениями рассматриваемых

величин, так и характером их изменений. Следовательно, в данном случае, изменение электропроводности наноструктурных алмазных пленок при изменении условий синтеза можно объяснить, прежде всего, изменением структуры и электропроводности границ зерен.

Зависимости удельного сопротивления легированных наноструктурных алмазных пленок от концентрации азота в газовой фазе, приведены в работах [7, 8, 14, 15]. Они, как и в данной работе, характеризуются резким уменьшением величины удельного сопротивления при увеличении концентрации азота выше 5 – 10% и последующим его выходом на плато при концентрации азота свыше 25%. Такое совпадение, несмотря на отличия в способах возбуждения плазмы и других условий синтеза легированных азотом алмазных пленок, может свидетельствовать о том, что полученная зависимость величины удельного сопротивления от концентрации азота в газовой фазе имеет общий фундаментальный характер.

Сравнить полученные нами результаты по изменению величины удельного сопротивления в зависимости от концентрации метана и аргона в газовой фазе с работами других авторов не удалось ввиду ограниченности литературных данных. Тем не менее, проведенные исследования показали, что на величину удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий может оказывать сильное влияние не только изменение концентрации азота, но и изменение концентрации других газов (аргона, метана, водорода), входящих в состав в газовой фазы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенные исследования влияния состава газовой фазы, содержащей азот, метан, аргон и водород, на величину удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий, синтезированных в плазме тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, показали:

1. Зависимость величины удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий от концентрации азота в газовой фазе имеет монотонный характер с резким

уменьшением удельного сопротивления при увеличении концентрации азота до ~15% и дальнейшим выходом на плато при концентрациях азота более 25 – 30%. Такой характер полученной зависимости величины удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий от концентрации азота в газовой фазе коррелирует с результатами исследований других авторов, несмотря на различие способов возбуждения плазмы и других условий синтеза наноструктурных алмазных пленок. Это может свидетельствовать о том, что подобная зависимость величины удельного сопротивления от концентрации азота в газовой фазе для случая синтеза наноструктурных алмазных покрытий носит общий, фундаментальный характер.

2. Зависимости величины удельного сопротивления наноструктурных алмазных покрытий от концентрации метана и аргона имеют более сложный характер по сравнению с зависимостью этой величины от концентрации азота. Отсутствие корреляции между изменениями величины удельного сопротивления и величины ОКР исследованных покрытий указывает на то, что изменения электропроводности наноструктурных алмазных пленок при изменении условий их синтеза связаны, прежде всего, с изменениями структуры границ зерен алмазных пленок.
3. Удельное сопротивление наноструктурных алмазных покрытий зависит не только от концентрации азота в газовой фазе, но также и от концентраций других компонент газовой фазы и соотношения их концентраций между собой. Синтез наноструктурных алмазных пленок с минимально возможным удельным сопротивлением требует не только оптимизации концентраций всех компонентов в газовой фазе, как показано в данной работе, но, безусловно, и оптимизации других важных параметров, таких как температура подложки, мощность разряда и др. В этом отношении, достигнутое в данной работе уменьшение удельного сопротивления с $7 \cdot 10^6$ Ом·см до $1,7 \cdot 10^3$ Ом·см благодаря оптимизации состава газовой сме-

си, нельзя считать окончательным и по данному вопросу требуется проведение дальнейших исследований.

ЛИТЕРАТУРА

- Williams O.A. Nanocrystalline diamond//Diamond&Related Materials. – 2011. – Vol. 20. – P. 621-640.
- Orlando Auciello, Anirudha V. Sumant. Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices//Diamond&Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 699-718.
- Williams O.A., Nesladek M., Daenen M., Michelson S., Hoffman A., Osawa E., Haenen K., Jackman R.B. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond//Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1080-1088.
- Williams O.A., Curat S., Gerbi J.E., Gruen D.M., Jackman R.B. N-type conductivity in ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 85. P. 1680-1682.
- Gruen D.M. Nanocrystalline diamond films//Annu. Rev. Mater. Sci. – 1999. – Vol. 29. – P. 211-259.
- Lin T., Yu G.Y., Wee A.T.S., Shen Kian Ping Loh Z.X. Compositional mapping of the argon-methane-hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system//Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77. – P. 2692-2694.
- Bhattacharyya S., Auciello O., Birrell J., Carlisle J.A., Goyette A.N., Gruen D.M., Krauss A.R., Schlueter J., Sumant A., Zapol P. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – P. 1441-1443.
- Ralchenko V., Pimenov S., Konov V., Khomich A., Saveliev A., Popovich A., Vlasov I., Zavedeev E., Bozhko A., Loubnin E., Khmel'nitskii R. Nitrogenated nanocrystalline diamond films: Thermal and optical properties//Diamond and Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 2067-2073.
- Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк О.М., Стрельницкий В.Е. Влияние состава газовой фазы на морфологию алмазных пленок, получаемых при возбуждении плазмы в скрещенных Е/Н полях//Материалы 21 Междунар. симпоз. “Тонкие пленки в электронике” (Москва), ОАО “ЦНИТИ ТЕХНОМАШ” – 2008. – С. 377-382.
- Василенко Р.Л., Воеводин В.Н., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Кошевой К.И., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Влияние азота на структуру нанокристаллических алмазных покрытий, получаемых в плазме тлеющего разряда//Материалы 5 Міжнар. наук. конф. “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур”. Т. 1. (Харків). – 2011. – С. 135-139.
- Грицына В.И., Дудник С.Ф., Кошевой К.И., Опалев О.А., Стрельницкий В.Е. Влияние состава газовой фазы и тока тлеющего разряда на кинетику роста легированных азотом наноструктурных алмазных покрытий//Физическая инженерия поверхности. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 308-315.
- Ковтонюк Н.Ф., Концевой Ю.А. Измерения параметров полупроводниковых материалов. – М.: Металлургия, 1970. – 432 с.
- Левин А.И. Теоретические основы электрохимии. – М.: Металлургия, 1972. – 544 с.
- Ma K.L., Zhang W.J., Zou Y.S., Chong, Leung K.M., Bello I., Lee S.T. Electrical properties of nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films//Diamond&Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 626-630.
- Teii K., Ikeda T. Conductive and resistive nanocrystalline diamond films studied by Raman spectroscopy//Diamond&Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 753-756.

LITERATURA

- Williams O.A. Nanocrystalline diamond//Diamond&Related Materials. – 2011. – Vol. 20. – P. 621-640.
- Orlando Auciello, Anirudha V. Sumant. Status review of the science and technology of ultrananocrystalline diamond (UNCD™) films and application to multifunctional devices//Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 699-718.
- Williams O.A., Nesladek M., Daenen M., Michelson S., Hoffman A., Osawa E., Haenen K., Jackman R.B. Growth, electronic properties and applications of nanodiamond//Diamond and Related Materials. – 2008. – Vol. 17. – P. 1080-1088.
- Williams O.A., Curat S., Gerbi J.E., Gruen D.M., Jackman R.B. N-type conductivity in ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 85. – P. 1680-1682.
- Gruen D.M. Nanocrystalline diamond films//Annu. Rev. Mater. Sci. – 1999. – Vol. 29. – P. 211-259.

6. Lin T., Yu G.Y., Wee A.T.S., Shen Kian Ping Loh Z.X. Compositional mapping of the argon-methane-hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system//Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77. – P. 2692-2694.
7. Bhattacharyya S., Auciello O., Birrell J., Carlisle J.A., Goyette A.N., Gruen D.M., Krauss A.R., Schlueter J., Sumant A., Zapol P. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – P. 1441-1443.
8. Ralchenko V., Pimenov S., Konov V., Khomich A., Saveliev A., Popovich A., Vlasov I., Zavedeev E., Bozhko A., Loubnin E., R Khmel'nitskii. Nitrogenated nanocrystalline diamond films: Thermal and optical properties//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 2067-2073.
9. Vyrovec I.I., Gricyna V.I., Dudnik S.F., Opalev O.A., Reshetnyak O.M., Strel'nickij V.E. Vliyanie sostava gazovoj fazy na morfologiyualmaznyh plenok, poluchaemyh pri vzbuzhdenii plazmy v skreschennyh E/N polyah//Materialy 21 Mezhdunarodnogo simpoziuma "Tonkie plenki v 'elektronike", Moskva, OAO "CNITI TEHNO-MASH". – 2008. – S. 377-382.
10. Vasilenko R.L., Voevodin V.N., Gricyna V.I., Dudnik S.F., Koshevoj K.I., Opalev O.A., Reshetnyak E.N., Strel'nickij V.E. Vliyanie azota na strukturu nanokristallicheskihalmaznyh pokrytij, poluchaemyh v plazme tleyuschego razryada//Materialy 5 Mizhnar. nauk. konf. "Fiziko-himichni osnovi formuvannya i modifikacii mikro- ta nanostruktur". T. 1. (Harkiv). – 2011. – S. 135-139.
11. Gricyna V.I., Dudnik S.F., Koshevoj K.I., Opalev O.A., Strel'nickij V.E. Vliyanie sostava gazovoj fazy i toka tleyuschego razryada na kinetiku rosta legirovannyh azotom nanostrukturnyhalmaznyh pokrytij//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2012. – T. 10, № 4. – S. 308-315.
12. Kovtonyuk N.F., Koncevoj Yu.A. Izmereniya parametrov poluprovodnikovyh materialov. – M.: Metallurgiya, 1970. – 432 s.
13. Levin A.I. Teoreticheskie osnovy 'elektrohimii. – M.: Metallurgiya, 1972. – 544 s.
14. Ma K., Zhang W., Zou Y.S., Chong, Leung K.M., Bello I., Lee S.T. Electrical properties of nitrogen incorporated nanocrystalline diamond films//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 626-630.
15. Teii K., Ikeda T. Conductive and resistive nanocrystalline diamond films studied by Raman spectroscopy//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 753-756.

ПЕРЕОХЛАЖДЕНИЕ ПРИ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ВИСМУТА В МНОГОСЛОЙНЫХ ПЛЁНКАХ Cu-Bi-Cu И C-Bi-C

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

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Украина

Поступила в редакцию 11.11.2013

В работе методами измерения электросопротивления и *in situ* электронографии проведено исследование фазовых переходов плавление-кристаллизация в тонких слоях висмута, находящихся между сплошными толстыми плёнками меди и углерода. Определены величины предельного переохлаждения жидкой фазы в исследуемых слоистых системах. Обнаружены различия в кинетике кристаллизации расплава висмута в медной и углеродной матрицах, обусловленные различным контактным взаимодействием компонентов.

Ключевые слова: переохлаждение, гистерезис плавление-кристаллизация, *in situ* электронография.

ПЕРЕОХОЛОДЖЕННЯ ПРИ КРИСТАЛІЗАЦІЇ ВІСМУТУ В БАГАТОШАРОВИХ ПЛІВКАХ Cu-Bi-Cu ТА C-Bi-C

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

У роботі методами вимірювання електричного опору та *in situ* електронографії проведено дослідження фазових перетворень плавлення-кристалізація в тонких шарах вісмуту, що знаходяться між суцільними товстими плівками міді та вуглецю. Визначено величини максимального переохолодження рідкої фази в досліджуваних багатошарових плівках. Виявлено відмінності у кінетиці кристалізації розплаву вісмуту у мідній та вуглецевій матрицях, обумовленні різною взаємодією компонентів.

Ключові слова: переохолодження, гістерезис плавлення-кристалізація, *in situ* електронографія.

SUPERCOOLING DURING CRYSTALLIZATION OF BISMUTH IN MULTILAYER FILM Cu-Bi-Cu AND C-Bi-C

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

The paper, with the methods of measurement of electrical resistance and *in situ* electron diffraction, was studied the phase transitions melting-crystallization in thin layers of bismuth, that are located between thick continuous films of copper and carbon. It has been determined the value of limiting supercooling during the crystallization of bismuth in contact with copper and carbon. There has been detected the differences in the kinetics of crystallization of a melt of bismuth in the copper and carbon matrixes which are caused by the various contact interaction of the components.

Key words: supercooling, hysteresis melting-crystallization, *in situ* electron diffraction.

ВВЕДЕНИЕ

Фазовые переходы в конденсированных плёнках, а также условия образования и температурный интервал существования в них равновесных и метастабильных фаз являются объектом пристального изучения в течение многих лет [1 – 11]. За это время создано множество экспериментальных методик, в частности, методы, основанные на изменении акустических свойств среды в процессе фазового перехода [5 – 7], методы, использующие подложки с температурным градиентом и основанные на изменении морфологической структуры плёнки при фазовом переходе [1 – 4] и др. Построены различные теоретические

модели, например [8 – 10], накоплен обширный эмпирический материал, касающийся закономерностей плавления и кристаллизации в однокомпонентных высокодисперсных системах.

Весьма эффективным способом исследования границ и условий стабильности переохлаждённой жидкой фазы в высокодисперсных системах является метод, основанный на изучении механизма конденсации исследуемых веществ при различных температурах [1, 2, 11]. В этом методе предельное переохлаждение жидкой фазы, которое может быть достигнуто в данных условиях, определяется по температуре смены механизма конденсации

данного вещества на подложке от механизма пар→жидкость к механизму пар→кристалл. С использованием этого метода накоплен обширный экспериментальный материал [11], касающийся как влияния вакуумных условий, так и материала подложки на величину переохлаждения.

Необходимо отметить, что изучение фазовых переходов в высокодисперсных материалах и нанокompозитных структурах важно не только для фундаментального понимания явлений зародышеобразования при плавлении и кристаллизации, но и для различных технологических применений, для которых важно знание границ и условий существования стабильных и метастабильных фаз. Однако величина переохлаждения чувствительна к большому числу различного рода плохо контролируемых факторов, главными из которых являются примеси. Ограничить влияние неконтролируемых примесей можно использованием двухкомпонентных материалов типа “легкоплавкий компонент – тугоплавкая матрица”. В этом случае можно создать условия, при которых единственной примесью, влияющей на переохлаждение, будет твёрдая матрица, защищающая переохлаждённый расплав от других веществ. Хорошей моделью, значительно упрощающей проведение исследований подобных систем, являются многослойные, в частности двухкомпонентные, плёнки, в которых легкоплавкий компонент размещён между слоями тугоплавкого, играющего роль матрицы.

Перспективным способом исследования закономерностей фазовых переходов в бинарных плёночных системах, может служить терморезистивный метод, основанный на измерении электросопротивления образца при его нагреве и охлаждении. Как установлено в работах [11 – 15] на кривых зависимости электросопротивления многослойных плёнок от температуры при нагреве и охлаждении наблюдаются особенности, состоящие в резком изменении электросопротивления. При этом температура одного скачка сопротивления, наблюдающегося при нагреве, совпадает с температурой плавления легкоплавкого компонента (T_3), а температура второго, наблюдающегося на кривых охлаждения, авторами

[11 – 15] была интерпретирована как температура кристаллизации соответствующего переохлаждённого расплава (T_g).

Однако метод определения температуры кристаллизации по измерению электросопротивления является косвенным и нуждается в независимом подтверждении. В связи с этим представляется целесообразным провести исследования фазовых переходов в слоистых плёночных системах с привлечением прямых методов определения существования жидкой фазы, а также с использованием в качестве тугоплавкой матрицы веществ, существенно различающихся по степени взаимодействия с легкоплавким компонентом.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объектов исследования были выбраны многослойные плёнки Cu-Bi-Cu и C-Bi-C, в которых тонкий слой легкоплавкого компонента (массовая толщина 5 – 30 нм) находился между более толстыми сплошными плёнками более тугоплавких веществ. Данные системы характеризуются низкой растворимостью компонент в твёрдом состоянии и отсутствием химических соединений. Система Bi-Cu относится к эвтектическому типу с вырожденной эвтектикой, температура которой равна 270,6 °С и незначительно отличается от температуры плавления чистого вещества.

Осаждение плёнок проводили в вакууме $\sim 10^{-6}$ мм.рт.ст. В первой серии экспериментов осуществлялись терморезистивные исследования указанных систем. Для этого исследуемые вещества путём последовательной конденсации осаждались на стеклянную, либо поликорковую подложку с предварительно нанесёнными медными контактами. Измерение электросопротивления поликристаллических плёночных систем выполнялось по четырёхточечной схеме. После завершения конденсации, без разгерметизации вакуумной камеры, производилась серия циклов нагрев-охлаждение образцов с автоматической регистрацией температуры и соответствующего ей сопротивления. Разработанный для решения данной задачи программно-аппаратный комплекс, позволяет варьировать скорость нагрева в диапазоне 0.1 – 1 К/с и производить до десяти измерений в секунду.

Во второй серии экспериментов конденсация образцов Cu-Bi-Cu выполнялась на свежие сколы KCl, на которые предварительно была осаждена углеродная плёнка толщиной около 20 нм. После завершения конденсации образцы извлекались из вакуумной камеры и помещались для электронографических исследований в просвечивающий электронный микроскоп ЭМВ 100БР, оснащенный разработанной в лаборатории приставкой для *in situ* нагрева образцов. Система управления нагревом позволяет производить нагрев и охлаждение с необходимой скоростью и длительное время удерживать заданную температуру образца с точностью не хуже 1 К.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты исследования зависимости сопротивления от температуры для систем Cu-Bi-Cu и C-Bi-C представлены на рис. 1.

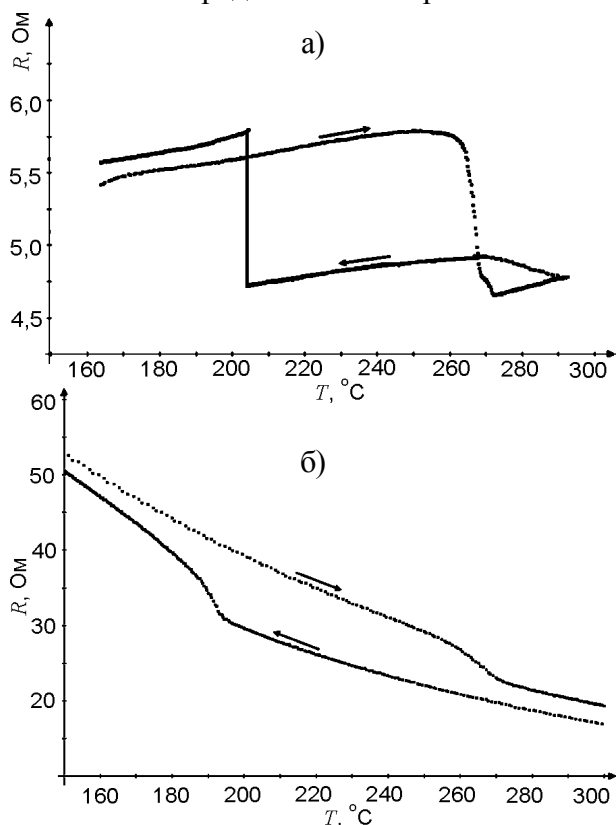


Рис. 1. Графики зависимости сопротивления от температуры для систем Cu-Bi-Cu (а) и C-Bi-C (б).

Кривая нагрева образцов не имеет особенностей до температуры плавления. Однако, при приближении к ней наблюдается спад электросопротивления, происходящий в интервале температур 10 – 15 К, который соот-

ветствует плавлению висмута. Некоторое размытие интервала плавления наблюдалось и в других работах [16], и связано как с увеличением роли диффузионных процессов при предплавильных температурах, так и с разбросом частиц, составляющих плёнку, по размерам.

Кривая охлаждения также не имеет особенностей до температуры T_g , по достижении которой наблюдается возрастание электросопротивления, свидетельствующее, по нашему предположению, о кристаллизации переохлаждённого расплава. Величина T_g зависит от материала матрицы и равна 205 °С для плёнок Cu-Bi-Cu и 170 °С для C-Bi-C.

Величина абсолютного переохлаждения $\Delta T = (T_s - T_g)$ в случае плёнок Cu-Bi-Cu равна 65 К, что составляет 0.12 T_s , а для C-Bi-C $\Delta T = 100$ К, что соответствует относительно переохлаждению равному 0.19 T_s . Величина относительного переохлаждения, определённая для системы C-Bi-C соответствует значению, полученному авторами [5, 11] для плёнок, осажденных в вакууме 10^{-6} мм рт. ст.

Как видим, переход от матрицы сильно взаимодействующей с легкоплавким компонентом к инертной увеличивает величину переохлаждения примерно в полтора раза. Это согласуется с результатами работ [1, 2, 11] в соответствии с которыми величина переохлаждения жидкой фазы определяется степенью взаимодействия расплава с подложкой.

Стоит отметить, что скачки электросопротивления не могут быть связаны с диффузионными процессами, а образующаяся в системе переохлаждённая жидкость достаточно стабильна, поскольку длительная выдержка (около 1 часа) образца при температуре выше T_g , но ниже температуры плавления не приводит к кристаллизации.

При этом, как видно из рис. 1а), кристаллизация переохлаждённой фазы в случае медной матрицы происходит практически мгновенно (быстрее, чем за 0.1 с и в температурном интервале менее чем 0.01 К). Это может быть свидетельством существования в плёнках Cu-Bi-Cu единой системы включений легкоплавкого материала.

В случае углеродной матрицы кристаллизация происходит в интервале температур

около 20 К (рис. 1б)). Поскольку кристаллизация, начавшись в одном месте, быстро распространяется по всему расплаву, находящемуся в контакте с образовавшейся кристаллической фазой, такой характер кристаллизации свидетельствует о существовании в системе С-Bi-C большого количества отдельных включений Bi, кристаллизирующихся независимо.

Отличия в процессе кристаллизации плёнок Cu-Bi-Cu и С-Bi-C вероятно связаны с различным характером смачивания в данных системах. Поскольку висмут хорошо смачивает медь, его расплав распространяется по всему образцу и границам кристаллитов, образуя единую систему включений, которая кристаллизуется как целое. В отличие от медной, углеродная матрица практически не смачивается расплавом висмута. При этом жидкий металл, стремясь собраться в изолированные частички сферической формы, каждая из которых имеет свою температуру кристаллизации.

Строго говоря, измерение электросопротивления является косвенным методом обнаружения фазовых переходов и нуждается в независимом подтверждении. Для обоснования связи скачков электросопротивления с фазовыми переходами образцы Cu-Bi-Cu исследовались электронографически в процессе *in situ* нагрева и охлаждения в колонне электронографа. На рис. 2 приведена серия электронограмм, полученных от данной системы и соответствующих различным температурам.

Как видно из рис. 2 на электронограммах соответствующих нагреву образца и снятых до температуры T_s , присутствуют дифракционные рефлексии от кристаллических висмута и меди. На электронограмме снятой выше T_s линии кристаллического висмута уже отсутствуют. При охлаждении в диапазоне температур $T_s < T < T_g$ на электронограммах также отсутствуют линии кристаллического висмута, которые обнаруживаются лишь после охлаждения плёнки до температуры $T_g \approx 210^\circ\text{C}$, соответствующей температуре предельного переохлаждения, полученной по данным терморезистивных исследований. Это свидетельствует о том, что в интервале температур $T_s < T < T_g$ в исследуемых образцах

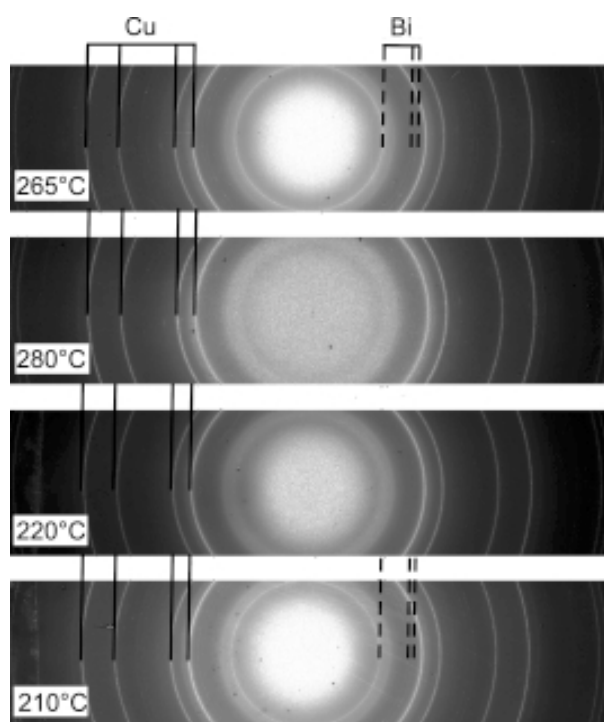


Рис. 2. Электронограммы системы Cu-Bi-Cu, соответствующие различным температурам.

висмут находится в жидком переохлаждённом состоянии. Совпадение температур предельного переохлаждения полученных электронографически и терморезистивным методом является достаточным основанием для сопоставления скачков электросопротивления с фазовыми переходами.

Стоит отметить, что длительная выдержка образца при температуре $T_s < T < T_g$ не приводит к появлению линий кристаллического висмута. Следовательно, формирующийся в системе переохлаждённый расплав легкоплавкого компонента стабилен в интервале температур $T_s < T < T_g$ и кристаллизуется лишь при охлаждении до T_g .

ВЫВОДЫ

Проведено исследование гистерезиса плавление-кристаллизация в слоистых плёночных системах Cu-Bi-Cu и С-Bi-C. Определены величины относительного переохлаждения включений висмута в матрице из меди и углерода, равные 0.12 и 0.19 соответственно. С помощью *in situ* электронографических исследований получены прямые подтверждения связи скачков, наблюдающихся на зависимостях электросопротивления плёнок от температуры, с фазовыми переходами. Установлено, что кри-

таллизация легкоплавкого компонента в случае металлической матрицы происходит практически мгновенно по всему образцу, в то время как процесс кристаллизации в углеродной матрице растянут по температуре и, по-видимому, представляет собой серию независимых фазовых переходов, происходящих в отдельных частицах. Полученные результаты указывают на то, что основным фактором, определяющим величину переохлаждения, является степень взаимодействия легкоплавкого компонента с тугоплавкой матрицей.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Сухов В.Н. Переохлаждение при кристаллизации металлов в островковых вакуумных конденсатах//Физика металлов и металловедение. – 1994. – Т. 78, № 3. – С. 87-92.
2. Glagkikh N.T., Dukarov S.V., Sukhov V.N. Investigation of supercooling during metal crystallization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates//Z. fur Metallkunde. – 1996. – Vol. 87, No. 3. – P. 233-239.
3. Палатник Л.С., Комник Ю.Ф. О критической температуре конденсации Bi, Pb и Sn//Физика металлов и металловедение. – 1960. – Т. 10. – С. 632-636.
4. Gladkikh N.T., Bogatyrenko S.I., Kryshstal A.P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system//Appl. Surf. Science. – 2003. – Vol. 219, № 3-4. – P. 338-346.
5. Колендовский М.М., Богатыренко С.И., Крышталь А.П., Гладких Н.Т. Пьезокварцевый резонатор как in situ метод изучения фазовых переходов в тонких пленках металлов и сплавов//Журнал технической физики. – 2012. – Т. 82, Вып. 6. – С. 115-121.
6. Черная Е.В. Акустические исследования фазовых переходов в кристаллах и нанокompозитах//Акустический журнал. – 2008. – Т. 54, № 6. – С. 926-938.
7. Charnaya E.V., Plotnikov P., Michel D. Tien C. Borisov B.F., Soronina I.G., Martinova E.I. Acoustic studies of melting and freezing for mercury embedded into Vycor glass//Physica B. – 2001. – Vol. 299, № 1-2. – P. 56-63.
8. Бембель А.Г., Зубов Е.Г., Зубков В.В. Термодинамические модели плавления кристаллизации малых частиц//Вестник ТвГУ. Серия “Физика”. – 2004. – № 4(6). – С. 144-147.
9. Замулин И.С., Гафнер С.Л. Исследование методом молекулярной динамики некоторых физических свойств нанокластеров Pt и Pd при процессах плавления//Матер. московской междунар. науч.-тех. конф. INTERMATIC (Москва). Ч. 1. – 2012. – С. 15-18.
10. Бембель А.Г., Васильев С.А., Михеева А.А. Компьютерное моделирование структурных и фазовых превращений металлических нанокластеров//Матер. московской междунар. науч.-тех. конф. INTERMATIC (Москва). Ч. 1. – 2012. – С. 45-48.
11. Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П., Ларин В.И., Сухов В.Н., Богатыренко С.И. Поверхностные явления и фазовые превращения в конденсированных плёнках/Под ред. проф. Н.Т. Гладких. – Харьков: ХНУ имени В.Н. Каразина, 2004. – 276 с.
12. Колендовский М.М., Богатыренко С.И., Крышталь А.П., Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Самсоник А.Л., Сухов Р.В. Переохлаждение при кристаллизации пленок висмута на германиевой подложке//Адгезия расплавов и пайка материалов. – 2007. – № 40. – С. 55-62.
13. Богатыренко С.И., Гладких Н.Т., Дукаров С.В., Крышталь А.П. Плавление и кристаллизация в слоистой пленочной системе Ge-V//Физическая инженерия поверхности. – 2004. – Т. 2, № 1-2. – С. 32-36.
14. Богатыренко С.И., Дукаров С.В., Колендовский М.М., Крышталь А.П. Плавление-кристаллизация наночастиц Sn, Bi и Pb в контакте с Al//36. Наук. праць “Фізико-хімічні основи формування і модифікації мікро- та наноструктур”. Харків: НФТЦ. – 2007. – С. 38-42.
15. Колендовский М.М., Богатыренко С.И., Крышталь О.П. Переохлаждение при кристаллизации в слоистой пленочной системе Al/Pb/Al//Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 31, № 6. – С. 855-862.
16. Сухов В.Н., Дукаров С.В., Чурилов И.Г., Петрушенко С.И., Павлов А.В. Плавление поликристаллических плёнок свинца и висмута на аморфных углеродных подложках//Физическая инженерия поверхности. – 2012. – Т. 10, № 4. – С. 423-429.

LITERATURA

1. Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Suhov V.N. Pereohlazhdenie pri kristallizacii metallov v ostrovkovykh vakuumnykh kondensatah//Fizika metallov i metallovedenie. – 1994. – Т. 78, № 3. – С. 87-92.
2. Glagkikh N.T., Dukarov S.V., Sukhov V.N. Investigation of supercooling during metal crystal-

- lization under conditions close to weightlessness using island vacuum condensates//Z. fur Metallkunde. – 1996. – Vol. 87, No. 3. – P. 233-239.
3. Palatnik L.S., Komnik Yu.F. O kriticheskoj temperature kondensacii Bi, Pb i Sn//Fizika metallov i metallovedenie. – 1960. – T. 10. – S. 632-636.
 4. Gladkikh N.T., Bogatyrenko S.I., Kryshthal' A.P., Anton R. Melting point lowering of thin metal films (Me = In, Sn, Bi, Pb) in Al/Me/Al film system//Appl. Surf. Science. – 2003. – Vol. 219, № 3-4. – P. 338-346.
 5. Kolendovskij M.M., Bogatyrenko S.I., Kryshthal' A.P., Gladkikh N.T. P'ezokvarcevyj rezonator kak in-situ metod izucheniya fazovyh perehodov v tonkih plenках metallov i splavov//Zhurnal tehnicheckoj fiziki. – 2012. – T. 82, Byp. 6. – S. 115-121.
 6. Chernaya E.V. Akusticheskie issledovaniya fazovyh perehodov v kristallah i nanokompozitah//Akusticheskij zhurnal. – 2008. – T. 54, № 6. – S. 926-938.
 7. Charnaya E.V., Plotnikov P., Michel D. Tien C. Borisov B.F., Soronina I.G., Martinova E.I. Acoustic studies of melting and freezing for mercury embedded into Vycor glass//Physica B. – 2001. – Vol. 299, № 1-2. – P. 56-63.
 8. Bembel' A.G., Zubov E.G., Zubkov V.V. Termodynamicheskie modeli plavlениya kristallizacii malyh chastic//Vestnik TvGU. Seriya "Fizika". – 2004. – № 4(6). – S. 144-147.
 9. Zamulin I.S., Gafner S.L. Issledovanie metodom molekulyarnoj dinamiki nekotoryh fizicheskikh svojstv nanoklasterov Pt i Pd pri processah plavlениya//Mater. moskovskoj mezhdun. nauch.-teh. konf. INTERMATIC (Moskva). Ch. 1. – 2012. – S. 15-18.
 10. Bembel' A.G., Vasil'ev S.A., Miheeva A.A. Komp'yuternoe modelirovanie strukturnyh i fazovyh prevraschenij metallicheskih nanoklasterah//Mater. moskovskoj mezhdunar. nauch.-teh. konf. INTERMATIC (Moskva). Ch. 1. – 2012. – S. 45-48.
 11. Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Kryshthal' A.P., Larin V.I., Suhov V.N., Bogatyrenko S.I. Poverhnostnye yavleniya i fazovye prevrascheniya v kondensirovannyh plenках/Pod red. prof. N.T. Gladkikh. – Har'kov: HNU imeni V.N. Karazina, 2004. – 276 s.
 12. Kolendovskij M.M., Bogatyrenko S.I., Kryshthal' A.P., Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Samsunik A.L., Suhov R.V. Pereohlazhdenie pri kristallizacii plenok vismута na germanievoj podlozhke //Adgeziya rasplavov i pajka materialov. – 2007. – № 40. – S. 55-62.
 13. Bogatyrenko S.I., Gladkikh N.T., Dukarov S.V., Kryshthal' A.P. Plavlениe i kristallizaciya v sloistoj plenochnoj sisteme Ge-B//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2004. – T. 2, № 1-2. – S. 32-36.
 14. Bogatyrenko S.I., Dukarov S.V., Kolendovskij M.M., Kryshthal' A.P. Plavlениe-kristallizaciya nanochastic Sn, Bi i Pb v kontakte s Al//Zb. Nauk. prac' "Fiziko-himichni osnovi formuvannya i modifikacii mikro- ta nanostruktur". Harkiv: NFTC. – 2007. – S.38-42.
 15. Kolendovskij M.M., Bogatyrenko S.I., Kryshthal' O.P. Pereohlazhdenie pri kristallizacii v sloistoj plenochnoj sisteme Al/Pb/Al//Metallofizika i novejschie tehnologii. – 2009. – T. 31, № 6. – S.855-862.
 16. Suhov V.N., Dukarov S.V., Churilov I.G., Petrushenko S.I., Pavlov A.V. Plavlениe polikristallicheskikh plenok svinca i vismута na amorfnyh uglerodnih podlozhkah//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2012. – T. 10, № 4. – S. 423-429.

О ДИФфуЗИОННОМ ПЕРЕМЕШИВАНИИ В СЛОИСТОЙ ПЛЕНОЧНОЙ СИСТЕМЕ Ag-Pd

А.П. Крыштал, С.И. Богатыренко, Р.В. Сухов, А.А. Миненков

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Украина

Поступила в редакцию 02.10.2013

Исследовано формирование однородного твердого раствора в слоистой пленочной системе Ag-Pd с толщиной слоев по 60 нм при *in situ* нагреве в ПЭМ. Пленочная система формировалась путем последовательной конденсации компонентов в вакууме при комнатной температуре подложки. Показано, что, начиная с температуры 180 °С, в системе Ag-Pd активируются диффузионные процессы, которые уже при температуре 350 °С приводят к полной гомогенизации пленочной системы по всей толщине.

Ключевые слова: плёночная система Ag-Pd, *in situ* нагрев в ПЭМ, гомогенизация.

ПРО ДИФфуЗИЙНЕ ПЕРЕМІШУВАННЯ В ШАРУВАТІЙ ПЛІВКОВІЙ СИСТЕМІ Ag-Pd

О.П. Криштал, С.І. Богатыренко, Р.В. Сухов, О.О. Міненков

Досліджено формування однорідного твердого розчину в шаруватій плівковій системі Ag-Pd з товщиною шарів по 60 нм при *in situ* нагріванні в ПЕМ. Плівкова система формувалася шляхом послідовної конденсації компонентів у вакуумі при кімнатній температурі підкладки. Показано, що, починаючи з температури 180 °С, в системі Ag-Pd активуються дифузійні процеси, які вже при температурі 350 °С призводять до повної гомогенізації плівкової системи по всій товщині.

Ключові слова: плівкова система Ag-Pd, *in situ* нагрівання в ПЭМ, гомогенізація

ON THE DIFFUSIONAL MIXING IN Ag-Pd LAYERED FILM SYSTEM

A.P. Kryshstal, S.I. Bogatyrenko, R.V. Sukhov, A.A. Minenkov

The formation of homogeneous solid solution in Ag-Pd layered film system with 60 nm layer thick was investigated by means of *in situ* TEM heating. The film system was formed by sequential deposition of components in vacuum on the substrate at room temperature. It has been shown that diffusion processes in the system under study were activated starting from a temperature 180 °C. These processes were completed at 350 °C and led to a total homogenization of the film system over its entire thickness.

Keywords: film system Ag-Pd, *in situ* TEM heating, homogenization.

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что диффузионные процессы в наноразмерных системах протекают значительно интенсивнее по сравнению с макросистемами [1], хотя количественные данные об энергиях активации и коэффициентах диффузии ограничены даже для однокомпонентных и простейших бинарных наноразмерных систем. Это связано со сложностью экспериментального исследования диффузии в системах с пониженной размерностью и множеством факторов, влияющих на кинетику ее протекания [2]. При этом наиболее детальную информацию при исследовании диффузии можно получить, как правило, при помощи *in situ* методов. *In situ* просвечивающая электронная микроскопия является одним из самых

мощных методов изучения процессов взаимодействия в наноразмерных объектах [3, 4]. Однако использование изолированных наночастиц на углеродных подложках требует учета взаимодействия материала подложки с исследуемой системой, что значительно усложняет интерпретацию результатов [5]. В настоящей работе предлагается использовать слоистые пленочные системы, получаемые последовательной конденсацией компонентов в вакууме, для исследования диффузии в бинарных системах. Такой подход обеспечивает контакт компонентов системы на атомарном уровне и нивелирует влияние свободной поверхности и подложки на исследуемые эффекты. Целью данной работы являлось изучение процесса гомогенизации в слоистой

плёночной системе при ее нагреве непосредственно в электронном микроскопе.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования была выбрана слоистая плёночная система Ag-Pd. Компоненты этой системы образуют фазовую диаграмму типа сигара с неограниченной растворимостью компонентов в твердом и жидком состояниях. При этом параметры кристаллической решетки серебра и палладия (0.408 и 0.389 нм соответственно) значительно отличаются друг от друга, что позволяет дифракционными методами надежно фиксировать состояние системы и определять момент формирования однородного твердого раствора в результате диффузионного перемешивания компонентов.

Исследуемые плёночные системы получались посредством электроннолучевого испарения компонентов из независимых источников в вакууме $1 \cdot 10^{-7}$ Торр. На свежий скол монокристалла KCl, находящийся при комнатной температуре, последовательно конденсировались пленки C, Pd и Ag толщиной 20, 60, 60 нм, соответственно. Пленка углерода предотвращала взаимодействие монокристалла соли с исследуемой плёночной системой Pd-Ag. После конденсации пленка C/Pd/Ag отделялась от подложки путем растворения соли в дистиллированной воде и помещалась на электронно-микроскопическую сеточку.

Структура плёночной системы исследовалась *in situ* в просвечивающем электронном микроскопе ПЕМ-125К в диапазоне температур от 20 до 800 °С с использованием специального держателя для нагрева образцов. Особенность данного держателя состояла в том, что нагревание образцов проводилось путем пропускания электрического тока непосредственно через специально подготовленную электронно-микроскопическую сеточку. Такой способ нагрева обеспечивал малую инерционность системы и позволял минимизировать термический дрейф объекта. Для определения температуры объекта держатель с электронно-микроскопической сеточкой предварительно калибровался на

стенде, созданном на базе высоковакуумной установки ВУП-5М, и состоящем из пирометра и прецизионного источника питания, которые управлялись при помощи специально разработанной программой для ПК. Для каждой электронно-микроскопической сеточки снималась зависимость ее температуры от величины пропускаемого электрического тока. Точность определения температуры сеточки составляла 2%. Малый размер ячейки (использовались никелевые сеточки толщиной 30 мкм и размером ячейки 37×37 мкм), совместно с хорошей теплопроводностью образца, обеспечивали, в рамках погрешности измерения, одинаковую температуру по всей площади ячейки. Скорость нагрева в различных экспериментах варьировалась в диапазоне от 0.1 до 1 К/сек. Поскольку значительного изменения поведения образцов при различных скоростях нагрева не наблюдалось, то принималось, что в любой момент времени исследуемая плёночная система Ag-Pd находилась в состоянии близком к равновесному при данной температуре.

Микродифракционная картина плёночной системы регистрировалась с помощью системы САИ-1 на базе цифровой видеокамеры. Использование видеокамеры позволяло проводить непрерывную регистрацию микродифракционного изображения системы в процессе ее нагрева.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На рис.1 приведены характерные микродифракционные картины исследуемой плёночной системы Ag-Pd при различных температурах и соответствующие фотометрические кривые. Размер областей когерентности, оцененный в соответствии с выражением Селякова-Шеррера для обоих металлов при комнатной температуре, принимает значение ≈ 5 нм. Изменение угла наклона образца по отношению к пучку электронов не приводило к перераспределению интенсивности линий дифракционной картины, что, совместно с малым размером областей когерентности, указывает на мозаичную мелкодисперсную структуру плёночной системы по всей ее толщине. Видно, что при повышении температуры двухфазная плёночная система Ag-Pd

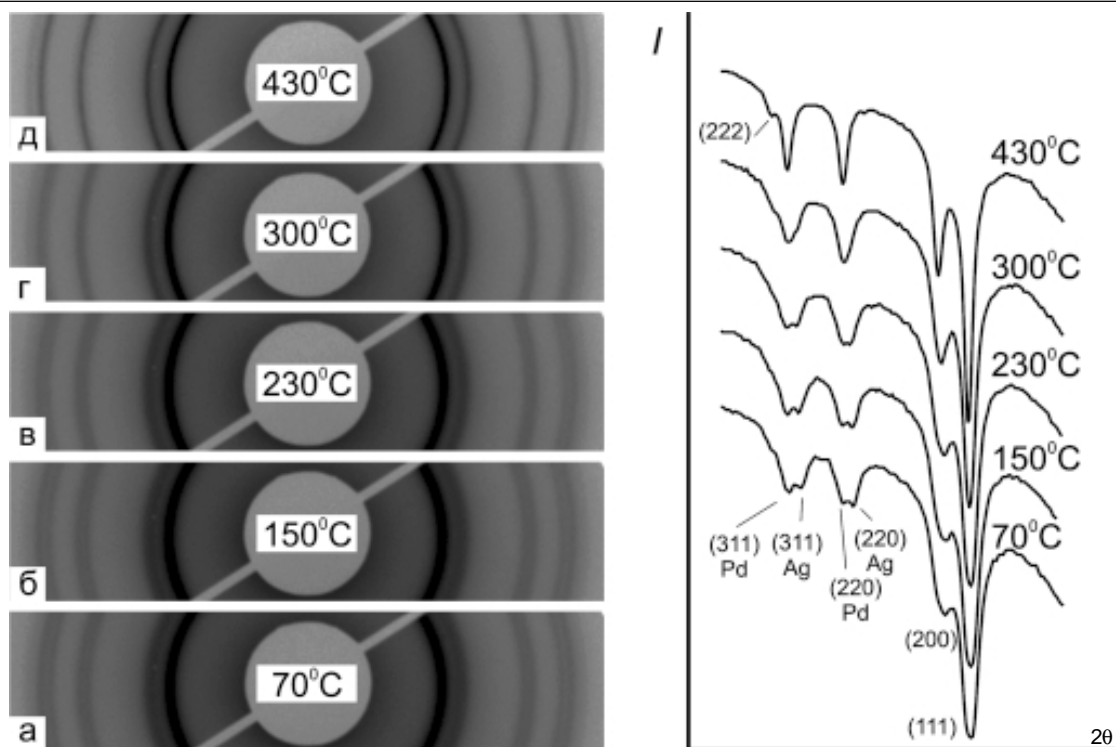


Рис. 1. Микродифракционные картины пленочной системы Ag-Pd при различных температурах и их фотометрические кривые.

(рис. 1а) постепенно переходит в гомогенную систему, состоящую из однородного твердого раствора по всей толщине пленки (рис. 1г, д).

Для того чтобы определить область температур, в которой протекают диффузионные процессы в исследуемой системе, была проведена количественная обработка видеопоследовательности с шагом по температуре в 10 К. В качестве критерия использовалась интенсивность и полуширина двойного пика (220) на фотометрических кривых электронограмм (рис. 1). Такой выбор обусловлен тем, что при повышении температуры и, следовательно, активации диффузионных процессов, пики серебра и палладия на электронограммах расширяются и сближаются, вследствие чего идентифицировать положение каждого из них по отдельности затруднительно. Выбор пиков (220) обусловлен тем, что эти рефлексы достаточно интенсивны и хорошо различимы на электронограммах, а также отсутствием близлежащих линий, влияющих на форму пиков. Результаты приведены на рис. 1.

Видно, что по мере нагрева до температуры $\approx 180^\circ\text{C}$ электронограмма не изменялась (рис. 1б), отчетливо наблюдались линии, соответствующие пленкам серебра и палладия,

их интенсивности и полуширина оставались постоянными (рис. 2). Начиная с температуры $\approx 180^\circ\text{C}$, активируются диффузионные процессы: линии, соответствующие пленке серебра, начинают смещаться в сторону больших углов, при этом положение линий палладия остается практически неизменным (рис. 1в). Этот факт однозначно указывает на направление диффузии: палладий диффундирует в серебро. Сближение линий приводит к незначительному росту интенсивности двойного пика, и при температуре 300 – 350 $^\circ\text{C}$ данный процесс завершается полным слиянием линий, на электронограмме присутствует лишь одна система линий (рис. 1г), соответствующая дифракции от однородного твердого раствора, что указывает на полную гомогенизацию системы. Дальнейшее повышение температуры не изменяло характер электронограммы, а влияло лишь на интенсивность линий и, соответственно, на полуширину пика. Так, до температуры $\approx 430^\circ\text{C}$ происходило постепенное сужение всех линий при одновременном росте их интенсивности (рис. 1д). При более высоких температурах интенсивность и полуширина пиков электронограммы оставались неизменными вплоть до температур $\approx 600^\circ\text{C}$, начиная с ко-

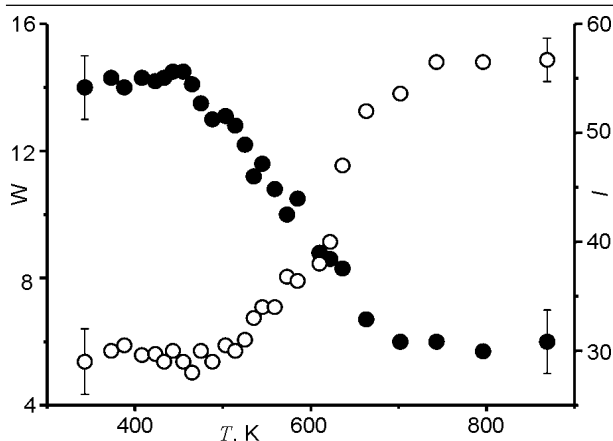


Рис. 2. Зависимость полуширины (●) и интенсивности (○) пика (220) от температуры.

торой на кольцах появляются отдельные рефлексы, указывающие на существенное увеличение размеров кристаллитов.

Необходимо отметить, что коэффициент диффузии в системе Ag-Pd, как правило, достигает экспериментально измеряемых величин при температурах выше 400 °С [6]. Активация диффузии в эпитаксиальных монокристаллических пленках Pd/Ag [2] также наблюдалась при температурах около 400 °С. Естественно предположить, что наблюдаемое диффузионное перемешивание компонентов в исследуемой системе при температурах 180 °С – 350 °С связано именно с мелкодисперсной структурой слоистой пленочной системы Ag/Pd, что согласуется с результатами работы [1]. В то же время для полного понимания процессов происходящих в таких системах требуются дальнейшие исследования.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gleiter H. Diffusion in Nanostructured Metals// Phys. Stat. Sol. (b).– 1992. – № 172. – P. 41-51.
2. Kosevich V., Gladkikh A.N., Karpovskiy M., Klimenko V. Interdiffusion in Two-Layer Pd/Ag

- Films I. The Effects of Interphase Boundaries// Interface Science.–1994.– Vol. 2. – P. 247-259.
3. Asoro M., Kovar D., Shao-Horn Y., Allard L., Ferreira P.J. Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: in situ observation by aberration-corrected HAADF STEM//Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21. – P. 025701.
4. Lee J.G. and Moria H. Particle-size dependence of alloy phase formation in isolated particles in the In-Sn system//J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – Vol. A 21. – P. 32.
5. Sutter Eli A., Sutter Peter W. Giant carbon solubility in Au nanoparticles//J. Mater. Sci. – 2011. – Vol. 46. – P. 7090-7097.
6. Vasilyev A.D., Bekrenev A.N. Influence of free surface and interfaces on diffusion coefficients in Pd-Ag and Pd-Au polycrystalline thin films systems//Applied Surface Science. – 2000. – Vol. 161. – P. 14-19.

LITERATURA

1. Gleiter H. Diffusion in Nanostructured Metals// Phys. Stat. Sol. (b).– 1992. – № 172. – P. 41-51.
2. Kosevich V., Gladkikh A.N., Karpovskiy M., Klimenko V. Interdiffusion in Two-Layer Pd/Ag Films I. The Effects of Interphase Boundaries// Interface Science.–1994.– Vol. 2. – P. 247-259.
3. Asoro M., Kovar D., Shao-Horn Y., Allard L., Ferreira P.J. Coalescence and sintering of Pt nanoparticles: in situ observation by aberration-corrected HAADF STEM//Nanotechnology. – 2010. – Vol. 21. – P. 025701.
4. Lee J.G. and Moria H. Particle-size dependence of alloy phase formation in isolated particles in the In-Sn system//J. Vac. Sci. Technol. – 2003. – Vol. A 21. – P. 32.
5. Sutter Eli A., Sutter Peter W. Giant carbon solubility in Au nanoparticles//J. Mater. Sci. – 2011. – Vol. 46. – P. 7090-7097.
6. Vasilyev A.D., Bekrenev A.N. Influence of free surface and interfaces on diffusion coefficients in Pd-Ag and Pd-Au polycrystalline thin films systems//Applied Surface Science. – 2000. – Vol. 161. – P. 14-19.

ВЛАСТИВОСТІ ГІБРИДНИХ СТРУКТУР, ВИРОЩЕНИХ НА ОСНОВІ НАНОКОМПЗИТУ (Ni-C) НА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВІЙ ПОВЕРХНІ (0001) GaSe

А.П. Бахтінов¹, В.М. Водоп'янов¹, З.Д. Ковалюк¹, З.Р. Кудринський¹,
В.В. Нетяга¹, В.В. Вишняк², В.Л. Карбівський², О.С. Литвин³

¹Інститут проблем матеріалознавства НАН України, Чернівецьке відділення
Україна

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

³Інститут фізики напівпровідників ім. В.Є. Лашкарьова НАН України, (Київ)
Україна

Надійшла до редакції 29.09.2013

Методами атомно-силової мікроскопії, рентгенівської фотоелектронної спектроскопії і комбінаційного розсіяння світла досліджені морфологія і хімічний склад металевих (Ni), вуглецевих, нанокмпозитних (Ni-C) і оксидних (Ga₂O₃) наноструктур, вирощених на ван-дер-ваальсовій поверхні шаруватого напівпровідника (0001) GaSe. Структури вирощувалися методом вакуумного осадження нанорозмірних крапель матеріалу, що випаровувався електронним пучком з рідкого іонного джерела в електричному полі. На атомарно-гладкій поверхні підкладки з молекулярним типом зв'язку були вирощені щільні (латеральна щільність > 10¹⁰ см⁻²) однорідні масиви інкапсульованих у вуглецеві оболонки наночастинок нікелю (Ni@C) з геометричними розмірами ~ 1 ÷ 15 нм. Досліджені процеси самоорганізації ансамблів наночастинок Ni і Ni@C на ван-дер-ваальсовій поверхні підкладки при її окисленні в умовах інтенсивного оптичного УФ опромінення. Досліджені процеси формування вуглецевих і нанокмпозитних (Ni-C) наноструктур на поверхнях (0001) GaSe з низькою концентрацією оборваних зв'язків (вакансій Se) і на окислених поверхнях Ga₂O₃/(0001) GaSe з високою концентрацією кисневих вакансій.

Ключові слова: нанокмпозити, гібридні структури, шаруваті кристали, GaSe.

СВОЙСТВА ГИБРИДНЫХ СТРУКТУР, ВЫРАЩЕННЫХ НА ОСНОВЕ НАНОКОМПЗИТА (Ni-C) НА ВАН-ДЕР-ВААЛЬСОВОЙ ПОВЕРХНОСТИ (0001) GaSe

А.П. Бахтинов, В.Н. Водопьянов, З.Д. Ковалюк, З.Р. Кудринский, В.В. Нетяга,
В.В. Вишняк, В.Л. Карбовский, О.С. Литвин

Методами атомно-силовой микроскопии, рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии и комбинационного рассеяния света исследованы морфология и химический состав металлических (Ni), углеродных, нанокмпозитных (Ni-C) и оксидных (Ga₂O₃) наноструктур, выращенных на ван-дер-ваальсовой поверхности слоистого полупроводника (0001) GaSe. Структуры выращивались методом вакуумного осаждения наноразмерных капель материала, испаряемого электронным пучком из жидкого ионного источника в электрическом поле. На атомарно гладкой поверхности подложки с молекулярным типом связи были выращены плотные (латеральная плотность > 10¹⁰ см⁻²) однородные массивы инкапсулированных в углеродные оболочки наночастиц никеля (Ni@C) с геометрическими размерами ~ 1 ÷ 15 нм. Исследованы процессы самоорганизации ансамблей наночастиц Ni и Ni@C на ван-дер-ваальсовой поверхности подложки при ее окислении в условиях интенсивного оптического УФ облучения. Также исследованы процессы формирования углеродных и нанокмпозитных (Ni-C) наноструктур на поверхностях (0001) GaSe с низкой концентрацией оборванных связей (вакансий Se) и на окисленных поверхностях Ga₂O₃/(0001) GaSe с высокой концентрацией кислородных вакансий.

Ключевые слова: нанокмпозиты, гибридные структуры, слоистые кристаллы, GaSe.

PROPERTIES OF HYBRID STRUCTURES GROWN ON THE BASIS OF (Ni-C) NANOCOMPOSITE ONTO (0001) GaSe VAN DER WAALS SURFACE

A.P. Bakhtinov, V.M. Vodopyanov, Z.D. Kovalyuk, Z.R. Kudrynskyi, V.V. Netyaga,
V.L. Karbivskyy, V.V. Vishniak, O.S. Lytvyn

Morphology and chemical composition of metal (Ni), carbon, nanocomposite (Ni-C) and oxide (Ga₂O₃) nanostructures grown onto van der Waals surface of a layered semiconductor (0001) GaSe were stu-

died by atomic force microscopy, X-ray photoelectron spectroscopy and Raman spectroscopy. The structures were grown by the technique of vacuum deposition of nanoscale droplets of the material evaporated by electron beam from a liquid ion source under an electric field. Dense (lateral density $> 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) uniform arrays of carbon-encapsulated nickel nanoparticles (Ni@C) with geometrical sizes of $\sim 1 \div 15 \text{ nm}$ were grown onto atomically smooth substrate surface with molecular bonding type. We report on the processes of self-organization of Ni and Ni@C nanoparticles arrays on van der Waals surface of the substrate during its oxidation under intensive optical UV irradiation. In addition, we report on the processes of formation of carbon and nanocomposite (Ni-C) nanostructures on (0001) GaSe surfaces with a low concentration of dangling bonds (Se vacancies) and on oxidized Ga_2O_3 /(0001) GaSe surfaces with a high concentration of oxygen vacancies.

Keywords: nanocomposites, hybrid structures, layered crystals, GaSe.

ВСТУП

Гібридні структури, сформовані на основі тонких нанорозмірних шарів напівпровідників (НП) і феромагнітних металів (ФМ), застосовуються в спінтронних пристроях для інжекції (екстракції) спін-поляризованих електронів [1, 2]. Для зменшення розсіяння спін-поляризованих електронів якість меж розділу між шарами в цих структурах повинна бути високою. Перспектива створення нових спінтронних пристроїв пов'язана із застосуванням в гібридних структурах вуглецевих наноструктурованих матеріалів: нанотрубок [3], графена [4] і багат шарового графена [5]. На основі епітаксійних структур ФМ/мультиграфен/ФМ (де в якості ФМ можуть використовуватися Ni (111) або Co (0001)) може бути створений спіновий фільтр, за своїми характеристиками близький до "ідеального" [5, 6]. Тонкі вуглецеві шари також застосовуються для інкапсуляції наночастинок ФМ з метою їх захисту від дії навколишнього середовища і для запобігання агломерації наночастинок. Інкапсульовані вуглецем магнітні наночастинок (ФМ@C) використовуються в біонанотехнологіях і в медицині [7]. У магнітних наноструктурах з металевими наночастинками, які розділені між собою тонкими ізолюючими прошарками, тунелювання електронів через бар'єри є спін-залежним [8, 9]. При транспорті електронів в цих структурах ефект кулонівської блокади провідності поєднується зі спіновою акумуляцією [9].

Атомарно-гладкі поверхні шарів напівпровідникових кристалів $A^{III}B^{VI}$ з молекулярним типом зв'язку (ван-дер-ваальсові (ВдВ) поверхні) характеризуються низькою щільністю поверхневих станів ($\leq 10^{10} \text{ cm}^{-2}$) і шорсткістю

менше 0,1 нм. Вони використовуються як підкладки при гетероепітаксії плівок шаруватих матеріалів з парової фази у вакуумі ("ВдВ-епітаксія") і вирощуванні різних молекулярних структур [10]. Слабка молекулярна взаємодія між матеріалом, що осаджується, і підкладкою дозволяє вирощувати на шаруватих підкладках тонкі шари нешаруватих матеріалів ("квазі ВдВ-епітаксія") [10]. У цих шарах відсутня механічна напруга навіть за наявності великого (до 50%) неузгодження параметрів кристалічних ґраток шару і підкладки. Якщо при такому механізмі росту хімічні реакції між плівкою, що осаджується, і шаруватою підкладкою відсутні, то між ними формується різка гетерогежа. Процеси росту вуглецевих наноструктур у вакуумі на ВдВ-поверхнях шаруватих кристалів досліджені недостатньо. Практично не вивчені їх морфологія і характер хімічних зв'язків між атомами в цих структурах. Такі дослідження проводилися раніше тільки для наноструктур фулеренів C_{60} і C_{70} , сформованих методом молекулярно-променевої епітаксії при низьких температурах осадження на ВдВ поверхнях GaSe і MoS_2 [10].

Інкапсульовані вуглецем наночастинок Ni@C і тонкі шари наноккомпозитного матеріалу (Ni-C) вирощувалися у вакуумі методом магнетронного розпилення на покритих оксидом SiO_2 підкладках Si (001) [11, 12], одночасним розпиленням Ni і C іонним пучком [13], методом електронно-променевого випаровування і осадження Ni на поверхні аморфного вуглецю [14], високоенергетичним осадженням іонів Ni і C з парової фази на SiO_2 [15]. Для вирощування металевих наночастинок у вакуумі використовувався метод нанесення матеріалу з рідкого іонного джерела в елект-

ричному полі [16]. Це джерело дозволяє отримувати іонні пучки тугоплавких металів і вуглецю [17]. Процес електрогідродинамічного диспергування тугоплавких металів і утворення нанорозмірних крапель з вузькою дисперсією геометричних розмірів забезпечуються при електронно-променевому нагріві поверхні металевго анода і зарядці крапель в потоці електронів [18]. Цей метод використовувався у даній роботі для формування гібридних структур на основі вуглецю і нікелю на ВдВ поверхні (0001) GaSe [19]. Проведені методом атомно-силової мікроскопії (АСМ) дослідження морфології поверхні шарів встановили високу якість гетеромеж в цих структурах. У сформованих за такою технологією гібридних структурах спостерігався ефект акумуляції спін-поляризованих електронів при кімнатній температурі [19]. Раніше було встановлено, що на гетеромежах гібридних структур Ni/GaSe, вирощених електронно-променевим випаровуванням Ni у вакуумі, формуються нанорозмірні включення [20]. Вони приводять до проявлення на вольт-амперних (ВАХ) і вольт-фарадних характеристиках цих структур при кімнатній температурі особливостей, пов'язаних з квантово-розмірним ефектами. Морфологія поверхні і хімічний склад наноструктур, сформованих на основі вуглецю і нікелю на поверхні (0001) GaSe, і стан гетеромеж в цих наноструктурах в роботах [19,20] детально не досліджувалися. У даній роботі представлені результати таких досліджень. У роботі також досліджені ВАХ гібридних вертикальних наноструктур з вбудованими в оксид Ga₂O₃ наночастинками Ni@C, які були сформовані на основі нікелю і вуглецю на поверхні (0001) GaSe.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

В якості підкладок, на яких вирощувалися наноструктури Ni, Ni-C і Ga₂O₃, використовувалися ВдВ поверхні (0001) GaSe. Ці поверхні отримувалися після сколювання шаруватих кристалів GaSe (ε-політип), вирощених методом Бріджмена. Питомий опір кристалів GaSe при $T = 300$ К складав величину $\sim 10^3 - 10^4$ Ом·см, концентрація дірок $p \sim 10^{14}$ см⁻³. Перед нанесенням шарів підкладки піддавалися термічній обробці у вакуумній камері при

$T = 200$ °С за методикою [20]. Цей процес проводився для видалення природних оксидів, які утворюються на дефектних ВдВ поверхнях шаруватих кристалів InSe і GaSe після адсорбції атмосферного кисню і гідроксильних груп [21].

Металеві (Ni) і композитні (Ni-C) наноструктури вирощувалися у вакуумі $\sim 10^{-4}$ Па з використанням рідкого іонного джерела. Для формування наночастинок цих матеріалів використовувався метод [18]. При вирощуванні нанокompозитного матеріалу (Ni-C) порошки металу і вуглецю змішувалися в співвідношенні 1:1 і поміщалися в графітовий електрод, який служив анодом. На цей електрод подавалася позитивна напруга $\sim 1000 - 3500$ В. Суміш порошоків (Ni-C) нагрівалася пучком електронів до температури ~ 1700 °С, при якій вона витримувалася протягом 20 хвилин. Випаровування матеріалу відбувалося при значеннях температури розплаву $\sim 1700 - 2200$ °С, при якій на фазових діаграмах системи Ni-C існує стійка рідка фаза карбіду нікелю Ni₃C [22]. У процесі вирощування зона росту наноструктур опромінювалася високоенергетичним УФ випромінюванням за допомогою галогенної лампи з кварцевою оболонкою КГМ-500. Оптичне випромінювання впливає на формування рідких крапель, хімічні зв'язки у вуглецевих наноматеріалах, фазові діаграми і процеси сегрегації в сплавах різних матеріалів [23], а також на магнітні властивості наноструктурованого вуглецю [24].

Формування оксидних наноструктур Ga₂O₃ на ВдВ поверхні GaSe здійснювалося при нагріві цієї поверхні в атмосфері, що містить кисень. Шари оксиду нанометрової товщини вирощувалися за методикою [19]. При цьому поверхня підкладки GaSe (0001) опромінювалася високоенергетичним УФ випромінюванням.

Морфологія поверхні наноструктур досліджувалася з допомогою атомного-силового мікроскопа Nanoscope IIIa Dimension 3000SPM (Digital Instruments). АСМ вимірювання проводилися в режимі періодичного контакту (tapping mode). Радіус вістря зонду АСМ не перевищував 10 нм. Виміри проводилися на повітрі (ex situ) після виготовлення зразків.

Для дослідження хімічного складу вирощених наноструктур і характеристики хімічних зв'язків в системі “шарувата підкладка-осаджений матеріал” використовувався метод рентгенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС). Вимірювання проводилися у високому вакуумі $\sim 10^{-7}$ Па на устаткуванні, що входить у вимірювальний комплекс JSPM-4610. В якості джерела іонізуючого випромінювання використовувався алюмінієвий анод з характерним випромінюванням Al K α (енергія збуджуючих фотонів 1486,6 еВ). Прискорююча напруга складала 10 кВ, струм ~ 15 мА. Аналізатор енергій забезпечував енергетичну роздільну здатність не гірше 0,1 еВ. Енергетична шкала електронних спектрів калібрувалася по положенню лінії Au 4f_{7/2}.

Спектри комбінаційного розсіювання світла (КРС) структур вимірювалися при $T = 300$ К за допомогою автоматизованої установки, створеної на основі подвійного монохроматора ДФС-24. В якості джерела збудження використовувався аргонний лазер з довжиною хвилі 514,5 нм. Спектральна роздільна здатність складала $\sim 1,5$ см⁻¹.

ВАХ гібридних структур досліджувалися у темноті з використанням вимірювального комплексу Solartron SI 1286 в діапазоні температур 77 ÷ 300 К.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНІ РЕЗУЛЬТАТИ І ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

МОРФОЛОГІЯ І ХІМІЧНИЙ СКЛАД НАНОСТРУКТУР, СФОРМОВАНИХ НА ПОВЕРХНІ (0001) GaSe

МЕТАЛЕВІ (Ni) НАНОСТРУКТУРИ

На АСМ-зображенні поверхні (0001) GaSe після осадження Ni спостерігаються наночастинки, які не мають кристалографічного огранювання (рис. 1). Масиви цих частинок характеризуються великим розкидом за геометричними розмірами. Висота часток не перевищує 2,5 нм, а їх латеральний розмір менше 50 нм. Така форма характерна для рідких крапель металу, які сплющуються при зіткненні з підкладкою [16]. На рис. 1 видно, що наночастинки неоднорідно розподілені по поверхні підкладки і утворюють окремі скупчення. На

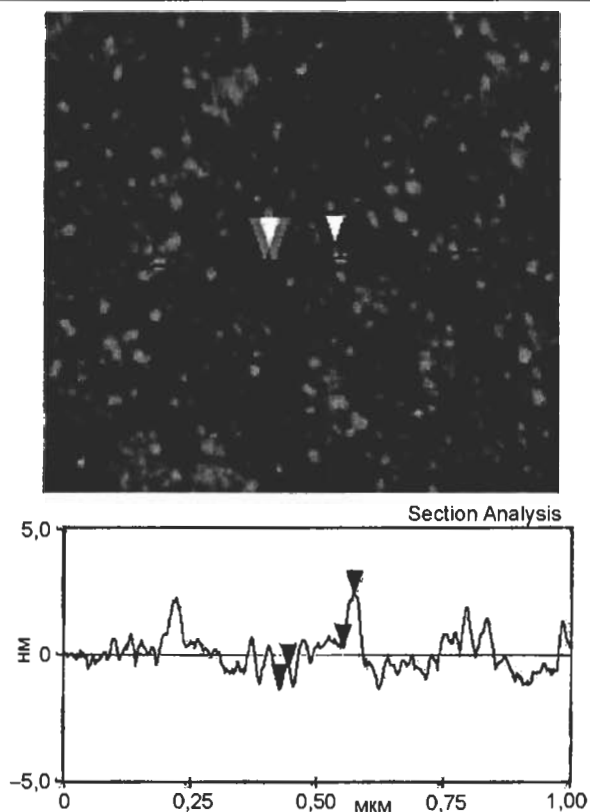


Рис. 1. АСМ-зображення поверхні наноструктури Ni/GaSe, сформованої після осадження Ni на поверхню (0001) GaSe.

поверхні (0001) GaSe спостерігаються горби і впадини, характерні для деформованих поверхонь шаруватих кристалів. Деформаційні процеси, які спостерігаються при осадженні металів перехідної групи на цю поверхню [20], пов'язані з протіканням хімічних реакцій [25] і з руйнуванням верхніх шарів GaSe [26].

Хімічні стани елементів на ВдВ поверхні підкладки GaSe визначалися після формування наноструктур шляхом аналізу фотоелектронних ліній Ga 3d, Se 3d, Ni 2p, C 1s, O 1s. Ідентифікація хімічного складу наноструктур проводилася по енергетичному положенню цих ліній з використанням атласів еталонних спектрів і літературних даних. Відомо, що РФЕС характеризує шар поверхні зразка товщиною до 10 нм. Глибина аналізу залежить від довжини вільного пробігу фотоелектронів відносно непружних зіткнень. Для Ga 2p_{3/2} і Ga 3d вона складає $\sim 5,2$ Å і 17,6 Å, відповідно. Кристал GaSe (ϵ -політип) характеризується постійною кристалічної ґратки $c = 15.996$ Å. Він містить два шари в елементарній комірці. Кожен шар складається з чотирьох атомних площин елементів Se-Ga-Ga-Se, розташова-

них перпендикулярно вісі симетрії *C* гексагонального кристала. Тому для отримання більш повної інформації про хімічну взаємодію між атомами осадженого матеріалу і підкладки GaSe, а також при окисленні GaSe при аналізі РФЕС спектрів зазвичай використовуються фотоелектронні лінії Ga 3d і Se 3d [25 – 27]. Пік при 18,6 еВ, який спостерігається на фотоелектронній лінії Ga 3d (рис. 2), відповідає елементарному Ga.

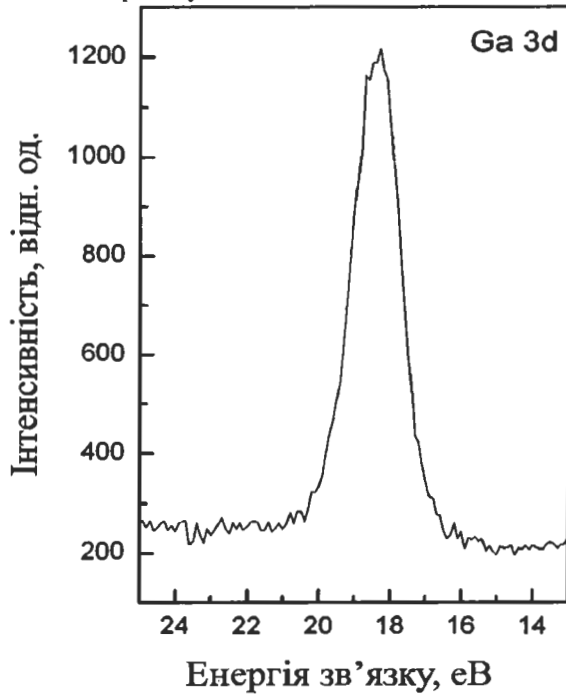


Рис. 2. Фотоелектронна лінія Ga 3d, отримана для наноструктури Ni/GaSe.

На рис. 2 спостерігається перегин з боку великих енергій зв'язку, який свідчить про наявність лінії Ga₂O₃ (енергія ~20,3 еВ [27]). На формування оксиду Ga₂O₃ на поверхні (0001) GaSe після нанесення Ni також вказує пік на лінії O 1s, розташований при 531,1 еВ [27] (рис. 3).

При осадженні Ni на поверхню (0001) GaSe хімічного зсуву лінії Se 3d (рис. 4) не спостерігалось.

Отримані результати добре узгоджуються з результатами РФЕС досліджень поверхні (0001) GaSe, проведених після осадження на цю поверхню Fe [26] і Ni [25]. Осадження перехідних металів на підкладку GaSe супроводжується розривом хімічних зв'язків між атомами Ga і Se у верхніх шарах кристала [25, 26] і окисненням цих елементів [27]. Селен і

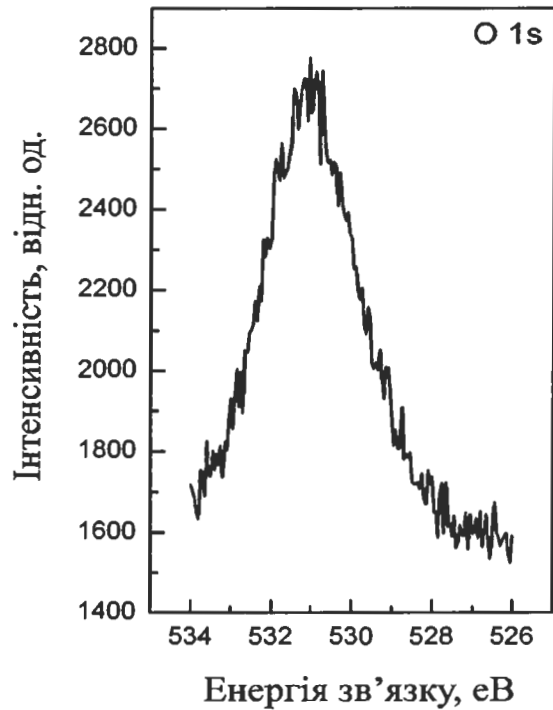


Рис. 3. Фотоелектронна лінія O 1s, отримана для наноструктури Ni/GaSe.

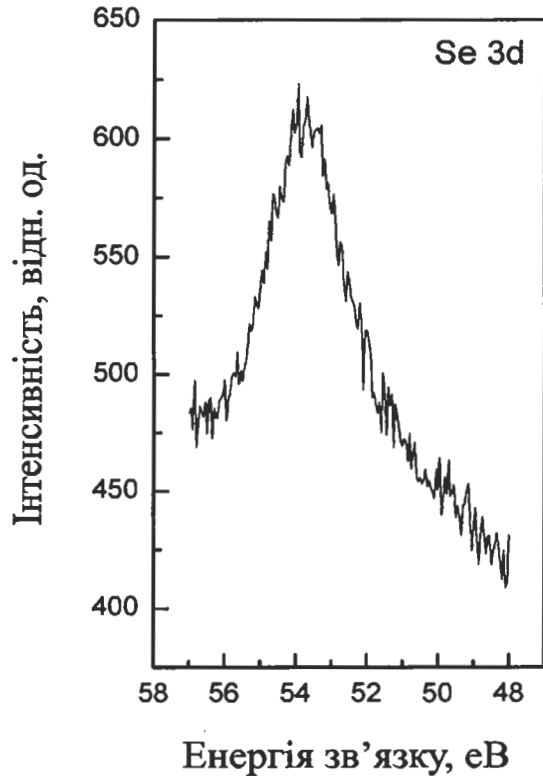


Рис. 4. Фотоелектронна лінія Se 3d, отримана для наноструктури Ni/GaSe.

його оксиди легко випаровуються у вакуумі. Внаслідок низького значення насиченого тиску пари атоми Ga залишаються на поверхні шаруватої підкладки, де формується Ga₂O₃, і випадують в міжшаровий простір.

КОМПЗИТНІ (Ni-C) НАНОСТРУКТУРИ

Композитні (Ni-C) наноструктури є однорідними масивами наночастинок з високою латеральною щільністю (рис. 5). Вони, як і наночастинок Ni (рис. 1), мають форму диска.

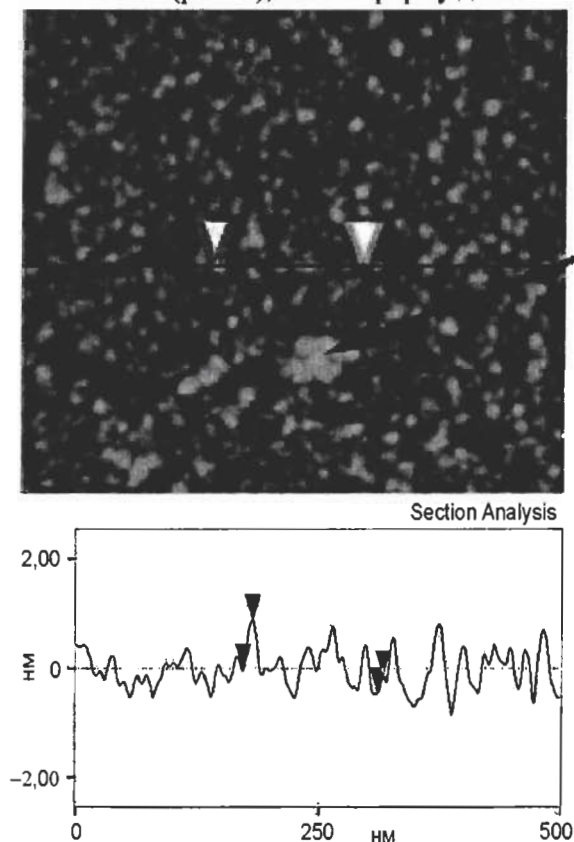


Рис. 5. АСМ-зображення поверхні композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe, сформованої після осадження крапель розплаву (Ni-C) на поверхню (0001) GaSe. Стрілкою вказаний дефект на поверхні осадженого шару. Дефект розташований у місці контакту наночастинки Ni, на якій відсутня вуглецева оболонка, з поверхнею (0001) GaSe.

Масиви наночастинок в цих структурах характеризуються дисперсією геометричних розмірів менше 35%, про що свідчать гістограми (рис. 6). Низьке значення середньоквадратичного відхилення поверхні наноструктур по висоті (менше 0,1 нм) свідчить про відсутність деформації верхніх шарів підкладки при осадженні нанокompозитних структур (Ni-C). При цьому хімічні реакції між матеріалом, що осаджується, і підкладкою не протікають. Про це свідчить положення піку на лінії Ga 3d при енергії ~19,7 еВ в РФЕС спектрі цих структур (рис. 7), яке відповідає хімічному зв'язку цього металу в монокристалах GaSe [27].

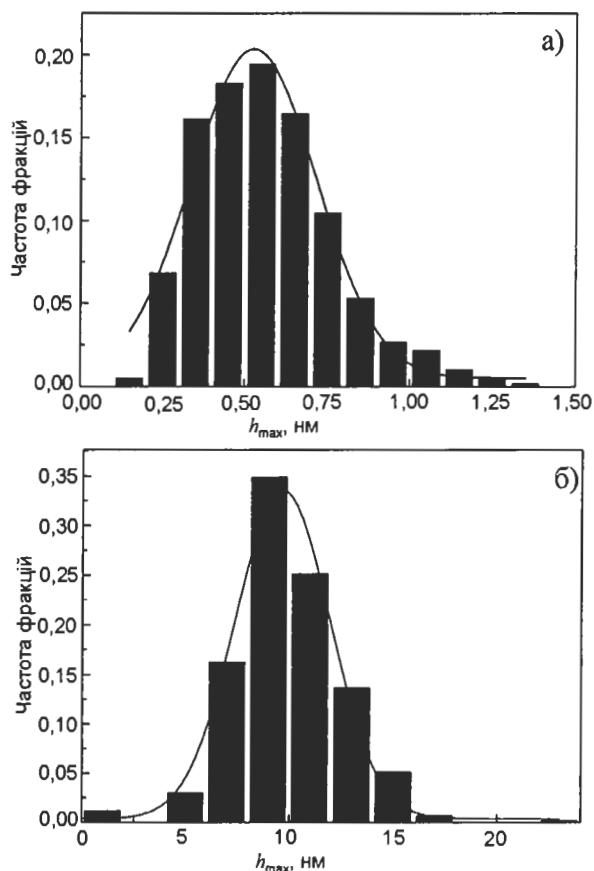


Рис. 6. Гістограми розподілу наночастинок в композитній наноструктурі (Ni-C)/GaSe по висоті (а) і по латеральних розмірах (б).

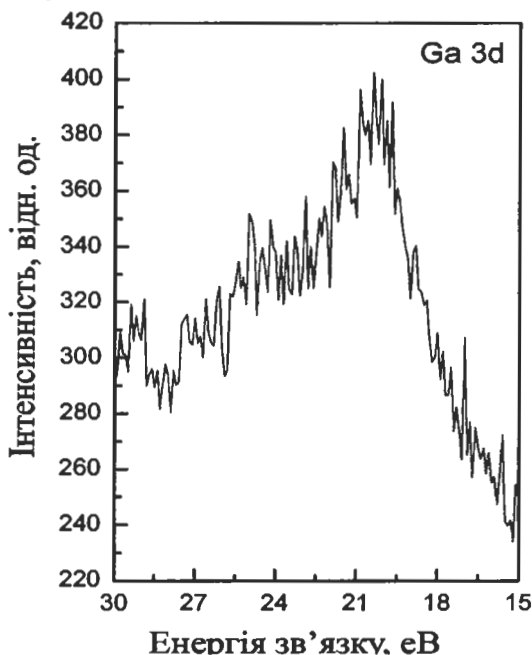


Рис. 7. Фотоелектронна лінія Ga 3d, отримана для композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe.

У спектрах C 1s нанокompозитних структур з одним шаром (рис. 8, крива 2) і з трьома шарами (рис. 8, крива 3) наночастинок, осадже-

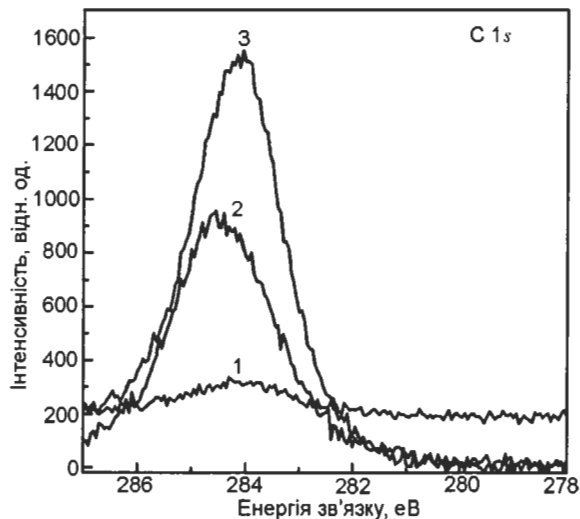


Рис. 8. Фотоелектронна лінія C 1s, отримана для поверхні(0001) GaSe (1) і для композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe: після осадження на поверхню (0001) GaSe одного шару наночастинок Ni@C (2), трьох шарів наночастинок Ni@C (3).

них на поверхню (0001) GaSe, спостерігаються максимуми при енергіях $\sim 284,4$ eV і $\sim 284,2$ eV, відповідно. Інтенсивність цих максимумів зростає зі збільшенням кількості осадженого матеріалу. Згідно з результатами РФЕС досліджень нанокompозитних структур (Ni-C) [11, 13] і наноструктур SiO₂ з нанокластерами вуглецю [28] енергії зв'язку для наноструктур з sp²-гібридизованими атомами вуглецю лежать в діапазоні 284,0 – 284,6 eV. На лінії Ni 2p_{3/2} в РФЕС спектрах нанокompозитних структур (Ni-C) з одним шаром (рис. 9, крива 1) і з трьома шарами (рис. 9, крива 3) наночастинок спостерігається максимум при енергії 852,2 eV.

Він відповідає металу Ni⁰ [11, 13, 29]. У РФЕС спектрі Ni структур, виготовлених без вуглецю, такий пік відсутній (рис. 9, крива 2). Максимум при енергії ~ 856 eV, який спостерігається в спектрах Ni 2p_{3/2} на рис. 9, вказує на наявність на поверхні структур фази Ni(OH)₂ [11, 13, 29]. Формування цієї фази, а також оксидів нікелю і галію відбувається при хемосорбції кисню і гідроксильних OH-груп на поверхні нанокompозитних структур (Ni-C), якщо наночастинок Ni не покриті вуглецевою оболонкою. Такі дефекти спостерігаються на АСМ-зображенні поверхні структур (показано стрілкою на рис. 5). Наявність максимуму на лінії Ni 2p_{3/2} для цих структур при енергії 252,2 eV свідчить про інкапсуляцію

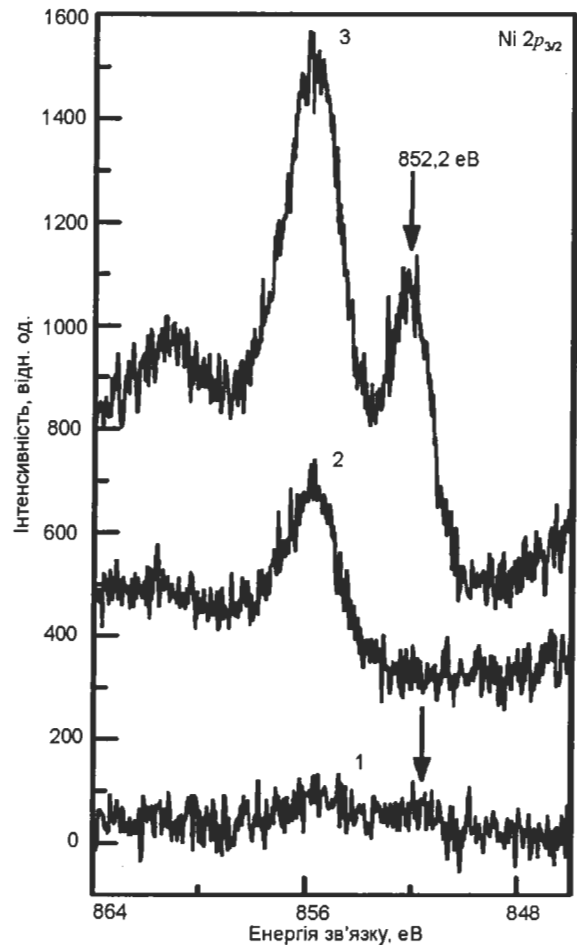


Рис. 9. Фотоелектронна лінія Ni 2p_{3/2}, отримана для наноструктури Ni/GaSe (2) і для композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe: після осадження на поверхню (0001) GaSe одного шару наночастинок Ni@C (1), трьох шарів наночастинок Ni@C (3).

наночастинок Ni вуглецем, який перешкоджає окисленню наночастинок [11, 30]. АСМ-зображення розподілу фазового контрасту на поверхні нанокompозитної (рис. 10а) і металеві (рис. 10б) наноструктур відрізняються. У структурах (Ni-C) на межі розділу між наночастинками спостерігається фаза, яка за своїми властивостями відрізняється від фази Ni.

Нанокompозитні структури (Ni-C), вирощені методами одночасного випаровування нікелю і вуглецю з різних джерел та магнетронного розпилення суміші (Ni-C), складаються з вуглецевої матриці і наночастинок Ni [11 – 15, 30]. Вуглецева матриця може бути в аморфному стані, або мати структуру графіту. Формування графітових оболонок на поверхні наночастинок Ni спостерігається після термічного відпалу вирощених структур [14, 30], при їх опроміненні потоком електронів [31] і оп-

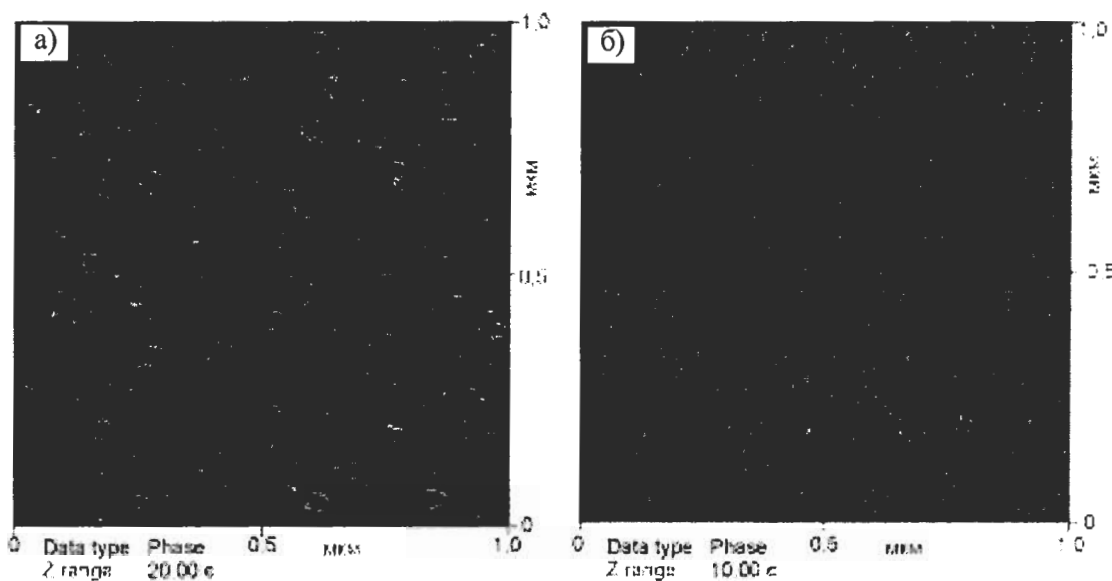


Рис. 10. АСМ-зображення розподілу фазового контрасту на поверхні наноконкомпозитної (Ni-C)/GaSe (а) і металевій Ni/GaSe (б) наноструктур.

тичним випромінюванням [23]. При виготовленні композитних наноструктур методом перенесення рідких нанорозмірних крапель Ni_3C в електричному полі, який використовувався в даній роботі, сегрегація вуглецю на поверхні крапель може відбуватися при їх оптичному опроміненні [7] і при швидкому охолодженні крапель на поверхні підкладки [30, 32]. У РФЕС спектрах наноконкомпозитних структур (Ni-C) (рис. 8) максимум при енергії $\sim 281,5$ еВ, який відповідає карбиду Ni_3C [11], відсутній.

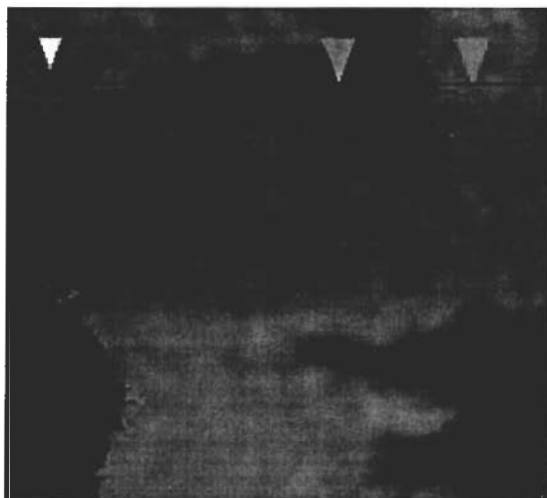
Процес самоорганізації наноконкомпозитних наноструктур (Ni-C) на ВдВ поверхні шаруватого напівпровідника здійснюється в результаті електростатичної взаємодії між зарядженими електричними краплями і цією поверхнею, ван-дер-ваальсової і диполь-дипольної електричної та магнітної взаємодії між наночастинками [33]. При осадженні нанорозмірних крапель матеріалів з рідкого іонного джерела латеральна щільність масивів НУ та їх геометричні розміри залежать від режимів осадження (напруги на аноді, анодного струму, щільності потоку електронів, що заряджає нанорозмірні краплі). Морфологія наноструктур визначається електричним потенціалом поверхні напівпровідникової підкладки і інтенсивністю потоку оптичного випромінювання, яким опромінюється зона росту наноструктур. Відсутність хімічної і деформаційної взаємодії між матеріалом, що осаджується, і

підкладкою при вирощуванні наноконкомпозитних структур (Ni-C) на ВдВ-поверхні GaSe може бути пов'язана з наявністю шаруватої вуглецевої оболонки на поверхні крапель Ni. В цьому випадку різка межа розділу між наночастинками і підкладкою формується при контакті ВдВ-поверхонь графіту і (0001) GaSe [10, 34].

ВУГЛЕЦЕВІ НАНОСТРУКТУРИ

Топографічне АСМ-зображення рельєфу поверхні вуглецевої наноструктури (рис. 11) має вигляд, характерний для шаруватих структур, вирощених методом ВдВ-епітаксії на поверхні з молекулярним типом зв'язку [10]. Товщина шару складає $\sim 3,5$ нм. Відхилення по висоті на поверхні шару не перевищують 0,25 нм. Поверхня підкладки має шорсткість $\sim 0,095$ нм. На поверхні шару спостерігаються дефекти. Вони мають вигляд прямих паралельних ліній, які поширюються на поверхні шару від країв шару вуглецю (рис. 12а). Ці лінії є тріщинами в шарі. АСМ-зображення, яке представляє розподіл фазового контрасту для цієї ділянки поверхні наноструктури, показано на рис. 12б.

На цьому рис. 12 в області межі шару і в місцях локалізації лінійних дефектів спостерігається фаза, яка відрізняється за своїми властивостями від матеріалу шару. Детальний аналіз цього зображення в області межі шару і підкладки (вставка на рис. 12б) свідчить про



шарувату структуру вуглецевого шару, вирощеного на поверхні (0001) GaSe. АСМ-зображення фазового контрасту на поверхні вуглецевих наноструктур отримано в результаті вимірювань, які проводилися на повітрі. Такі вимірювання використовуються для визначення кількості шарів в мультиграфені (графіті, який містить до ~10 шарів), в якому після адсорбції атмосферного кисню і гідроксильних ОН-груп формується оксидна фаза [35].

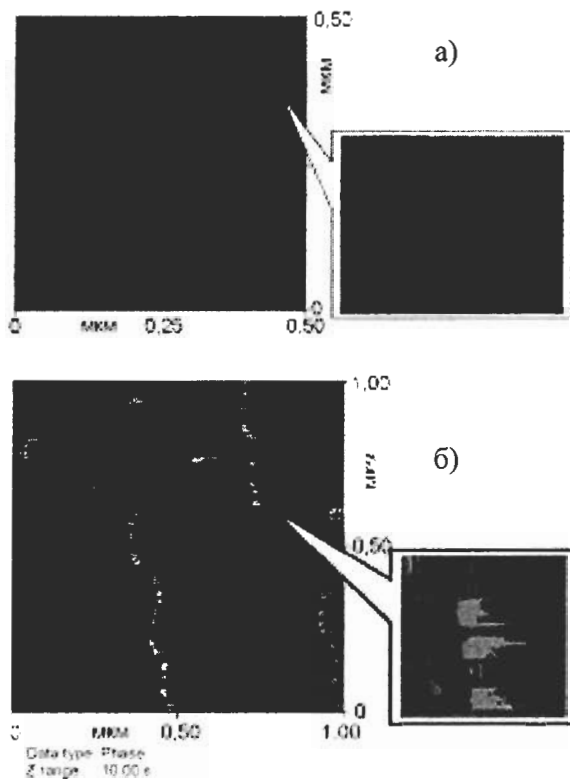


Рис. 12. АСМ-зображення поверхні вуглецевої наноструктури, вирощеної на поверхні (0001) GaSe: топографічне АСМ-зображення (а), АСМ-зображення розподілу фазового контрасту (б).

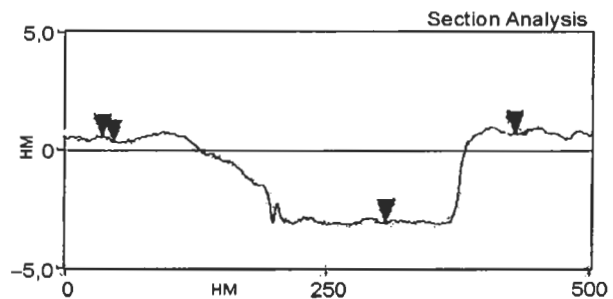


Рис. 11. Топографічне АСМ-зображення рельєфу поверхні вуглецевої наноструктури, вирощеної на поверхні(0001) GaSe.

Процеси окислення графена і мультиграфена найінтенсивніше протікають в області країв окремих шарів, де зосереджені структурні дефекти (обірвані зв'язки вуглецю) [36]. Оксид графіту (GO) містить різні функціональні групи: карбоксильні (CO-OH), епоксидні (C-O-C) і гідроксильні (C-OH). Вони облямовують лусочки GO або пов'язані з його поверхнею. У процесі окислення графіту епоксидні групи утворюють ланцюжки у вигляді прямих ліній [37]. Вони генерують напругу в шарах. Шари GO деформуються і зміщуються один відносно одного. Після релаксації напруги на поверхні цих шарів спостерігаються прямолінійні дефекти (складки або тріщини) [37]. На фотоелектронній лінії C 1s досліджуваних вуглецевих наноструктур (рис. 13) при енергії ~ 284,0 eV спостерігається максимум, який вказує на наявність зв'язків атомів вуглецю з sp^2 -гібридизацією. При вищих енергіях (286,2 – 286,8 eV) на лінії C 1s спостерігається вклад від C-O і C-OH-груп. На присутність карбонільних груп вказує максимум при значенні енергії ~287,4 eV, а карбоксильних груп – максимум при ~289,0 eV [11,13].

ОКСИДНІ НАНОСТРУКТУРИ

Окислення ВдВ поверхні шаруватих кристалів GaSe (InSe) відбувається в результаті хемосорбції молекул кисню і води обірваними зв'язками металу на цій поверхні [21]. При термічному окисленні кристалів оксидні наноструктури утворюються після розриву хімічних зв'язків між атомами металу і халькогена, що підтверджується результатами РФЕС досліджень [27]. Морфологія таких наноструктур формується в результаті деформації гексаго-

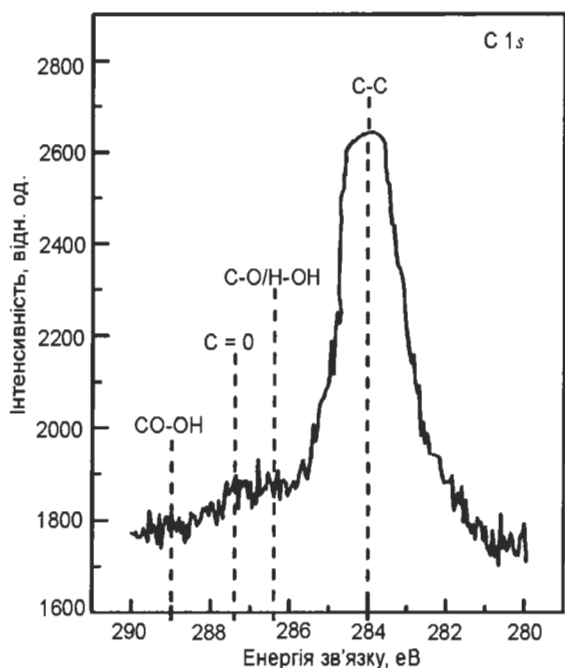


Рис. 13. Фотоелектронна лінія C 1s, отримана для вуглецевої наноструктури, вирощеної на поверхні(0001) GaSe.

нальних шаруватих кристалів уздовж пірамідальних кристалографічних площин, окислення нанорозмірних крапель Ga на ВдВ-поверхні і рекристалізації нанокристалів Ga₂O₃ при температурному відпалі [38]. Деформації поширюються від поверхні в глибину кристала на відстань ~ декількох постійних його кристалічної ґратки *c*. Тому поверхня окислених в результаті термічного відпалу на повітрі кристалів GaSe характеризується великою шорсткістю (рис. 14). Така технологія не може бути використана для виготовлення спітронних структур.

При виготовленні гібридних структур для формування шарів Ga₂O₃ застосовувалося опромінення поверхні (0001) GaSe високоенергетичним УФ випромінюванням [19]. При цьому випромінювання з енергією фотонів, яка перевищує значення ширини забороненої зони GaSe, поглинається у верхніх шарах кристала. Анізотропні шаруваті кристали GaSe мають низьку теплопровідності уздовж вісі *C*. Шари GaSe нагріваються до високих (більше 300 °C) температур, при яких на поверхні (0001) GaSe утворюються нанорозмірні краплі рідкого Ga [39]. УФ випромінювання застосовується для формування структурно-досконалих тонких шарів оксидів металів [40]. Спо-

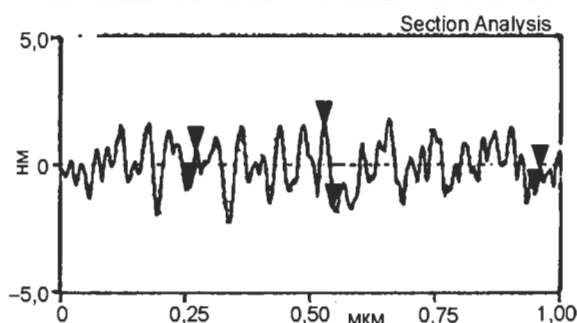
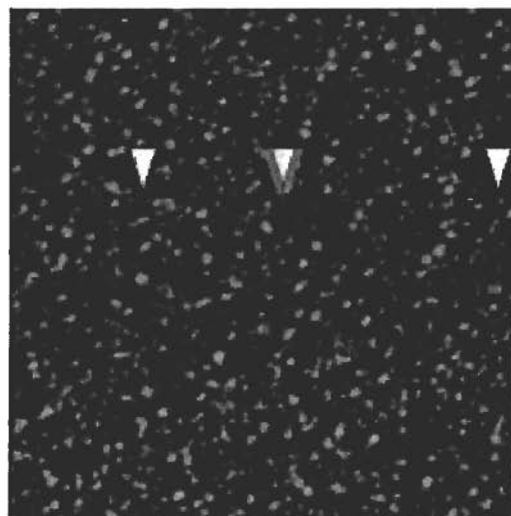


Рис. 14. АСМ-зображення поверхні кристала GaSe, окисленого в результаті термічного відпалу при $T = 400^\circ\text{C}$ на повітрі.

лука β -Ga₂O₃ є широкозонним ($E_g \sim 4,9$ eВ при $T = 300$ K) напівпровідником *n*-типу провідності. Він має моноклінну кристалічну структуру з параметрами кристалічної ґратки $a = 12,23 \text{ \AA}$, $b = 3,04 \text{ \AA}$, $c = 5,8 \text{ \AA}$, $\beta = 103,7^\circ$. Концентрація носіїв заряду в цій сполуці зростає при збільшенні концентрації кисневих вакансій.

Опромінення поверхні напівпровідника GaSe оптичним випромінюванням приводить до утворення поверхневих дефектів (вакансій селену) і до протікання фотохімічних реакцій на цій поверхні. Світло також впливає на процеси хемосорбції молекул кисню, води і гідроксильних ОН-груп на дефектних поверхнях кристалів. Застосування такої технології окислення дозволяє виростити на ВдВ-поверхні GaSe тонкі шари Ga₂O₃ з нанометровою товщиною. Величина шорсткості поверхні шарів оксиду з товщиною менше 2 нм не перевищує 0,3 нм (рис. 15). Суцільні шари Ga₂O₃ не містять проколів ("pinholes") і можуть застосовуватися для виготовлення тунельних гібридних структур.

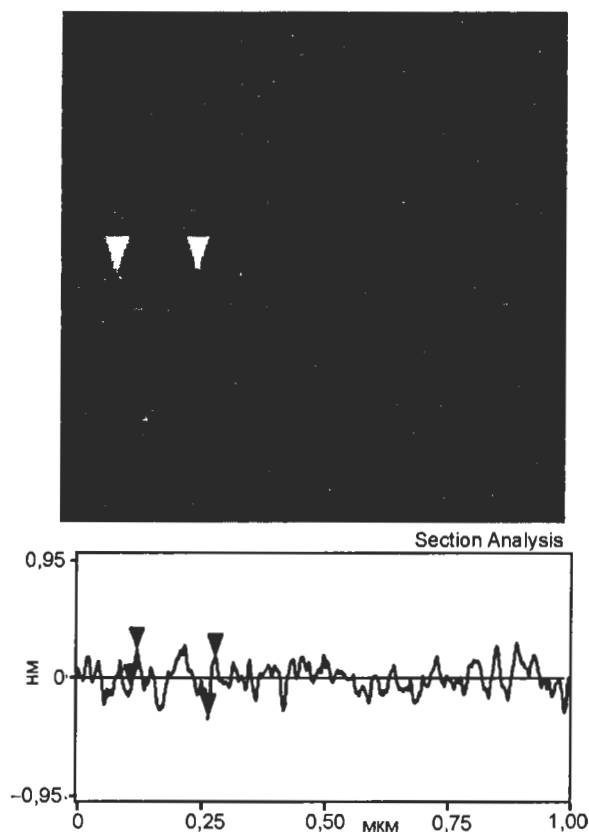


Рис. 15. АСМ-зображення поверхні кристала GaSe, окисленого при опроміненні високоенергетичним УФ випромінюванням.

При вирощуванні гібридних МОН структур, які містять металеві нанокристали і металеві контакти, виникає необхідність формування між ними оксидних прошарків. Вони мають бути досить тонкими, щоб забезпечити тунельне перенесення носіїв заряду в структурах. АСМ-зображення наноструктури, отримане після окислення поверхні (0001) GaSe з нанокристалом Ni під дією УФ опромінення, приведене на рис. 16.

На ньому спостерігаються структури, які мають форму круга з діаметром ~ сотень нм. Така морфологія характерна для наноструктур Ni, отриманих при температурному відпалі осаджених на гладку поверхню оксиду SiO₂ тонких шарів Ni, [41], і металевих наноструктур, вирощених з рідкої фази [42]. Самоорганізація цих наноструктур відбувалася в умовах порушення змочування поверхні підкладки шаром, який осаджувався (“dewetting”). Цей ефект спостерігається при слабкій взаємодії між наночастинками і підкладкою [42]. При оптичному опроміненні ВдВ поверхні, на якій

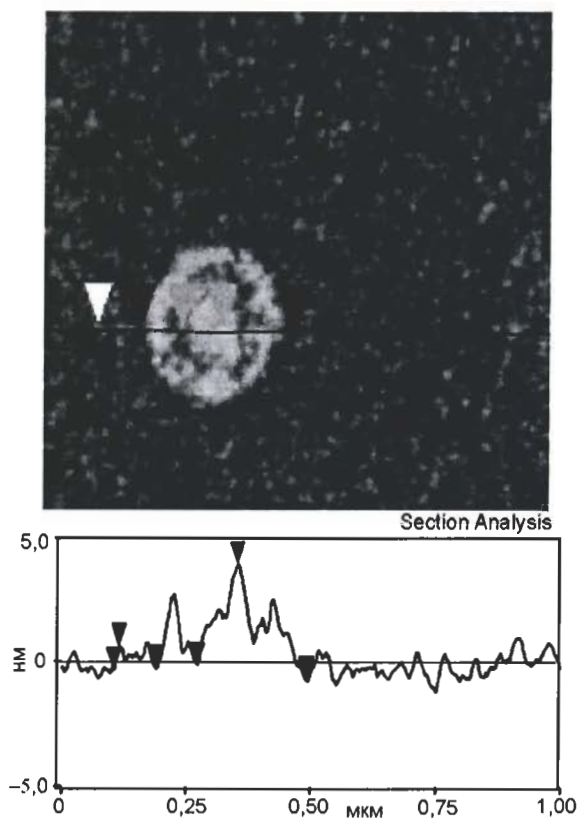


Рис. 16. АСМ-зображення поверхні наноструктури Ni/GaSe після окислення в умовах УФ опромінення.

знаходяться металеві наночастинки, на цій поверхні утворюється рідка фаза. Вона є суспензією наночастинок в рідкому Ga (“nanofluid” [42]). Наноструктури, показані на рис. 16, є масивами окислених наночастинок Ni і островців оксидів Ga₂O₃.

Оксиди NiO і Ga₂O₃ мають напівпровідникові властивості. Самоорганізація масивів таких наночастинок при слабкому молекулярному зв'язку їх з підкладкою визначається силами електричної взаємодії між наночастинками і підкладкою [33].

Вуглецеві оболонки в наночастинках Ni@C перешкоджають окисленню Ni. Морфологія композитних наноструктур, які складаються з вбудованих в шар оксиду Ga₂O₃ наночастинок Ni@C, відрізняється від морфології наноструктур, показаної на рис. 16. У процесі окислення поверхні (0001) GaSe з наночастинками Ni@C плівка оксиду Ga₂O₃ покриває ці наночастинки і ізолює їх одну від одної тонкими прошарками (рис. 17).

Морфологія цих наноструктур залежить від технологічних режимів окислення (щільність потоку УФ випромінювання, температури

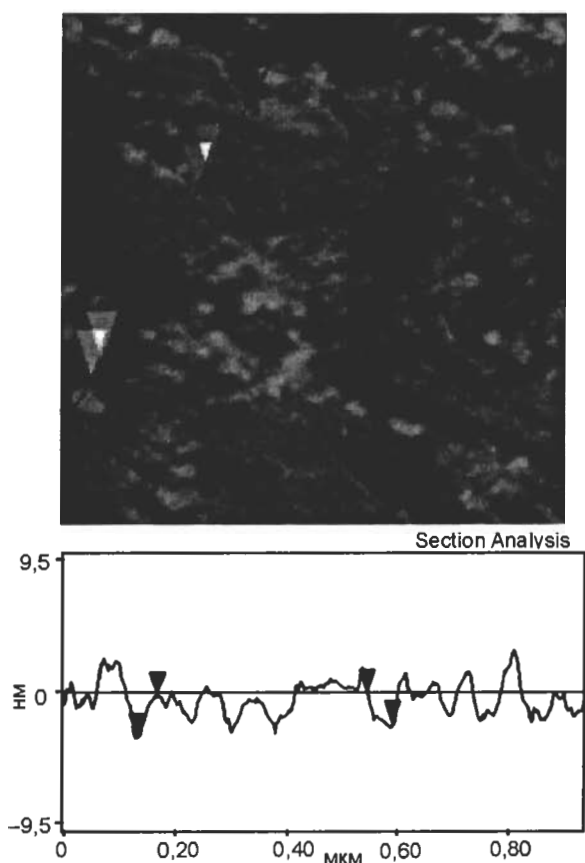


Рис. 17. АСМ-зображення поверхні композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni@C, отримане на початкових стадіях формування оксиду Ga₂O₃ на її поверхні.

поверхні, концентрації кисню, тривалості процесу окислення). Поверхня наноструктур, які складаються з покритих оксидним шаром наночастинок Ni@C (рис. 18), характеризується ширшим розподілом нерівностей по висоті h і по латеральним розмірам d (рис. 19а, б), ніж поверхня неокислених наноструктур (рис. 6). При використанні такої технології

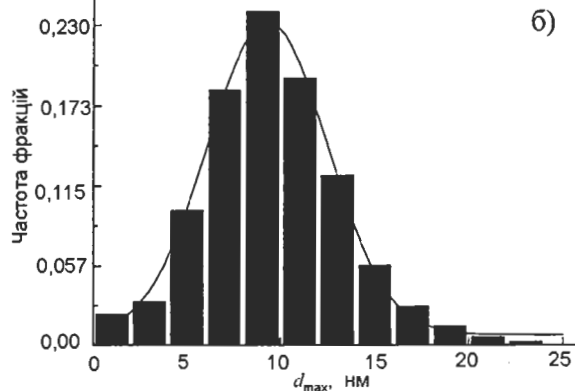
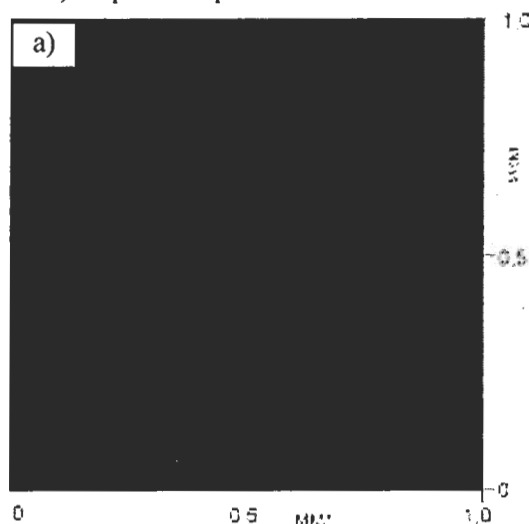


Рис. 19. Гістограми розподілу нерівностей на поверхні окисленої композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni@C по висоті (а) і по латеральним розмірам (б).

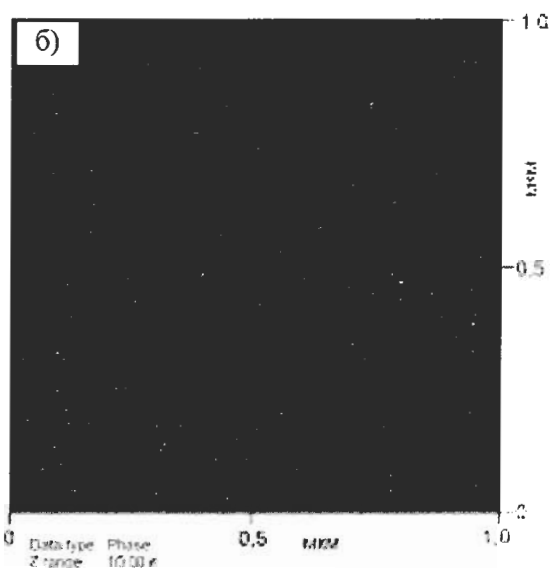


Рис. 18. АСМ-зображення поверхні композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni@C, отримане після проведення процесу окислення композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe в умовах УФ опромінення: топографічне АСМ-зображення (а), АСМ-зображення розподілу фазового контрасту (б).

окислення сформовані наноструктури, в яких вбудовані в оксид Ga₂O₃ наночастинки Ni@C

формують ланцюжки і нанорозмірні кільця (рис. 20). Формування такої морфології при самоорганізації ансамблів магнітних наночастинок з рідкої фази пов'язується з магнітною взаємодією між наночастинами [42]. Така самоорганізація магнітних нанокристалів на ВдВ поверхнях шарів шаруватих кристалів $A^{III}B^{VI}$ спостерігалася при формуванні магнітних наноконкомпозитних матеріалів після впровадження магнітних іонів кобальту з рідкої фази у ВдВ-щільні цих кристалів [43]. Для цих матеріалів феромагнітне впорядкування проявлялося при кімнатній температурі.

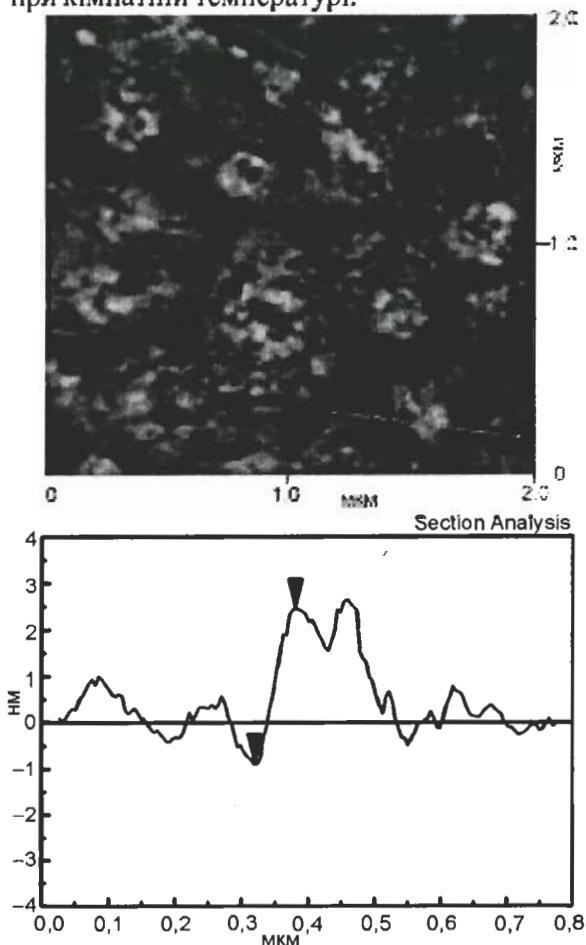


Рис. 20. АСМ-зображення поверхні окисленої композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинами Ni@C. Наночастинки формують кільцеві структури, покриті оксидом Ga_2O_3 .

КОМПОЗИТНІ НАНОСТРУКТУРИ (Ni-C), СФОРМОВАНІ НА ОКИСЛЕНІЙ ПОВЕРХНІ (0001) GaSe

На АСМ-зображенні гібридних наноструктур (Ni-C), отриманих після осадження на окислену поверхню (0001) GaSe шарів наноконкомпозиту (рис. 21) не спостерігається росту наночас-

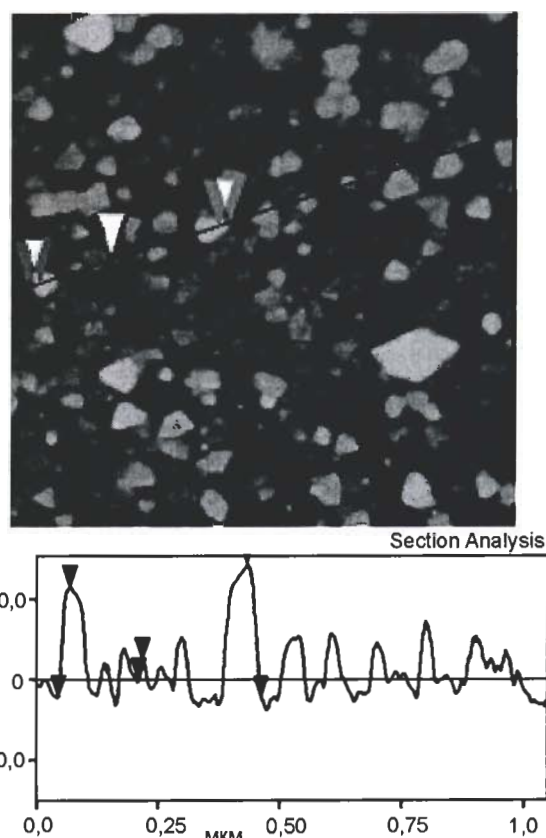


Рис. 21. Двовимірне АСМ-зображення поверхні композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe, вирощеної на окисленій поверхні (0001) GaSe.

тинок Ni@C, як це мало місце на неокисленій поверхні (0001) GaSe (рис. 5). На окисленій поверхні (0001) GaSe спостерігається ріст острівців Ni з яскраво вираженим кристалічним огрануванням. Вони мають форму тригранної піраміди з орієнтацією (111) в площині підкладки (рис. 21).

На цьому АСМ-зображенні спостерігається азимутна розорієнтація острівців в цій площині. Вона проявляється при 3D рості металевих острівців на поверхнях кристалів з молекулярним видом зв'язку [10]. На поверхні наноструктури (Ni-C), сформованої на окисленій поверхні (0001) GaSe на початкових стадіях росту, спостерігаються дві ділянки (рис. 22), на яких масиви острівців відрізняються за латеральною щільністю. Острівці, вирощені на цих ділянках поверхні підкладки, мають різний об'єм і рівноважну форму. Рівноважна форма острівців, вирощених на поверхні оксидів, визначається співвідношенням між величинами вільної енергії осаджуваного матеріалу, поверхні підкладки і енергії межі розділу [44].

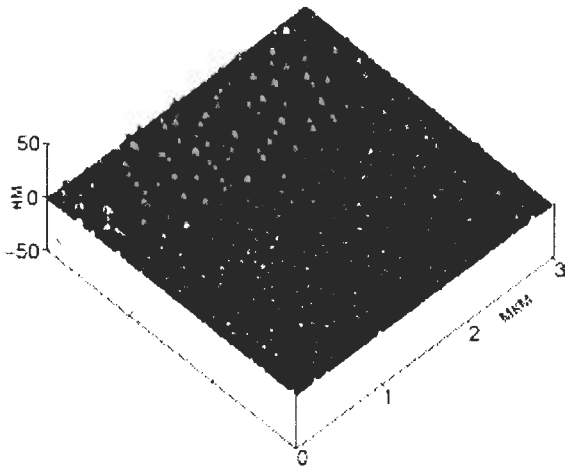


Рис. 22. Тривимірне АСМ-зображення поверхні композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe, сформованої на початкових стадіях росту на окисленій поверхні (0001) GaSe.

Морфологія поверхні наноструктур (рис. 19) характерна для епітаксійного росту Ni на поверхні мультиграфена [45]. Для цих матеріалів неузгодження за величиною постійної кристалічної ґратки між Ni ($a_{\text{Ni}(111)} = 2,49 \text{ \AA}$) і шаром графіту ($a_{gr} = 2,47 \text{ \AA}$) не перевищує 1% [5]. Острівці Ni (111) на поверхні графена ростуть за механізмом Фолмера-Вебера тому, що поверхнева енергія Ni ($2,02 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$) значно перевищує поверхневу енергію графена (менше $0,1 \text{ Дж}\cdot\text{м}^{-2}$). Епітаксійний ріст острівців Ni з таким кристалографічним огрануванням спостерігався на поверхні графена, вирощеного методом хімічного осадження пари на Ni підкладці [46] і на поверхні кристалів Rh (111) [47].

На АСМ-зображеннях цих наноструктур також спостерігалася азимутна розорієнтація острівців в площині підкладки. Рівноважна форма острівців і латеральна щільність масивів острівців визначаються величиною роботи їх адгезії на поверхні підкладки [44]. Для кластерів матеріалу, осадженого на поверхню мультиграфена, робота адгезії визначається взаємодією між атомами осаджуваного матеріалу і поверхні підкладки. Вона залежить від кількості шарів графена N (де $N < 10$), на яких відбувається епітаксійний ріст [45]. Масиви острівців Ni з різною рівноважною формою і латеральною щільністю (рис. 22) могли бути сформовані на ділянках поверхні підкладки, які покриті різною кількістю (N і $N+1$) шарів графена. При цьому підвищена латеральна щіль-

ність острівців Ni на поверхні мультиграфена уздовж межі між окремими шарами графена не спостерігається [45-47]. Розпад нанорозмірних крапель карбиду Ni_3C на атоми нікелю і вуглецю відбувається при їх осадженні на окислену поверхню підкладки GaSe. Поверхня Ga_2O_3 характеризується великою концентрацією обірваних зв'язків (вакансій кисню). За однакових умов осадження наноструктур окислена поверхня підкладки нагрівається сильніше, ніж неокислена поверхня [41]. При цьому зменшується швидкість дифузії вуглецю з об'єму рідких крапель Ni_3C до їх поверхні, що впливає на процес сегрегації вуглецю на поверхні крапель Ni [32]. Об'ємний карбід нікелю не має термодинамічної стійкості при кімнатній температурі. Розпад нанорозмірних кластерів Ni_3C на атоми вуглецю і нікелю спостерігався при вирощуванні наноккомпозитних структур (Ni-C) на поверхні оксиду SiO_2 методом високоенергетичного осадження іонів Ni і C з парової фази [20]. На цій поверхні після розпаду кластерів Ni_3C формувалася композитна вертикальна структура. Вона складалася з шарів мультиграфена і шарів наночастинок Ni, впорядковано розташованих відносно одне одного. Можна припустити, що на окисленій поверхні (0001) GaSe формуються наноструктури такого типу.

КОМБІНАЦІЙНЕ РОЗСІЮВАННЯ СВІТЛА (КРС) В НАНОСТРУКТУРАХ, ВИРОЩЕНИХ НА ПОВЕРХНІ (0001) GaSe

Спектроскопія КРС дозволяє досліджувати стан дефектів на гетеромежах і напруження в гетероепітаксійних структурах, флуктуації напружень поблизу межі розділу між плівкою оксиду і напівпровідника [48]. На рис. 23 приведені спектри КРС ВдВ-поверхні (0001) GaSe, виміряні після осадження на цю поверхню одного шару наночастинок $\text{Ni}@C$ і наступного окислення цієї наноструктури в умовах УФ опромінення (спектр 1); після осадження одного шару наночастинок $\text{Ni}@C$ (спектр 2); після осадження одного шару наночастинок Ni (спектр 3).

Найбільш інтенсивні піки КРС від шаруватої підкладки GaSe відповідають $E'(TO)$ моді

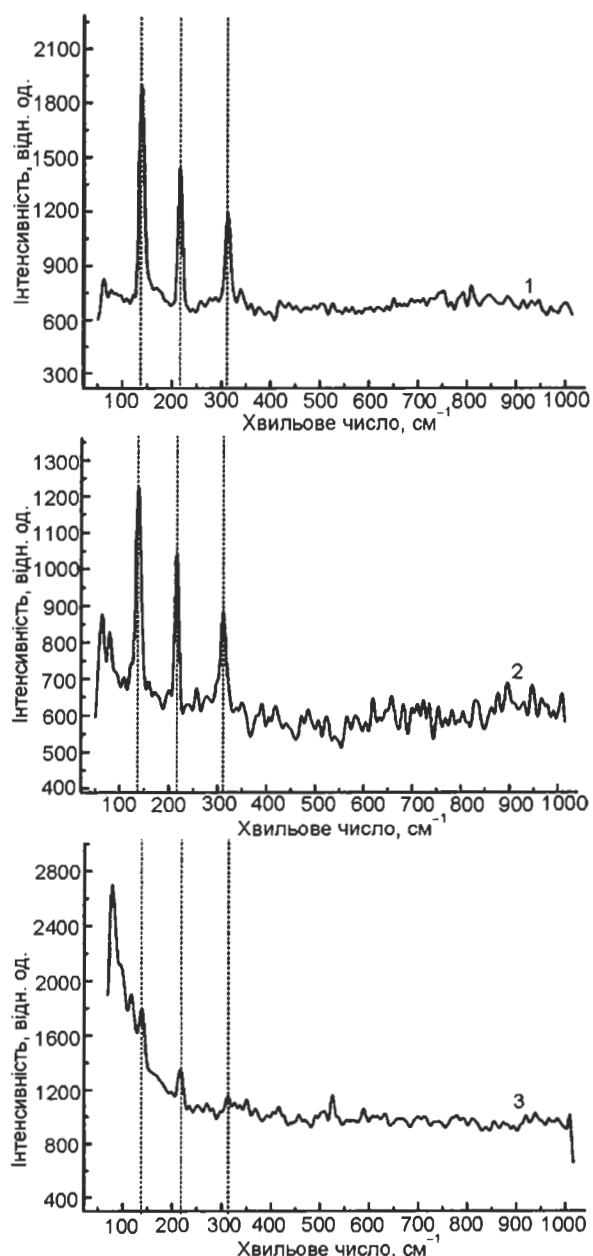


Рис. 23. Спектри комбінаційного розсіяння світла для наноструктур, сформованих на ВдВ поверхні (0001) GaSe: окисленої композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni@C (1), не окисленої композитної наноструктури (Ni-C)/GaSe з наночастинками Ni@C (2), металевої наноструктури Ni/GaSe (3).

при 213 cm^{-1} і A_1' модам при 133 і 307 cm^{-1} [49]. Інтенсивні і вузькі лінії, які спостерігаються при цих частотах в спектрі 2, свідчать про відсутність деформаційної і хімічної взаємодії між наночастинками Ni@C і ВдВ-поверхнею (0001) GaSe, а також про високу якість межі розділу між наночастинками і підкладкою. У спектрі 3 спостерігається зменшення інтенсивності і розширення піків КРС

від підкладки і виникнення фону КРС, який пов'язаний зі зміщенням атомів в шарах GaSe при деформаційній і хімічній взаємодії між осаджуваними наночастинками Ni і ВдВ поверхнею кристала. У цьому спектрі також спостерігається пік при $\sim 115 \text{ cm}^{-1}$, який відповідає коливальній моді атомів Ga в кристалічній ґратці $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ [50]. Ці результати добре узгоджуються з представленими в даній роботі результатами РФЕС і АСМ досліджень наноструктур. Інтенсивні і вузькі лінії КРС від підкладки в спектрі 1 спостерігаються при частотах $140,6$; $216,2$ і $313,8 \text{ cm}^{-1}$.

Зсув піків КРС в область високих частот для шаруватих кристалічних структур пов'язаний із зарядженням поверхні або з виникненням в шарах механічного напруження [48]. Окислення поверхні шаруватих кристалів супроводжується утворенням нанорозмірних оксидних включень у верхніх шарах кристала [38]. Значення коефіцієнтів термічного розширення для оксиду і шаруватого кристала відрізняються. При охолодженні поверхні наноструктур після їх окислення в умовах УФ опромінення до кімнатної температури матеріал матриці зазнає тиску в області локалізації оксидних включень. При збільшенні тиску в кристалах GaSe спостерігається зсув піків КРС в область високих частот [49].

ВОЛЬТ-АМПЕРНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ ГІБРИДНИХ НАНОСТРУКТУР З ВБУДОВАНИМИ В ОКСИД Ga_2O_3 НАНОЧАСТИНКАМИ Ni@C

Вирощені гібридні структури мають вигляд, схематично показаний на рис. 24. Вони складаються з гетероперехода $n\text{-Ga}_2\text{O}_3/p\text{-GaSe}$, спінового фільтру і феромагнітного Ni контакту. У широкозонний оксид Ga_2O_3 вбудовано два шари наночастинок Ni@C. Товщина оксидних прошарків між наночастинками, а також між наночастинками і спіновим фільтром не перевищувала $1,5 \text{ nm}$. Передбачається, що в якості спінового фільтру може використовуватися тонкий δ -шар $n\text{-Ga}_2\text{O}_3$ з високою концентрацією кисневих вакансій на поверхні оксиду $n\text{-Ga}_2\text{O}_3$, який межує з шаром вуглецевого нанокompозиту [19], або осаджений на поверхню цього оксиду нанокompозитний шар (Ni-C) з впорядкованим розташуванням

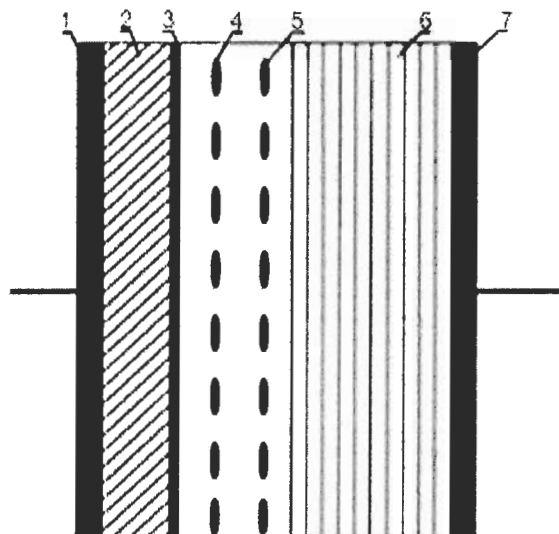


Рис. 24. Схема гібридної структури Au/Ni/(Ni-C)/n-Ga₂O₃(Ni@C)/p-GaSe: 1 – шар Au (товщина ~20 нм), 2 – шар Ni (товщина ~50 нм), 3 – шар наноккомпозиту (товщина ~ 3 – 5 нм), 4 – наночастинки Ni@C, 5 – оксид Ga₂O₃, 6 – шаруватий кристал GaSe (товщина ~0,3 нм), шар In (товщина ~500 нм).

шарів вуглецю і нікелю [5, 15]. Площа досліджуваної структури складала ~10⁻² см². Вертикальний транспорт в цій структурі здійснювався при прикладанні постійної напруги між нанесеним на GaSe омичним In електродом і Au електродом. Шар Au наносився на поверхню Ni контакту для його захисту від окислення. Знак напруги зміщення на ВАХ відповідає полярності постійної напруги, прикладеної до In електроду.

При прикладанні позитивної постійної напруги до Ni контакту (“-” полярність на ВАХ, рис. 25) в структурі відбувається тунельне перенесення електронів через наночастинки Ni@C і спіновий фільтр у феромагнітний Ni контакт [19]. Цей режим відповідає екстракції спінів з n-Ga₂O₃, коли спін-поляризовані (σ = ↓) електрони тунелюють з напівпровідника з n-типом провідності через спін-селективний бар’єр у феромагнітний метал, а електрони з протилежним напрямом спіну (σ = ↑) акумулюються в n-Ga₂O₃ поблизу цього бар’єру [2, 19]. При температурах, близьких до кімнатної, на ВАХ спостерігаються лінійні ділянки у вигляді сходинок (“staircases”). Вони характерні для ефекту кулонівської блокади (КБ). Цей ефект спостерігався при T = 300 К при дослідженнях методом скануючої тунельної мікроскопії (СТМ) ВАХ композитних

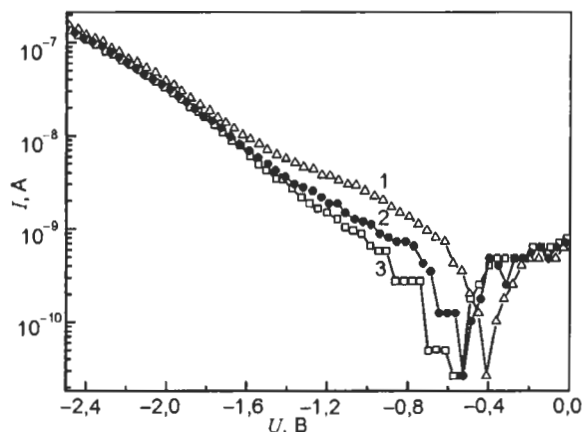


Рис. 25. Вольт-амперні характеристики гібридних структур Au/Ni/(Ni-C)/n-Ga₂O₃(Ni@C)/p-GaSe з вбудованими в оксид Ga₂O₃ наночастинками Ni@C, виміряні при різних температурах T, K: 1 – 274, 2 – 263, 3 – 252.

наноструктур, що складаються з вбудованих в оксид алюмінію нанорозмірних гранул кобальту [8]. При підвищенні температури сходинки на ВАХ (рис. 25) стають нерозрізненими. На ВАХ спостерігаються ділянки з від’ємною диференційною провідністю (ВДП).

Ефект кулонівської блокади тунелювання електронів в одноелектронних пристроях, які складаються з нанорозмірного металевого острівця, тонких шарів оксиду і двох металевих електродів, описується двохбар’єрною моделлю [8]. Сходинки на ВАХ такої структури проявляються, якщо енергія теплових флуктуацій мала по відношенню до електростатичної енергії тунельного переходу: $e^2/2C \gg kT$, де e – заряд електрона, C – ємність переходу, k – постійна Больцмана, T – температура. Ефект КБ при високих (близьких до кімнатної) температурах спостерігатиметься, якщо геометричні розміри острівців складають величину ~ декількох нм [8]. Це умова для досліджених в даній роботі структур виконується. Геометричний розмір наночастинок, вимірний у напрямі протікання струму в цих структурах (уздовж вісі C GaSe), не перевищує 2 нм.

Сходинки на ВАХ структур з наночастинками в режимі КБ зазвичай добре спостерігаються при використанні методу СТМ, коли проявляється ефект “вузької шийки” (“bottleneck”) [8]. В цьому випадку тунельний опір контакту між зондом СТМ і гранулою на по-

верхні структури значно перевищує опір тунельного переходу між гранулами. Проте сходинки на ВАХ спостерігалися також для різних наноструктур, в яких електричні контакти мали велику площу [51, 52]. Вертикальні структури з великою площею контактів містять велику кількість паралельно включених каналів, через які протікає електричний струм. Одноелектронний ефект проявляється, якщо струм в цих структурах протікає через окремі канали, які характеризуються високою провідністю. При протіканні струму в таких магнітних тунельних структурах ефект “вузької шийки” може бути зумовлений флуктуаціями товщини оксидного шару, з якою пов’язана ширина тунельних бар’єрів між металевими електродами і наночастинками [51]. Такі флуктуації спостерігаються також на поверхні окислених наноструктур з наночастинками Ni@C (рис. 19a).

При спін-залежному тунелюванні електронів в режимі КБ в магнітних наноструктурах з феромагнітними наночастинками мають місце спінова акумуляція і пов’язаний з нею ефект ВДП [9]. У магнітному тунельному переході, який складається з двох магнітних металевих наночастинок і двох електричних контактів (один з яких – феромагнітний) перенесення електронів описується трьохбар’єрною моделлю. У такій структурі нерівноважна спінова акумуляція в наночастинках матиме місце, якщо час спінової релаксації в наночастинках перевищуватиме час між послідовними актами тунелювання [9]. Значна спінова акумуляція спостерігалася в магнітних тунельних діодах з магнітними наночастинками Co, сформованих в нанокompозитному матеріалі Co-Al-O [51]. Для цієї структури час спінової релаксації в наночастинках Co складав ~150 нс [51]. ВДП, яка спостерігається при спіновій акумуляції на ВАХ таких структур, залежить від величини і напрямку зовнішнього магнітного поля [9, 51].

Кожен канал провідності вертикальної гібридної структури (рис. 24) може містити дві магнітні наночастинки. ВАХ гібридної структури, сформованої на напівпровідниковій підкладці, відрізняється від ВАХ тунельних магнітних діодів з магнітними наночастинками

[8, 9, 51]. ВАХ гібридної наноструктури, яка досліджується в даній роботі, нелінійна. Вона залежить від полярності постійної напруги, що прикладається до структури. Режим екстракції спінів з напівпровідника відповідає “+” полярності постійної напруги прикладеної до Ni. Режим інжекції спінів-поляризованих електронів з Ni електроду в напівпровідник $n\text{-Ga}_2\text{O}_3$ відповідає “-” полярності постійної напруги прикладеної до феромагнітного металу [2]. У даній роботі представлені результати досліджень ВАХ гібридної структури з магнітними наночастинками, які були виміряні в режимі екстракції спінів. Спіновий струм, що протікає в цьому режимі, зумовлений спін-залежним тунелюванням електронів через оксидні прошарки між магнітними наночастинками і через спіновий фільтр. ВАХ цієї структури залежить від орієнтації зовнішнього слабкого (~60 мТл) магнітного поля відносно площини (0001) GaSe (рис. 26). Видно, що при прикладанні магнітного поля до наноструктури спостерігається зсув області ВДП, пов’язаної зі спіновою акумуляцією, уздовж осі напруги. Величина зсуву залежить від напрямку магнітного поля. Цей ефект може бути пов’язаний з магнітною анізотропією наночастинок Ni@C та з залежністю пропускання спінового фільтру від магнітного поля [53].

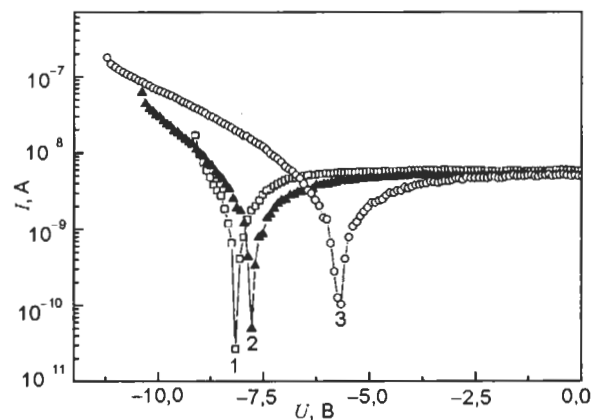


Рис. 26. Вольт-амперні характеристики гібридних структур $\text{Au}/\text{Ni}/(\text{Ni-C})/n\text{-Ga}_2\text{O}_3/(\text{Ni@C})/p\text{-GaSe}$ з вбудованими в оксид Ga_2O_3 наночастинками Ni@C, виміряні при температурі $T = 77$ К і різних напрямках зовнішнього магнітного поля B : 1 – $B = 0$ (магнітне поле відсутнє). 2 – $B = 60$ мТл, вектор магнітної індукції спрямований паралельно площині (0001) GaSe (площині структури). 3 – $B = 60$ мТл, вектор магнітної індукції спрямований перпендикулярно площині (0001) GaSe (площині структури).

ВИСНОВКИ

Морфологія і склад наноструктур, сформованих методом вакуумного осадження нікелю, вуглецю і наноккомпозитного матеріалу (Ni-C), що випаровувалися електронним пучком з рідкого іонного джерела в електричному полі, визначаються технологічними параметрами режимів вирощування, складом осаджуваного матеріалу і станом поверхні шаруватої підкладки (0001) GaSe.

При осадженні нанорозмірних крапель Ni на ВдВ-поверхню відбувається розрив хімічних зв'язків між атомами Ga і Se у верхніх шарах кристала та окислення Ga і Ni. Деформаційна і хімічна взаємодія між осаджуваним матеріалом і підкладкою приводять до руйнування цієї поверхні і до формування межі розділу, яка характеризується великою величиною шорсткості. Масиви вирощених окислених наночастинок Ni характеризуються неоднорідним розподілом за площею підкладки і мають великий розкид по геометричних розмірах.

Кластери вуглецю і наноккомпозиту (Ni-C), які осаджуються на ВдВ поверхню (0001) GaSe, мають вищу температуру в порівнянні з кластерами Ni. Проте при осадженні матеріалу, що містить вуглець, формується різка гетерогема між осаджуваним матеріалом і підкладкою, яка спостерігається при вирощуванні шаруватих матеріалів $A^{III}B^{VI}$ на поверхні графіту при ВдВ-епітаксії. При певних технологічних режимах осадження наноккомпозитного матеріалу (Ni-C) на ВдВ поверхні (0001) GaSe формуються щільні однорідні масиви інкапсульованих вуглецем наночастинок Ni, а при осадженні вуглецю ростуть шари мультиграфена.

При осадженні наноккомпозитного матеріалу (Ni-C) на окислену ВдВ-поверхню (0001) GaSe відбувається розпад кластерів Ni_3C і спостерігається епітаксійний ріст кластерів Ni на поверхні шару мультиграфена. Механізми самоорганізації цих наноструктур і залежність їх морфології від умов вирощування на поверхнях з молекулярним типом зв'язку різних шаруватих кристалів $A^{III}B^{VI}$ можуть бути встановлені в результаті проведення додаткових досліджень.

На ВдВ-поверхні (0001) GaSe виготовлені вертикальні гібридні структури з високою якістю гетерогеми. Структури склалися з металевого феромагнітного Ni контакту, спінового фільтру і широкозонного оксиду Ga_2O_3 , який містив два шари інкапсульованих вуглецем наночастинок Ni. Досліджені ВАХ цих структур. У режимі екстракції спін-поляризованих електронів з напівпровідника $n-Ga_2O_3$ у феромагнітний контакт на цих характеристиках спостерігалися особливості, пов'язані з кулонівською блокадою провідності електронів в цих структурах та з їх акумуляцією. Виявлена сильна залежність струму від слабкого (~60 мТл) магнітного поля, яка зумовлена спін-залежним тунелюванням електронів і спіновою акумуляцією в цих структурах.

ЛІТЕРАТУРА

1. Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications//Rev. Mod. Phys. – 2004. – Vol. 76, №2. – P. 323-410.
2. Bratkovsky A.M. Spintronic effects in metallic, semiconductor, metal-oxide and metal-semiconductor heterostructures//Rep. Prog. Phys. – 2008. – Vol. 71, №2. – P. 026502-1-026502-31.
3. Ферг А. Происхождение, развитие и перспективы спинтроники//Успехи физ. наук. – 2008. – Т. 178, № 12. – С. 1336-1348.
4. Tombros N., Jozsa C., Popinciuc M., Jonkman H.T., Van Wees B.J. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature//Nature. – 2007. – Vol. 448. – P. 571-574.
5. Karpan V.M., Khomyakov P.A., Starikov A.A., Giovannetti G., Zwierzycki M., Talanana M., Brocks G., Van Den Brink J., Kelly P.J. Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene//Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 78, № 19. – P. 195419-1-195419-11.
6. Dedkov Yu.S. Fonin M. Electronic and magnetic properties of the graphene-ferromagnet interface //New J. Phys. – 2010. – Vol. 12. – P. 125004-1-125004-22.
7. Hwang K. C. Recent progress in the preparation and application of carbon nanocapsules//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, № 37. – P. 374001-1-374001-13.
8. Maekawa S., Shinjo T. Spin dependent transport in magnetic nanostructures (Advances in condensed science series). – London and New York: Taylor and Francis, 2002. – 284 p.

9. Barnaś J., Weymann I. Spin effects in single-electron tunneling//*J. Phys: Condens. Matter.* – 2008. – Vol. 20, № 42. – P. 423202-1-423202-36.
10. Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C. Electronic properties of van der Waals-epitaxy films and interfaces//*Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures*/Ed. Hughes H.P., Starnberg H.I. – 2002. – P. 317-402.
11. Kovács Gy.J., Bertóti I., Radnóczy G. X-ray photoelectron spectroscopic study of magnetron sputtered carbon-nickel composite films//*Thin Sol. Films.* – 2008. – Vol. 516, №21. – P. 7942-7946.
12. Ujvári T., Tóth A., Kovács Gy. J., Sáfrán G., Geszti O., Radnóczy G., Bertóti I. Composition, structure and mechanical property analysis of DC sputtered C-Ni and CN_x -Ni nanocomposite layers//*Surf. Interface Anal.* – 2004. – Vol. 36, № 8. – P. 760-764.
13. Abrasonis G., Scheinost A.C., Zhou S., Torres R., Gago R., Jiménez I., Kuepper K., Potzger K., Krause M., Kolitsch A., Møller W., Bartkowski S., Neumann M., Gareev R.R. X-ray spectroscopic and magnetic investigation of C:Ni nanocomposite films grown by ion beam cosputtering//*J. Phys. Chem. C.* – 2008. – Vol. 112, № 33. – P. 12628-12637.
14. Anton R. In situ transmission electron microscopy study of the growth of Ni nanoparticles on amorphous carbon and of the graphitization of the support in the presence of hydrogen//*J. Mater. Res.* – 2005. – Vol. 20, № 7. – P. 1837-1843.
15. Abrasonis G., Oates T.W.H., Kovács Gy.J., Grenzer J., Persson P.O.A., Heinig K.-H.H., Martiničius A., Jeutteur N., Baetz C., Tucker M., Bilek M.M.M., Møller W. Nanoscale precipitation patterns in carbon-nickel nanocomposite thin films: Period and tilt control via ion energy and deposition angle//*J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108, № 4. – P. 043503-1-043503-7.
16. Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Гуревич С.А. Электрогидродинамическое диспергирование металлов с использованием электронно-лучевого нагрева//*ЖТФ.* – 2008. – Т. 78, № 9. – С. 46-51.
17. Сихарулидзе Г.Г. Механизм ионизации в жидкометаллическом ионном источнике. Источник для тугоплавких металлов//*ЖТФ.* – 1997. – Т. 67, № 11. – С. 82-87.
18. Горохов М.В., Кожевин В.М., Явсин Д.А., Анкудинов А.В., Ситникова А.А., Гуревич С.А. Получение структур из аморфных металлических наночастиц диспергированием металлических капель, непрерывно заряжаемых в потоке электронов//*ЖТФ.* – 2012. – Т. 82, № 6. – С. 135-141.
19. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Нетяга В.В., Кудринский З.Р., Литвин О.С. Морфология поверхности и электрические свойства гибридных структур, сформированных на основе слоистого полупроводника с наноразмерными сегнетоэлектрическими включениями $Au/Ni/C/n-Ga_2O_3/p-GaSe<KNO_3>$ //*ФТП.* – 2012. – Т. 46, № 3. – С. 356-368.
20. Бахтинов А., Водопьянов В., Ковалюк З., Нетяга В., Литвин О. Электрические свойства гибридных структур (ферромагнитный металл)-(слоистый полупроводник) $Ni/p-GaSe$ //*ФТП.* – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 180-193.
21. Дмитриев А.И., Вишняк В.В., Лашкарев Г.В., Карбовский В.Л., Ковалюк З.Д., Бахтинов А.П. Исследование морфологии ван-дер-ваальсовой поверхности монокристалла $InSe$ //*ФТТ.* – 2011. – Т. 53, №3. – С. 579-589.
22. Amini S., Garay J., Liu G., Balandin A.A., Abbaschian R. Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts//*J. Appl. Phys.* – 2010. – Vol. 108, № 9. – P. 094321-1-094321-7.
23. Bennemann K.H. Photoinduced phase transitions//*J. Phys.: Condens. Matter.* – 2011. – Vol. 23, № 7. – P. 073202-1-073202-16.
24. Макарова Т.Л. Магнитные свойства углеродных структур//*ФТП.* – 2004. – Т. 38, № 6. – С. 641-664.
25. McGovern I.T., McGiff J.F., Hughes G.L., McKinley A., Williams R.H., Norman D. Soft X-ray photoemission spectroscopy of chemical reactivity at metal-GaSe interfaces//*Vacuum.* – 1983. – Vol. 33, № 10-12. – P. 607-612.
26. Eddrief M., Wang Y., Etgens V.H., Mosca D.H., Maurice J.-L., George J.M., Fert A., Bourgognou S. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe(111) films on Si(111) substrate using a GaSe(001) template//*Phys. Rev. B.* – 2001. – Vol. 63, № 9. – P. 094428-1-094428-9.
27. Iwakuro H., Tatsuyama S., Ichimura S. XPS and AES Studies on the Oxidation of Layered Semiconductor GaSe//*Jpn. J. Appl. Phys.* – 1982. – Vol. 21, № 1. – P. 94-99.
28. Белов А.И., Михайлов А.Н., Николичев Д.Е., Боряков А.В., Сидорин А.П., Грачев А.П., Ершов А.В., Тетельбаум Д.И. Формирование и “белая” фотолуминесценция нанокластеров в пленках SiO_x , имплантированных ионами углерода//*ФТП.* – 2010. – Т. 44, № 11. – С. 1498-1503.

29. Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.St.C., McIntyre N.S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides//Surf. Sci. – 2006. – Vol. 600, № 9. – P. 1771-1779.
30. Mamezaki O., Adachi H., Tomita S., Fujii M., Hayashi S. Thin films of carbon nanocapsules and onion-like graphitic particles prepared by the cosputtering method//Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39, № 12A. – P. 6680-6683.
31. Banhart F., Charlier J.-C., Ajayan P.M. Dynamic behavior of nickel atoms in graphitic networks// Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 84, № 4. – P. 686-689.
32. Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y.P., Pei S.-S. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators//Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 93, № 11. – P. 113103-1-113103-3.
33. Kinge S., Crego-Calama M., Reinhoudt D. Self-assembling nanoparticles at surfaces and interfaces//Chem. Phys. Chem. – 2008. – Vol. 9, № 1. – P. 20-42.
34. Koma A., Yoshimura K. Ultrasharp interfaces grown with Van der Waals epitaxy//Surf. Sci. – 1986. – Vol. 174, № 1-3. – P. 556-560.
35. Hibino H., Kageshima H., Nagase M. Epitaxial few-layer graphene: towards single crystal growth//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, № 37. – P. 374005-1-374005-14.
36. Campos-Delgado J., Kim Y.A., Hayashi T., Morelos-Gymez A., Gofmann M., Muramatsu H., Endo M., Terrones H., Shull R.D., Dresselhaus M.S., Terrones M. Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation//Chem. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 469, № 1-3. – P. 177-182.
37. Li J.-L., Kudin K.N., McAllister M.J., Prud'homme R.K., Aksay I.A., Car R. Oxygen-driven unzipping of graphitic materials//Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96, № 17. – P. 176101-1-176101-4.
38. Бахтинов А.П., Ковалюк З.Д., Сидор О.Н., Катеринчук В.Н., Литвин О.С. Формирование нанообразований на поверхности слоистого полупроводника InSe в процессе термического окисления// ФТТ. – 2007. – Vol. 49, № 8. – P. 1497-1503.
39. Бахтинов А.П., Водопьянов В.Н., Слынько Е.И., Ковалюк З.Д., Литвин О.С. Самоорганизация наноструктур теллуридов свинца и олова на Ван-дер-Ваальсовой поверхности селенида галлия (0001)//Письма в ЖТФ. – 2007. – Т. 33, № 2. – С. 80-88.
40. Chang C.L., Engelhard M.H., Ramanathan S. Superior nanoscale passive oxide layers synthesized under photon irradiation for environmental protection//Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92, № 26. – P. 263103-1-263103-3.
41. Petersen J., Mayr S.G. Dewetting of Ni and NiAg solid thin films and formation of nanowires on ripple patterned substrates//J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103, № 2. – P. 023520-1-023520-8.
42. Stannard A. Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies//J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23, № 8. – P. 083001-1-083001-19.
43. Бахтинов А.П., Боледзюк В.Б., Ковалюк З.Д., Кудринский З.Р., Литвин О.С., Шевченко А.Д. Магнитные свойства и морфология поверхности слоев кристаллов In₂Se₃, интеркалированных кобальтом//ФТТ. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 1063-1070.
44. Worren T., Hansa K.H., Lægsgaard E., Besenbacher F., Stensgaard I. Copper clusters on Al₂O₃/NiAl(110) studied with STM//Surf. Sci. – 2001. – Vol. 477, № 1. – P. 8-16.
45. Lahiri J., Miller T.S., Ross A.J., Adamska L., Oleynik I.I., Batzill M. Graphene growth and stability at nickel surfaces//New J. Phys. – 2011. – Vol. 13, № 2. – P. 025001-1-025001-19.
46. Lahiri J., Batzill M. Graphene destruction by metal-carbide formation: An approach for patterning of metal-supported graphene//Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 97, № 2. – P. 023102-1-023102-3.
47. Sicot M., Bouvron S., Zander O., Rudiger U., Dedkov Yu.S., Fonin M. Nucleation and growth of nickel nanoclusters on graphene Moiré on Rh(111)//Appl. Phys. Lett. – 2010. – Vol. 96, № 9. – P. 093115-1-093115-3.
48. Фальковский Л.А. Исследования полупроводников с дефектами методом комбинационного (рамановского) рассеяния света//УФН. – 2004. – Т. 174, № 3. – С. 259-283.
49. Kuroda N., Ueno O., Nishino Y. Lattice-dynamical and photoelastic properties of GaSe under high pressures studied by Raman scattering and electronic susceptibility//Phys. Rev. B. – 1987. – Vol. 35, № 8. – P. 3860-3870.
50. Balitskii O.A., Savchyn V.P., Yukhymchuk V.O. Raman investigation of InSe and GaSe single-crystals oxidation//Semicond. Sci. Technol. – 2002. – Vol. 17, № 2. – P. L1-L4.
51. Yakushiji K., Ernult F., Imamura H., Yamane K., Mitani S., Takanashi K., Takahashi S., Maekawa S., Fujimori H. Enhanced spin accumulation and novel magnetotransport in nanoparticles//Nat. Mater. – 2005. – Vol. 4. – P. 57-61.
52. Fujii M., Kita T., Hayashi S., Yamamoto K. Current-transport properties of Ag-SiO₂ and Au-SiO₂ composite films: observation of single-electron

tunnelling and random telegraph signals//J. Phys.: Condens. Matter. – 1997. – Vol. 9, № 41. – P. 8669-8677.

53. Miao G.-X., Mьnzenberger M., Moodera J.S. Tunneling path toward spintronics//Rep. Prog. Phys. – 2011. – Vol. 74, № 3. – P. 036501-1-036501-19.

LITERATURA

- Zutic I., Fabian J., Das Sarma S. Spintronics: Fundamentals and applications//Rev. Mod. Phys. – 2004. – Vol. 76, №2. – P. 323-410.
- Bratkovsky A.M. Spintronic effects in metallic, semiconductor, metal-oxide and metal-semiconductor heterostructures//Rep. Prog. Phys. – 2008. – Vol. 71, № 2. – P. 026502-1-026502-31.
- Fert A. Proishozhdenie, razvitie i perspektivy spintroniki//Uspehi fiz. nauk. – 2008. – T. 178, № 12. – S. 1336-1348.
- Tombros N., Jozsa C., Popinciuc M., Jonkman H.T., Van Wees B.J. Electronic spin transport and spin precession in single graphene layers at room temperature//Nature. – 2007. – Vol. 448. – P. 571-574.
- Karpan V.M., Khomyakov P.A., Starikov A.A., Giovannetti G., Zwierzycki M., Talanana M., Brocks G., Van Den Brink J., Kelly P.J. Theoretical prediction of perfect spin filtering at interfaces between close-packed surfaces of Ni or Co and graphite or graphene//Phys. Rev. B. – 2007. – Vol. 78, № 19. – P. 195419-1-195419-11.
- Dedkov Yu.S. Fonin M. Electronic and magnetic properties of the graphene-ferromagnet interface //New J. Phys. – 2010. – Vol. 12. – P. 125004-1-125004-22.
- Hwang K. C. Recent progress in the preparation and application of carbon nanocapsules//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, № 37. – P. 374001-1-374001-13.
- Maekawa S., Shinjo T. Spin dependent transport in magnetic nanostructures (Advances in condensed science series). – London and New York: Taylor and Francis, 2002. – 284 p.
- Barnaś J., Weymann I. Spin effects in single-electron tunneling//J. Phys: Condens. Matter. – 2008. – Vol. 20, № 42. – P. 423202-1-423202-36.
- Jaegermann W., Klein A., Pettenkofer C. Electronic properties of van der Waals-epitaxy films and interfaces//Electron Spectroscopies Applied to Low-Dimensional Materials: Physics and Chemistry of Materials with Low-Dimensional Structures/Ed. Hughes H.P., Starnberg H.I. – 2002. – P. 317-402.
- Kovács Gy.J., Bertóti I., Radnóczy G. X-ray photoelectron spectroscopic study of magnetron sputtered carbon-nickel composite films//Thin Sol. Films. – 2008. – Vol. 516, №21. – P. 7942-7946.
- Ujvári T., Tóth A., Kovács Gy. J., Sáfrán G., Geszti O., Radnóczy G., Bertóti I. Composition, structure and mechanical property analysis of DC sputtered C-Ni and CN_x-Ni nanocomposite layers//Surf. Interface Anal. – 2004. – Vol. 36, № 8. – P. 760-764.
- Abrasonis G., Scheinost A., Zhou S., Torres R., Gago R., Jiménez I., Kuepper K., Potzger K., Krause M., Kolitsch A., Měller W., Bartkowski S., Neumann M., Gareev R.R. X-ray spectroscopic and magnetic investigation of C:Ni nanocomposite films grown by ion beam cosputtering //J. Phys. Chem. C. – 2008. – Vol. 112, №33. – P. 12628-12637.
- Anton R. In situ transmission electron microscopy study of the growth of Ni nanoparticles on amorphous carbon and of the graphitization of the support in the presence of hydrogen//J. Mater. Res. – 2005. – Vol. 20, № 7. – P. 1837-1843.
- Abrasonis G., Oates T.W.H., Kovács Gy.J., Grenzer J., Persson P.O.A., Heinig K.-H.H., Martinavičius A., Jeutteur N., Baecht C., Tucker M., Bilek M.M.M., Měller W. Nanoscale precipitation patterns in carbon-nickel nanocomposite thin films: Period and tilt control via ion energy and deposition angle//J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108, № 4. – P. 043503-1-043503-7.
- Gorohov M.V., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Gurevich S.A. 'Elektrohidrodinamicheskoe dispergирование metallov s ispol'zovaniem 'elektronno-luchevogo nagreva//ZhTF. – 2008. – T. 78, № 9. – S. 46-51.
- Siharulidze G.G. Mehanizm ionizacii v zhidko-metallicheskom ionnom istochnike. Istochnik dlya tugoplavkih metallov//ZhTF. – 1997. – T. 67, № 11. – S. 82-87.
- Gorohov M.V., Kozhevin V.M., Yavsin D.A., Ankudinov A.V., Sitnikova A.A., Gurevich S.A. Poluchenie struktur iz amorfnyh metallicheskih nanochastic dispergировaniem metallicheskih kapel', nepreryvno zaryazhaemyh v potoke 'elektrov//ZhTF. – 2012. – T. 82, № 6. – S. 135-141.
- Bahtinov A.P., Vodop'yanov V.N., Netyaga V.V., Kudrinskij Z.R., Litvin O.S. Morfologiya poverhnosti i 'elektricheskie svojstva gibridnyh struktur, sformirovannyh na osnove sloistogo poluprovodnika s nanorazmernymi segneto'elektricheskimi vklyucheniyami Au/Ni/<C>/n-Ga₂O₃/p-GaSe<KNO₃>//FTP. – 2012. – T. 46, № 3. – S. 356-368.
- Bahtinov A., Vodop'yanov V., Kovalyuk Z., Netyaga V.V., Litvin O.S. 'Elektricheskie svojstva gibridnyh struktur (ferromagnitnyj metall)-(sloistyj

- poluprovodnik) Ni/*p*-GaSe//FTP. – 2010. – Т. 44, № 2. – С. 180-193.
21. Dmitriev A.I., Vishnyak V.V., Lashkarev G.V., Karbovskij V.L., Kovalyuk Z.D., Bahtinov A.P. Issledovanie morfologii van-der-vaal'sovoj poverhnosti monokristalla InSe//FTT. – 2011. – Т. 53, № 3. – С. 579-589.
 22. Amini S., Garay J., Liu G., Balandin A.A., Abbaschian R. Growth of large-area graphene films from metal-carbon melts//J. Appl. Phys. – 2010. – Vol. 108, № 9. – P. 094321-1-094321-7.
 23. Bennemann K.H. Photoinduced phase transitions //J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23, № 7. – P. 073202-1-073202-16.
 24. Makarova T.L. Magnitnye svojstva uglerodnyh struktur//FTP.– 2004.– Т. 38, № 6. – С. 641-664.
 25. McGovern I.T., McGiff J.F., Hughes G.L., McKinley A., Williams R.H., Norman D. Soft X-ray photoemission spectroscopy of chemical reactivity at metal-GaSe interfaces//Vacuum. – 1983. – Vol. 33, № 10-12. – P. 607-612.
 26. Eddrief M., Wang Y., Etagens V.H., Mosca D.H., Maurice J.-L., George J.M., Fert A., Bourgonou S. Epitaxial growth and magnetic properties of Fe(111) films on Si(111) substrate using a GaSe(001) template//Phys. Rev. B. – 2001. – Vol. 63, № 9. – P. 094428-1-094428-9.
 27. Iwakuro H., Tatsuyama S., Ichimura S. XPS and AES Studies on the Oxidation of Layered Semiconductor GaSe//Jpn. J. Appl. Phys. – 1982. – Vol. 21, № 1. – P. 94-99.
 28. Belov A.I., Mihajlov A.N., Nikolichev D.E., Boryakov A., Sidorin A., Grachev A.P., Ershov A., Tetel'baum D.I. Formirovanie i "belaya" fotoluminescenciya nanoklasterov v plenkah SiO_x, implantirovannyh ionami ugleroda//FTP. – 2010. – Т. 44, № 11. – С. 1498-1503.
 29. Grosvenor A.P., Biesinger M.C., Smart R.St.C., McIntyre N.S. New interpretations of XPS spectra of nickel metal and oxides//Surf. Sci. – 2006. – Vol. 600, № 9. – P. 1771-1779.
 30. Mamezaki O., Adachi H., Tomita S., Fujii M., Hayashi S. Thin films of carbon nanocapsules and onion-like graphitic particles prepared by the cosputtering method//Jpn. J. Appl. Phys. – 2000. – Vol. 39, № 12A. – P. 6680-6683.
 31. Banhart F., Charlier J.-C., Ajayan P.M. Dynamic behavior of nickel atoms in graphitic networks// Phys. Rev. Lett. – 2000. – Vol. 84, № 4. – P. 686-689.
 32. Yu Q., Lian J., Siriponglert S., Li H., Chen Y.P., Pei S.-S. Graphene segregated on Ni surfaces and transferred to insulators//Appl. Phys. Lett. – 2008.– Vol. 93, № 11. – P. 113103-1-113103-3.
 33. King S., Crego-Calama M., Reinhoudt D. Self-assembling nanoparticles at surfaces and interfaces//Chem. Phys. Chem. – 2008. – Vol. 9, № 1. – P. 20-42.
 34. Koma A., Yoshimura K. Ultrasharp interfaces grown with Van der Waals epitaxy//Surf. Sci. – 1986. – Vol. 174, № 1-3. – P. 556-560.
 35. Hibino H., Kageshima H., Nagase M. Epitaxial few-layer graphene: towards single crystal growth //J. Phys. D: Appl. Phys. – 2010. – Vol. 43, № 37. – P. 374005-1-374005-14.
 36. Campos-Delgado J., Kim Y.A., Hayashi T., Morelos-Gymez A., Gofmann M., Muramatsu H., Endo M., Terrones H., Shull R.D., Dresselhaus M.S., Terrones M. Thermal stability studies of CVD-grown graphene nanoribbons: Defect annealing and loop formation//Chem. Phys. Lett. – 2009. – Vol. 469, № 1-3. – P. 177-182.
 37. Li J.-L., Kudin K.N., McAllister M.J., Prud'homme R.K., Aksay I.A., Car R. Oxygen-driven unzipping of graphitic materials//Phys. Rev. Lett. – 2006. – Vol. 96, № 17. – P. 176101-1-176101-4.
 38. Bahtinov A.P., Kovalyuk Z.D., Sidor O.N., Katerinchuk V.N., Litvin O.S. Formirovanie nanobrazovaniy na poverhnosti sloistogo poluprovodnika InSe v processe termicheskogo okisleniya// FTT. – 2007. – Vol. 49, № 8. – P. 1497-1503.
 39. Bahtinov A.P., Vodop'yanov V.N., Slyn'ko E.I., Kovalyuk Z.D., Litvin O.S. Samoorganizaciya nanostruktur teluridov svinca i olova na Van-der-Vaal'sovoj poverhnosti selenida galliya (0001)// Pis'ma v ZhTF.– 2007. – Т. 33, № 2. – С. 80-88.
 40. Chang C.L., Engelhard M.H., Ramanathan S. Superior nanoscale passive oxide layers synthesized under photon irradiation for environmental protection//Appl. Phys. Lett. – 2008. – Vol. 92, № 26. – P. 263103-1-263103-3.
 41. Petersen J., Mayr S.G. Dewetting of Ni and NiAg solid thin films and formation of nanowires on ripple patterned substrates//J. Appl. Phys. – 2008. – Vol. 103, № 2. – P. 023520-1-023520-8.
 42. Stannard A. Dewetting-mediated pattern formation in nanoparticle assemblies//J. Phys.: Condens. Matter. – 2011. – Vol. 23, № 8. – P. 083001-1-083001-19.
 43. Bahtinov A.P., Boledzyuk V.B., Kovalyuk Z.D., Kudrinskij Z.R., Litvin O.S., Shevchenko A.D. Magnitnye svojstva i morfologiya poverhnosti sloev kristallov In₂Se₃, interkalirovannyh kobal'tom//FTT. – 2013. – Т. 55, № 6. – С. 1063-1070.
 44. Worren T., Hansa K.H., Ljkgsgaard E., Besenbacher F., Stensgaard I. Copper clusters on Al₂O₃/NiAl(110) studied with STM//Surf. Sci. – 2001. – Vol. 477, № 1. – P. 8-16.

45. Lahiri J., Miller T.S., Ross A.J., Adamska L., Oleynik I.I., Batzill M. Graphene growth and stability at nickel surfaces//*New J. Phys.* – 2011. – Vol. 13, № 2. – P. 025001-1-025001-19.
46. Lahiri J., Batzill M. Graphene destruction by metal-carbide formation: An approach for patterning of metal-supported graphene//*Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 97, № 2. – P. 023102-1-023102-3.
47. Sicot M., Bouvron S., Zander O., Rudiger U., Dedkov Yu.S., Fonin M. Nucleation and growth of nickel nanoclusters on graphene Moiré on Rh(111)//*Appl. Phys. Lett.* – 2010. – Vol. 96, № 9. – P. 093115-1-093115-3.
48. Fal'kovskij L.A. Issledovaniya poluprovodnikov s defektami metodom kombinacionnogo (ramanovskogo) rasseyaniya sveta//*UFN.* – 2004. – T. 174, № 3. – S. 259-283.
49. Kuroda N., Ueno O., Nishino Y. Lattice-dynamical and photoelastic properties of GaSe under high pressures studied by Raman scattering and electronic susceptibility//*Phys. Rev. B.* – 1987. – Vol. 35, № 8. – P. 3860-3870.
50. Balitskii O.A., Savchyn V.P., Yukhymchuk V.O. Raman investigation of InSe and GaSe single-crystals oxidation//*Semicond. Sci. Technol.* – 2002. – Vol. 17, № 2. – P. L1-L4.
51. Yakushiji K., Ernult F., Imamura H., Yamane K., Mitani S., Takanashi K., Takahashi S., Maekawa S., Fujimori H. Enhanced spin accumulation and novel magnetotransport in nanoparticles//*Nat. Mater.* – 2005. – Vol. 4. – P. 57-61.
52. Fujii M., Kita T., Hayashi S., Yamamoto K. Current-transport properties of Ag-SiO₂ and Au-SiO₂ composite films: observation of single-electron tunnelling and random telegraph signals//*J. Phys.: Condens. Matter.* – 1997. – Vol. 9, № 41. – P. 8669-8677.
53. Miao G.-X., Mӓnzenberger M., Moodera J.S. Tunneling path toward spintronics//*Rep. Prog. Phys.* – 2011. – Vol. 74, № 3. – P. 036501-1-036501-19.

ВПЛИВ ДОМІШОК CrB₂, TiB₂ і WC НА СТРУКТУРОУТВОРЕННЯ В СИСТЕМІ АЛМАЗ-Fe-Cu-Ni-Sn: ОТРИМАННЯ, ВЛАСТИВОСТІ, ЗАСТОСУВАННЯ

В.А. Мечник

Інститут надтвердих матеріалів ім. В.М. Бакуля НАН України (Київ)

Україна

Надійшла 25.11.2013

Досліджено вплив домішок CrB₂, TiB₂ і WC на формування мікро- і наноструктури в композиційних матеріалах системи алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn, одержаних спіканням в прес-формах у муфельній печі з гарячим допресовуванням. З'ясовано механізми, які сприяють поліпшенню механічних властивостей таких композитів залежно від технологічних режимів їх одержання.

Ключові слова: алмаз, залізо, мідь, нікель, олово, диборид хрому, диборид титану, карбід вольфраму, наноструктура, перехідна зона, композит, знеуглецювання, тиск, температура, властивості, зносостійкість.

ВЛИЯНИЕ ПРИМЕСЕЙ CrB₂, TiB₂ и WC НА СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ В СИСТЕМЕ АЛМАЗ-Fe-Cu-Ni-Sn: ПОЛУЧЕНИЕ, СВОЙСТВА, ПРИМЕНЕНИЕ

В.А. Мечник

Исследовано влияние примесей CrB₂, TiB₂ і WC на формирование микро- и наноструктуры в композиционных материалах системы алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn, полученных спеканием в пресс-формах в муфельной печи с последующим горячим прессованием. Выяснено механизмы, которые способствуют улучшению механических свойств таких композитов в зависимости от технологических режимов их получения.

Ключевые слова: алмаз, железо, медь, никель, олово, диборид хрома, диборид титана, карбид вольфрама, наноструктура, переходная зона, композит, обезуглероживание, давление, температура, свойства, износостойкость.

EFFECT OF ADDITIONS OF CrB₂, TiB₂ AND WC ON THE STRUCTURE FORMATION IN THE DIAMOND-Fe-Cu-Ni-Sn SYSTEM: FORMATION, PROPERTIES, APPLICATION

V.A. Mechnik

The effect of CrB₂, TiB₂ and WC on the formation of the micro- and nanostructures in the composite diamond-Fe-Cu-Ni-Sn sintered in molds in a muffle furnace with subsequent hot pressing are investigated. The mechanisms that contribute to the improvement of mechanical properties of such composites depending on their production technology have been elucidated.

Keywords: diamond, iron, copper, nickel, tin, chromium diboride, titanium diboride transition zone, phase, composite, decarburization, pressure, temperature, structure, properties, wear resistance.

ВСТУП

Композиційні алмазовмісні матеріали (КАМ) на металевих зв'язках, які містять залізо, мідь, нікель і олово, є предметом теоретичних та експериментальних досліджень, що зумовлено широким їх використанням у відрізних кругах, канатних пил, свердл-коронках, шліфувальних і полірувальних інструментах різного функціонального призначення [1 – 9]. У промислових умовах розглядувані КАМ виготовляють методами порошкової металургії, зокрема спіканням в прес-формах в муфельних печах з гарячим допресовуванням та гарячим пресуванням в графітовому середови-

щі. Під час їх одержання відбувається низка складних процесів: дифузія елементів і хімічні реакції, пластична і в'язка плинність, структурні і фазові перетворення, пасивне переміщення алмазів та їх взаємодія з компонентами зв'язки, які безпосередньо утворюють різні структури і фізико-механічні властивості КАМ [10]. Властивості цих КАМ ще й залежать від складу і властивостей вихідних речовин, способу та технологічних режимів їхнього отримання [11, 12].

Щоб одержати КАМ з високими технологічними характеристиками у металевій зв'язці необхідно забезпечити рівномірний розподіл

компонентів і продуктів їх взаємодії, однорідний напружений стан та особливий стан перехідної зони за наноструктури на границі поділу алмаз матриця [13, 14]. На сьогодні стан теоретичних і експериментальних досліджень у цій предметній області можна охарактеризувати як етап інтенсивного аналізу різних факторів, що впливають на алмазоутримання і зносостійкість КАМ, вивчення взаємозв'язку між їх структурою та властивостями [15–18]. Дослідження розглядуваних КАМ сильно ускладнюються ще й відсутністю фазових діаграм для складників зв'язки, впливом взаємодії атомарного вуглецю, утвореного в результаті графітизації поверхні алмазних частинок під час спікання [19, 20], з компонентами зв'язки та неізотермічними умовами їх одержання.

Останні експериментальні дослідження фізичного стану композиції-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (мас.%), яка підлягала спіканню в прес-формах в муфельній печі за температури 800°C впродовж однієї години, на різних етапах гарячого пресування показали, що структура перехідної зони алмаз-матриця значно відрізняється від структури металевої зв'язки. Це пов'язано з тим, що на формування перехідної зони чинить вплив дифузія вуглецю, утвореного в результаті графітизації поверхні алмазних частинок, в кристалічну решітку α -Fe [21]. З аналізу цієї роботи випливає, що однією з головних причин, які спричиняють поліпшення механічних властивостей КАМ, одержаних за оптимізованими режимами, на відміну від КАМ, одержаними за промисловими технологіями, є присутність у перших в перехідній зоні прошарків з Fe_3C завтовшки 5 ÷ 50 нм та відсутність графітових включень, мікротріщин і ділянок, зруйнованих за механізмом інтенсивного розтріскування. Слід відзначити, що поліпшити структуру і властивості таких КАМ можна шляхом введення до їх складу активуючих добавок різного типу [22–25], здатних забезпечити утворення в перехідній зоні фаз, стійкіших від Fe_3C . Часто під час використання таких добавок перехідна зона забруднюється продуктами реакції, що породжує структурну нестабільність КАМ та погіршує їх властивості. Закономірності фазоутворення та механізми утворення наноструктури в досліджуваній системі за присутності твердих добавок залишається на даний

час не вивченими. Саме правильне визначення типу добавки до складу вихідної шихти та технологічних режимів спікання (p - T - t) – один з головних шляхів у розробленні КАМ з високими технологічними характеристиками. Вирішення цих наукових та технологічних питань дозволить створити нові матеріали з корисними властивостями та розширити межі їх практичного використання.

В роботі на прикладі композиції алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (мас.%) досліджено вплив домішок CrB_2 , TiB_2 і WC на формування наноструктури в перехідній зоні алмаз матриця і металевої зв'язки та механічні властивості КАМ, одержаних спіканням в прес-формах в муфельній печі за температури 800°C впродовж години з гарячим допресуванням за різних тисків. З'ясовано механізми, які спричиняють поліпшення структури та властивостей КАМ.

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

Об'єктами експериментального дослідження були попередньо відшліфовані зразки металевої зв'язки і КАМ діаметром 10 мм і товщиною 8 мм та тонкі фольги від них завтовшки від 20 до 80 нм. В якості вихідних речовин для виготовлення досліджуваних зразків КАМ [5, 9] використовували порошки алмаза AC160T зернистістю 400/315 (ТУ 2-37-344-85), заліза ПЖ1М2 (ГОСТ 9849-74), міді ПМС-1 (ГОСТ 4960-75), нікелю ПНЭ (ГОСТ 9722-79), олова ПО-1 (ГОСТ 9723-73), диборид хрому і диборид титану (Донецький завод хімічних реактивів) та карбід вольфраму. Порошки заліза, міді, нікелю, олова і досліджуваних добавок піддавали механічному обробленню в планетарному млині з використанням розмельних куль з високощільної алюмооксидної кераміки в режимі сухого млива. Швидкість обертання млина становила 200 об/хв., що забезпечувало ударно-зсувну дію куль на порошки. Співвідношення маси куль і порошоків становило 5:1, тривалість оброблення – 10 годин. Розміри вихідних порошоків не перевищували 5 мкм. Порошкові суміші для одержання зразків металевої зв'язки змішували у спиртовому середовищі за схемами: 51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (мас.%) (суміш I); 49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,84%Sn-2% CrB_2 (мас.%) (суміш II); 49,98% Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-

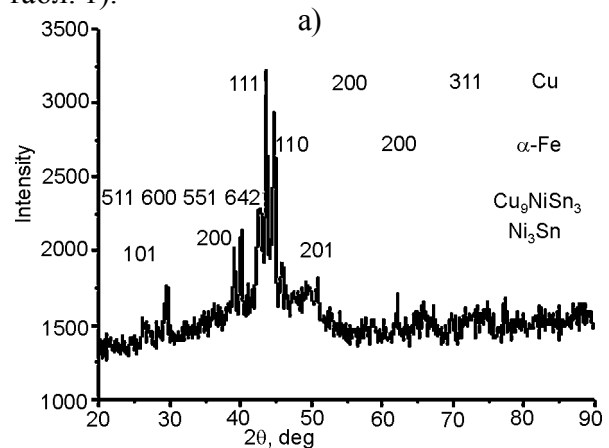
7,84%Sn-2% TiB_2 (мас.%) (суміш III) і 49,98% Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,84%Sn-2%WC (мас.%) (суміш IV). Алмазовмісні суміші для виготовлення зразків КАМ одержали так. В порошкові суміші для металевих зв'язок (суміші I – IV) додавали алмазний порошок, який був змочений гліцерином, з розрахунку 1,54 карата на 1 cm^3 шихти (що відповідає відносній концентрації $K = 35\%$) та перемішували без використання розмельних куль. Для одержання зразків металевих зв'язок та КАМ наважки відповідних сумішей закладали в потрібній кількості в спеціальні форми, які виготовлені з жаростійкого сплаву ХУ77ТЮР (ГОСТ 5632-72), і за кімнатної температури та тиску 100 МПа отримали брикети діаметром 10 мм. Отримані брикети в цих самих формах піддавали спіканню в печі SNOL 72/100 за температури 800°C протягом однієї години (вільне спікання) та гарячому допресуванню на пресі ПГР400 10Т за різних тисків. Щоб запобігти різкому зменшенню температури під час гарячого пресування, контактуючі поверхні преса і форми ізолювали азбестовими матеріалами. Температуру системи під час гарячого допресування зменшували з 800 до 770 °C (швидкість остигання $\sim 10 \text{ }^\circ\text{C/хв.}$). Зміни типу добавки, тиску і тривалості гарячого допресування служили критеріями зміни структури і властивостей КАМ. Зразки під час гарячого допресування пресували за тисків 100, 160 і 200 МПа.

Мікроструктуру металевої зв'язки і перехідної зони алмаз-матриця зразків КАМ та відповідні дифракційні картини досліджували на трансмісійному мікроскопі SELMI TEM з потенціалом прискорення 125 кВ при збільшенні від 50000 до 300000 разів (роздільна здатність 0,18 нм). Кількісний фазовий розраховували методом щільно профільного аналізу з використанням пакету MAUD. Тонкі фольги для дослідження отримали методом електролітичного полірування в електроліті 20% HClO_4 + 30% HNO_3 + H_2O . Зйомку дифрактограм здійснювали за допомогою дифрактометра ДРОН 4.13С у випромінюванні мідного анода. Рентгенофазовий аналіз зроблено за стандартною методикою з використанням програмного пакета X-powder [26]. Дифракційний спектр зразків у вигляді набору уточнених значень

міжплощинної віддалі d_i кристалічної ґратки фази та відносної інтенсивності рефлексів цієї фази I_i ідентифікували, зіставляючи з еталонним, за допомогою картотеки ICPSD-ASTM [27]. Морфологію поверхні перехідної зони та її хімічний склад здійснювали на растровому електронному мікроскопі SELMI SEM-106М з потенціалом прискорення 20 кВ з діаметром електронного зонду 0,7 мм. Кількісні розрахунки хімічного складу проведено з використанням методики ZAF корекції та програмного пакету magelanes 3.1. Похибки визначення складу: для важких елементів $\sim 0,01\%$ і легких $\sim 1\%$ (% за масою). Мікротвердість зразків здійснювали за допомогою мікротвердоміру ПМТ-3 з використанням індентору Віккерса за навантаження 4.91 Н. Границі міцності на стиск (σ_c) та згинання (σ_z) зразків досліджували за стандартною методикою. Випробування зразків КАМ на зносостійкість проводили на спеціальному стенді під час шліфування кварцитового пісковика при нормальному навантаженні на зразок 10 кг, швидкості ковзання 4 м/с впродовж 600 с. В якості охолоджувальної рідини використовувалась звичайна вода. Зносостійкість зразків визначали ваговим методом.

СТРУКТУРА І ФАЗОВИЙ СКЛАД МЕТАЛЕВИХ ЗВ'ЯЗОК КАМ

Рентгенодифрактометричні дослідження показали наявність чотирьох фаз в металевій зв'язці зразка 1, одержаного з шихти 51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (мас.%) спіканням в пресформі в печі за температури 800 °C впродовж однієї години з гарячим допресуванням за тиску 160 МПа впродовж 3 хв. (рис. 1а, табл. 1).



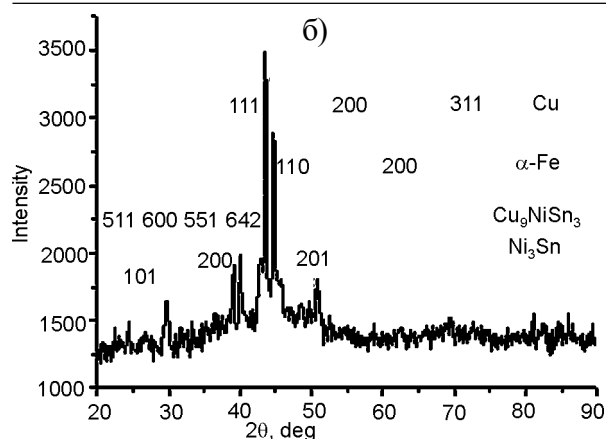


Рис. 1. Фрагмент рентгенівського спектра металеві зв'язки зразків 1 (а) і 2 (б), одержаних % спіканням в прес-формі в печі за температури 800 °С впродовж однієї години з гарячим допресовуванням за тиску 160 МПа впродовж 3 хв.: 1 – 51% Fe-32% Cu-9% Ni-8% Sn; 2 – 49,98% Fe-31,36% Cu-8,82% Ni-7,84% Sn-2% CrB₂ (мас. %).

Таблиця 1
Характеристика металеві зв'язки досліджуваних зразків 1 і 2

Зразок 1			Зразок 2		
Міжплощинна віддаль d , Å	2 θ , градус	Інтенсивність	Міжплощинна віддаль d , Å	2 θ , градус	Інтенсивність
3,3594	26,5333	464,12	3,6463	24,4121	423,15
3,0709	29,0788	478,83	3,3281	26,7879	394,34
3,0192	29,5879	546,64	3,0024	29,7576	468,85
2,3044	39,0909	622,47	2,3092	39,0909	510,97
2,4482	40,1091	658,25	2,1078	42,0991	533,68
2,2036	40,9576	522,45	2,0765	43,5879	966,65
2,1734	41,5515	533,11	2,0278	44,6909	814,81
2,1197	42,6545	717,81	1,9849	45,7091	506,61
2,0727	43,6727	949,84	1,8707	48,6788	466,43
2,0278	44,6909	901,66	1,8375	49,6121	468,87
1,9780	45,8788	595,19	1,7973	50,8000	516,66
1,8375	49,6121	543,15	1,5710	58,7758	416,85
1,8001	50,7152	529,04	1,1870	81,0061	410,27
1,4950	62,0848	484,51	1,1689	82,5333	412,12
1,2303	60,0657	491,73	1,1303	86,0121	441,53

Аналіз результатів вказує на те, що металева зв'язка зразка складається з твердого розчину на основі заліза (параметр решітки $a = 2,868 \text{ \AA}$), твердого розчину на основі міді ($a = 3,608 \text{ \AA}$), а також сполук Cu₉NiSn₃ ($a = 18,02 \text{ \AA}$) та NiSn₃ ($a = 4,238 \text{ \AA}$). Кількісний фазовий склад зразка наведено в табл. 2. Слід зазначити, що структура зв'язки зразків, одержаних з цієї самої шихти за тисків 100 і 200 МПа гарячого допресовування складається з аналогічних фаз, як і зразок 1. Структура

Таблиця 2
Фазовий склад металеві зв'язки досліджуваних зразків 1 і 2

Фази	Зразок 1		Зразок 2		
	Концентрація фаз		Фази	Концентрація фаз	
	За методом скануючої електронної мікроскопії	За методом рентгенівської дифракції		За методом скануючої електронної мікроскопії	За методом рентгенівської дифракції
CuFm3m	42,2	47,2±4,6	CuFm3m	72,3	75,2±5,9
FeIm3m	36,4	30,6±3,8	FeIm3m	16,4	12,6±3,9
Cu ₉ NiSn ₃	21,4	15,1±2,4	Cu ₉ NiSn ₃	11,3	4,1±1,9
NiSn ₃		7,1±2,5	NiSn ₃		5,3±2,9
			CrB ₂		2,8±1,7

металеві зв'язки зразка 2, одержаного з шихти 49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,84% Sn-2%CrB₂ (мас.%), на відміну від зразка 1, складається з п'яти фаз, зокрема твердого розчину на основі міді ($a = 3,6089 \text{ \AA}$), твердого розчину на основі заліза ($a = 2,877 \text{ \AA}$), твердого розчину на основі диборид хрому ($a = 2,9272 \text{ \AA}$) та сполук Cu₉NiSn₃ ($a = 18,01 \text{ \AA}$) і NiSn₃ ($a = 5,294 \text{ \AA}$) (рис. 1б, табл. 1). Порівняння одержаних результатів (табл. 1 і 2) вказує на те, що введення диборид хрому до вихідної шихти (51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn) впливає на фазовий склад одержаних зразків. Проведені дослідження методом просвічуваної електронної мікроскопії (ПЕМ) вказують на те, що металева зв'язка зразка 1 має дрібнозернисту структуру (рис. 2а – в). Відмітимо, що розміри основних складників зв'язки (заліза і міді) мають трохи менші значення від їх початкового стану. Це пояснюється тим, що в досліджуваній композиції під час її спікання, після появи рідкої фази в системі Cu-Sn, олово поступово розчиняє мідь.

В цьому випадку мідь дифундує в олово, а олово дифундує в мідь (взаємна дифузія), що є причиною зменшення розмірів міді. Поява фаз NiSn₃ і Cu₉NiSn₃ (рис. 2б, з) пояснюється контактною взаємодією компонентів і термічними ефектами. При цьому нікель не розчиняється в олові, а олово частково розчиняється в залізі. На мікроскопічних знімках спостерігаються тонкі границі між зернами, чітко сформовані із щільним контактом, без видимих пор

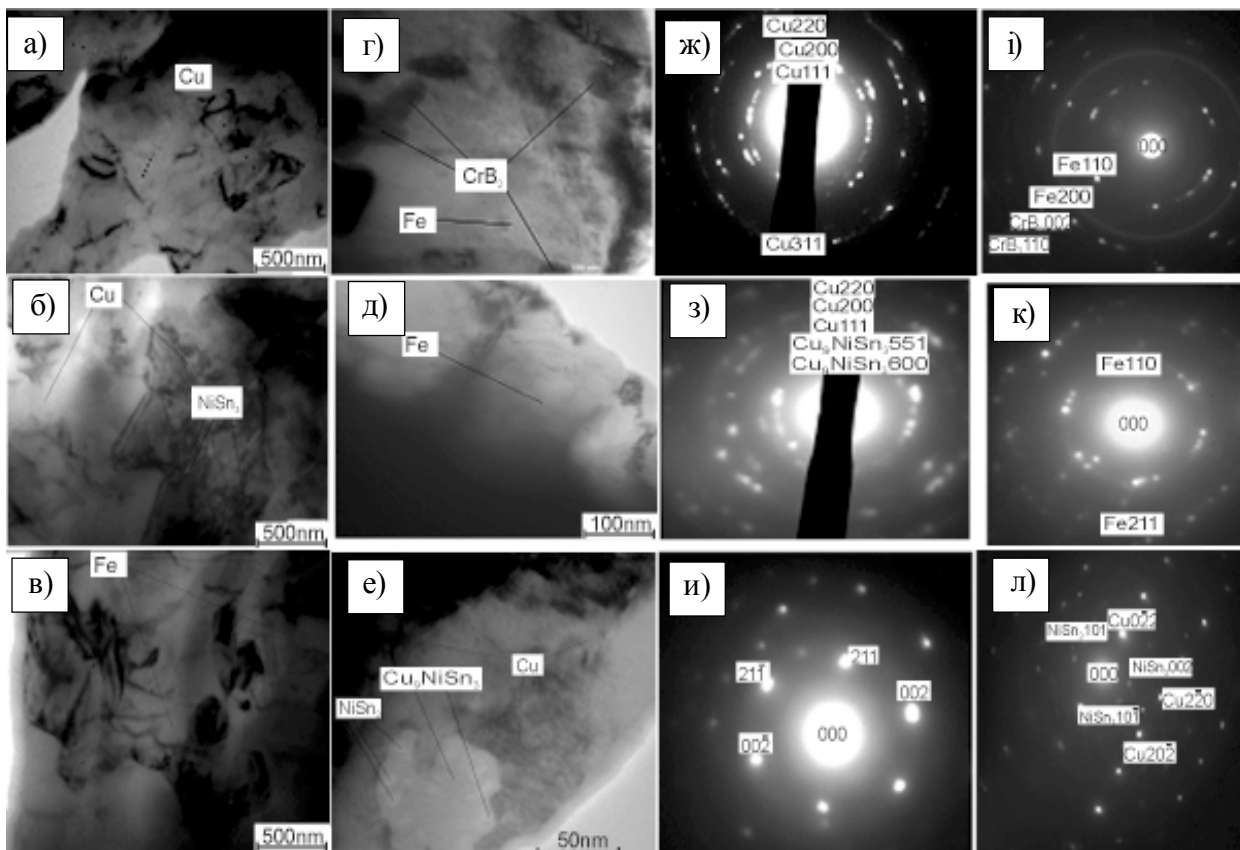


Рис. 2. Структура ділянок металевої зв'язки зразків 1 (а – в), 2 (г – е) та їх мікроелектронограми (відповідно, ж – и та і – л).

(рис. 2а – в). На мікроелектронограмах (МЕГ) від цього зразка спостерігаються лінії (220), (300) і (111), що належать ГЦК Cu (рис. 2ж, з) та широкі кільця, що належать NiSn₃ і Cu₉NiSn₃ (рис. 2з) та α-Fe (рис. 2и). З підвищенням тиску від 160 до 200 МПа гарячого допресовування у структурі зразка змін не виявлено. Це означає, що в системі відбулося повне ущільнення компонентів, тому подальше підвищення тиску вже мало впливало на структуру досліджуваних зразків.

Що стосується структури зв'язки для зразків, одержаних за меншого тиску (100 МПа), то на границях між зернами спостерігали пори, нещільність контакту, що негативно відображується на механічних характеристиках КАМ.

Особливістю металевої зв'язки зразка 2, одержаного з вихідної шихти з добавкою дихориду хрому в кількості 2% (мас.), є наявність фаз α-Fe (рис. 2г, і, д, к), CrB₂ (рис. 2г, і), ГЦК-Cu, NiSn₃ і Cu₉NiSn₃ (рис. 2е, л) та повна відсутність пор на міжфазних границях.

ОСОБЛИВОСТІ ПЕРЕХІДНОЇ ЗОНИ ТА МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ КОМПОЗИТІВ АЛМАЗ-Fe-Cu-Ni-Sn

Експериментальні дослідження структури композиційних алмазовмісних матеріалів (КАМ), одержаних з шихти алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (мас.%) спіканням в пресформах у муфельній печі за температури 800°C впродовж однієї години, в залежності від параметрів *p-t* гарячого допресовування наведені на рис. 3. Видно (рис. 3а – д), що перехідна зона алмаз-матриця зразків КАМ на відміну від металевої зв'язки (рис. 2а – в) має суто ієрархічну структуру. Так перехідна зона зразків КАМ 1 – 3, одержаних за тиску 100 і 160 МПа гарячого допресовування незалежно від тривалості процесу, складається з фаз γ-Cu і NiSn₃ (рис. 3а – в) з графітовими включеннями (рис. 3а, б), що є причиною її руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування (рис. 3а, б, ж) та передчасного випадіння частинок алмазу з матриці композиту (рис. 3з, к – м).

Методом трансмісійної електронної мікроскопії (ТЕМ) встановлено, що під час форму-

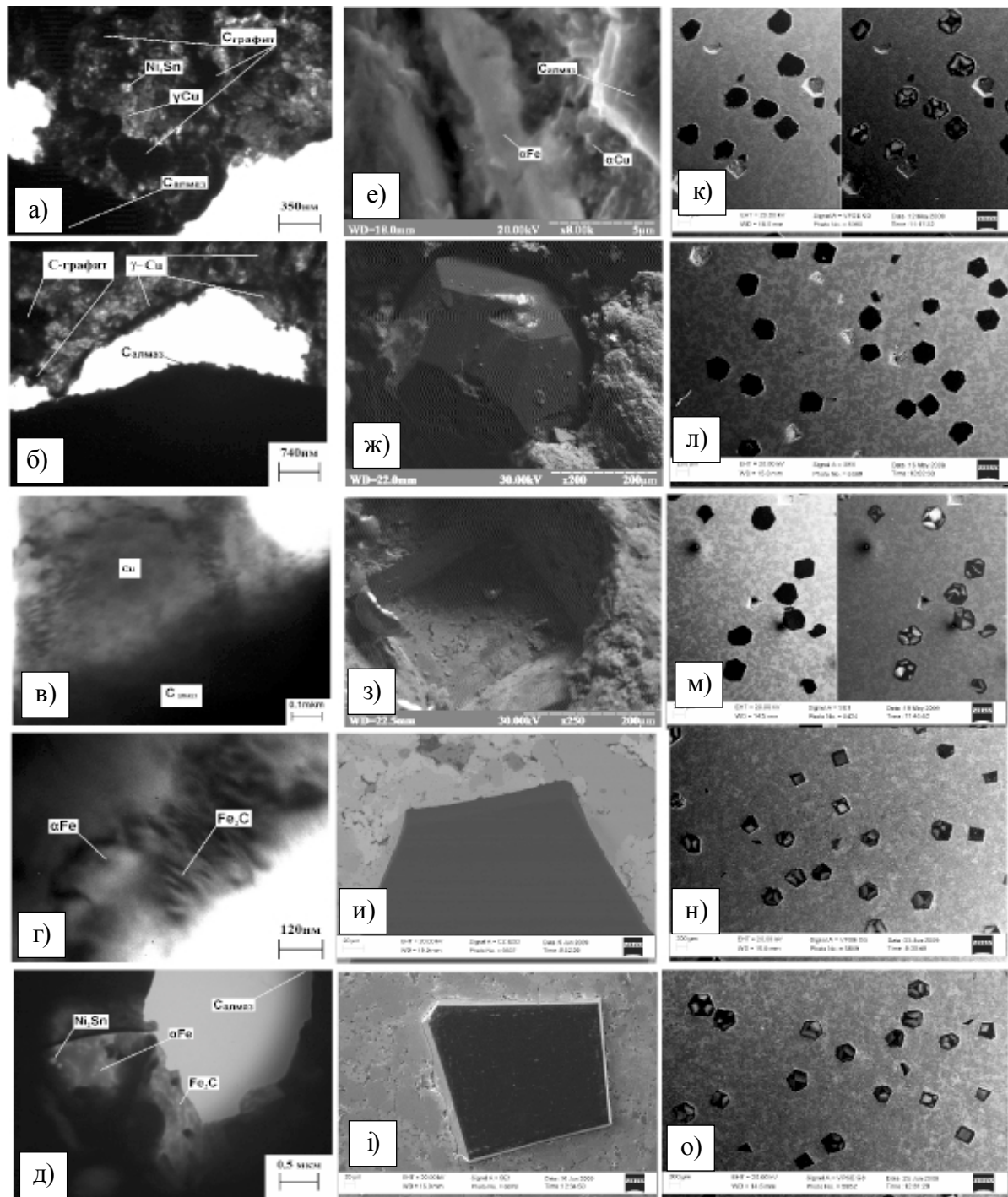


Рис. 3. Вплив параметрів p - t гарячого допресовування композицій алмаз51% Fe-32% Cu-9% Ni-8% Sn (мас. %), які попередньо спікали в прес-формах у муфельній печі за температури 800 °C впродовж однієї години, на мікроструктуру зразків КАМ 1 (а – к), 2 (б – л), 3 (в – м), 4 (г – л), 5 (д – о), де а – д – ПЕМ-зображення перехідної зони, е – і – РЕМ-зображення зв'язки в оточенні алмаза, к – о – катодоліюесцентні топографи робочої поверхні: 1 – $p = 100$ МПа, $t = 2$ хв.; 2 – $p = 160$ МПа, $t = 2$ хв.; 3 – $p = 160$ МПа, $t = 3$ хв.; 4 – $p = 200$ МПа, $t = 2$ хв.; 5 – $p = 200$ МПа, $t = 3$ хв.

вання цих КАМ в прес-формі в печі за температури 800 °C впродовж 60 хв. в перехідній зоні алмаз-матриця утворюється вуглецю в кількості $0,0150 \div 0,0180$ мас.% (по алмазу) (відносна концентрація його в композиті складає $\sim 0,0040 \div 0,0050\%$). Цей вуглець є причиною утворення графітових включень в

досліджуваних КАМ (зразки 1 – 3). Механізм цих процесів обумовлений тим, що утворений вуглець під час графітизації поверхні алмазних частинок (АС 160Т 400/315) на етапі спікання композиції в печі, не може провзаємодіяти з α -Fe. Цій взаємодії перешкоджає поява на границі поділу алмаз-матриця рідкої

фази в системі Cu-Sn. У свою чергу, це спричиняє виділення в перехідній зоні вуглецю у вигляді графітових включень, а можливості перешкодити цьому небажаному процесу доволі обмежені, що призводить до погіршення властивостей КАМ.

Слід відмітити, що графітизація алмазів під час спікання композицій та відсутність адгезії зв'язка-алмаз становлять загальну проблему розглядуваних КАМ. Виявлено, що однією з головних причин, які зумовлюють відмінності у структурі перехідної зони КАМ, одержаних за більшого тиску (200 МПа) (зразки 4 і 5), від КАМ, виготовлених за меншого тиску (зразки 1 – 3), є присутність у перших прошарків Fe₃C нанорозмірної товщини (рис. 3г, д). Крім того, в перехідній зоні зразків 4 і 5 відсутні графітові утворення, мікротріщини і пори. Отже, за дозволеного тиску та тривалості гарячого допресовування атоми вуглецю, які утворилися під час графітизації алмазів на етапі спікання композиції в печі, продифундували в кристалічну решітку α-Fe під час її гарячого допресовування, що є причиною зневуглецювання в перехідній зоні та поліпшенням механічних характеристик КАМ. У цьому випадку висота зношених алмазів перевищує половину їх діаметра (рис. 3и, і), що суттєво поліпшує алмазоутримання (рис. 3л, о). Відзначимо, що при невеликому визначенні параметрів гарячого допресовування в перехідній зоні зразків 1 – 3 спостерігається нещільний контакт алмаз-матриця, відшарування матриці від алмазних частинок, зазори та порожнини (рис. 3а, б, е, ж), що спричиняє її руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування та передчасне випадіння алмазів з матриці (рис. 3з, к – м). Таким чином, структура перехідної зони і адгезійні властивості КАМ суттєво залежать від параметрів їх одержання.

Результати визначення мікротвердості, міцності на згин та стиск зразків КАМ 1 – 5 наведено в табл. 3. Вона наочно демонструє, що оптимізація технологічних режимів гарячого допресовування композицій серійного складу алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn поліпшує механічні властивості КАМ. Так, збільшення тиску гарячого допресовування з 100 до 200 МПа та тривалості процесу з 2 до 3 хв. підвищило мікротвердість ділянок зв'язки

Таблиця 3
Механічні властивості зразків КАМ,
отриманих гарячим пресуванням

Зразок	Тиск, МПа	Тривалість гарячого допресовування, хв.	Мікротвердість H _v , ГПа			Міцність на стиск σ ₂ , МПа	Міцність на згин σ ₂ , МПа
			γ-Cu	Ni ₃ Sn	α-Fe		
1	100	2	2,60	2,76	2,93	730	640
2	160	2	2,70	2,82	3,46	750	645
3	160	3	2,80	3,03	3,98	780	655
4	200	2	2,92	3,48	4,12	800	675
5	200	3	2,99	3,63	4,34	810	680

для фаз γ-Cu з 2,60 ГПа (зразок 1) до 2,99 ГПа (зразок 5) і відповідно для Ni₃Sn та α-Fe з 2,76 до 3,63 ГПа, з 2,93 до 4,34 ГПа. При цьому спостерігали підвищення показників міцності на стиск з 730 до 810 МПа і згин – з 640 до 680 МПа. Підвищення показників механічних характеристик у зразках 4 і 5 у порівнянні зі зразками 1 і 2 свідчить про те, що взаємодія елементів при одержанні КАМ відбувається по-різному, і перед усім, вона залежить від технологічних параметрів гарячого допресовування і по-різному впливає на процеси структуроутворення. Властивості КАМ, окрім технологічних режимів їх одержання, ще й залежать від складу вихідних речовин. Знаючи домішки сполук до вихідних речовин, які утворюють стійкі наноструктури в перехідній зоні, під час одержання КАМ, можна поліпшити їх експлуатаційні властивості. Для з'ясування цих питань розглянемо процес впливу деяких сполук перехідних металів на формування структури перехідної зони та механічних властивостей розглядуваних КАМ. Оскільки значна доля атомів вуглецю, утворених в результаті графітизації алмазних частинок під час спікання композиції, знаходиться на поверхні алмазів, що є визначальним у формуванні своєрідних наноструктур в перехідній зоні та властивостей КАМ.

ВПЛИВ CrV₂, TiV₂ і WC НА СТРУКТУРУ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ДОСЛІДЖУВАНИХ КАМ, ОДЕРЖАНИХ ЗА РІЗНИХ УМОВ ГАРЯЧОГО ДОПРЕСОВУВАННЯ

Результати структурного дослідження перехідної зони алмаз-матриця зразків КАМ, отрима-

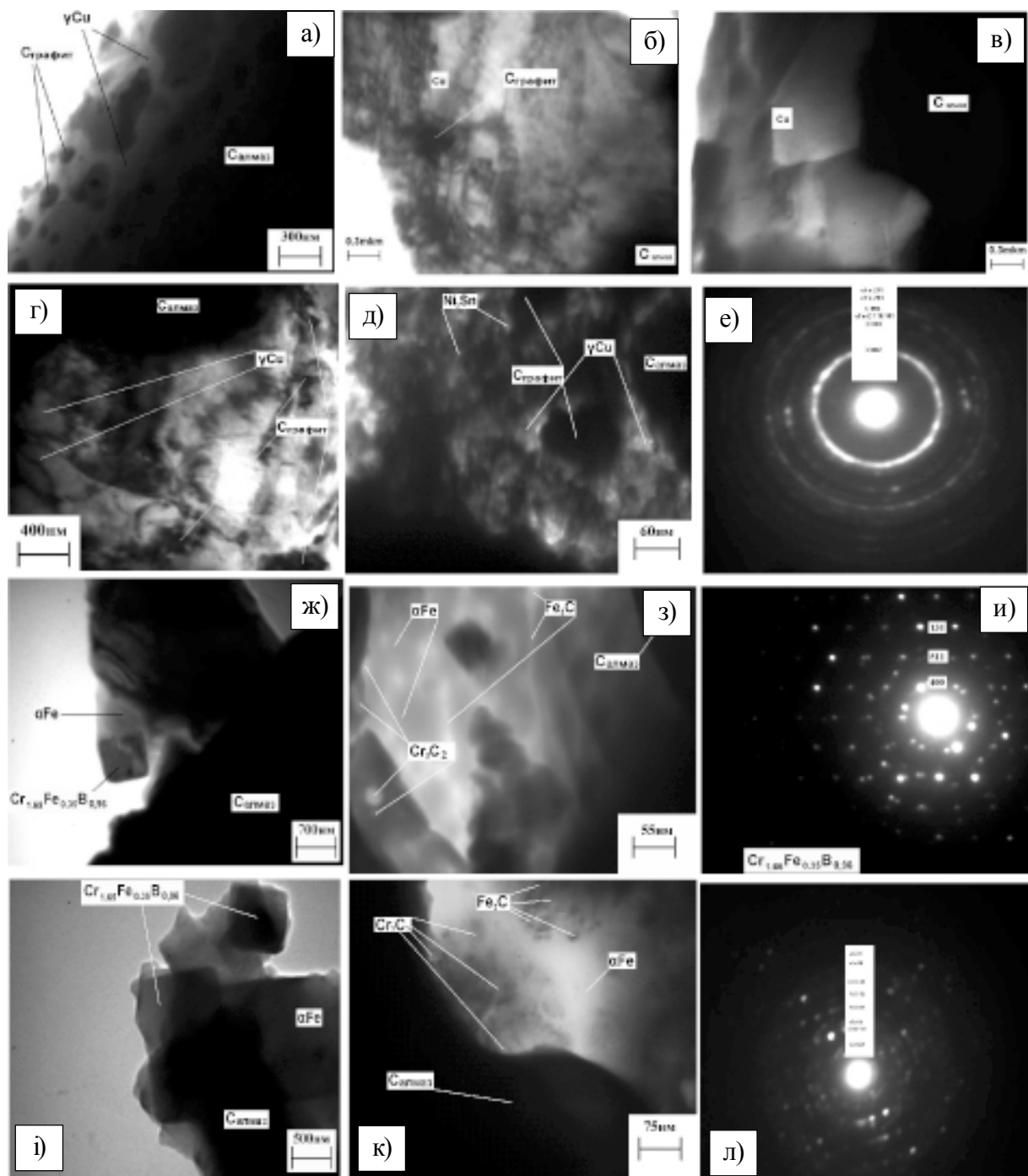


Рис. 4. Мікроскопічні (ПЕМ) зображення перехідної зони алмаз матриця зразків КАМ 6 (а), 7 (б), 8 (в), 9 (г), 10 (д), 11 (ж, з) і 12 (и, к) та мікроелектронограми зразків 10 (е), 11 (и) і 12 (л), одержаних з шихти алмаз 49,98% Fe-31,36% Cu-8,82% Ni-7,84% Sn-2% CrB₂ (мас. %) спіканням в прес-формах у муфельній печі за температури 800°C впродовж години з гарячим допресуванням при: : 6 – $p = 100$ МПа, $t = 1$ хв., 7 – $p = 100$ МПа, $t = 2$ хв., 8 – $p = 100$ МПа, $t = 3$ хв., 9 – $p = 160$ МПа, $t = 2$ хв., 10 – $p = 160$ МПа, $t = 3$ хв., 11 – $p = 200$ МПа, $t = 2$ хв.; 12 – $p = 200$ МПа, $t = 3$ хв.

них з вихідної шихти з добавкою дихорид хрому в кількості 2 мас.% спіканням в прес-формах в печі за температури 800 °C впродовж однієї години з гарячим допресуванням, наведені на рис. 4. Аналіз цих результатів свідчить про те, що перехідна зона алмаз-матриця в залежності від параметрів гарячого допресування має широкий спектр структурних не-

однорідностей. Порівняння одержаних результатів з даними (рис. 2) показало, що структура перехідної зони має зовсім іншу будову, ніж структура металевої зв'язки. Так, перехідна зона зразків КАМ 6 – 10, одержаних за тисків 100 і 160 МПа незалежно від тривалості процесу, складається γ -Cu і Ni₃Sn з графітовими включеннями (рис. 4а – д). Зазначене пов'я-

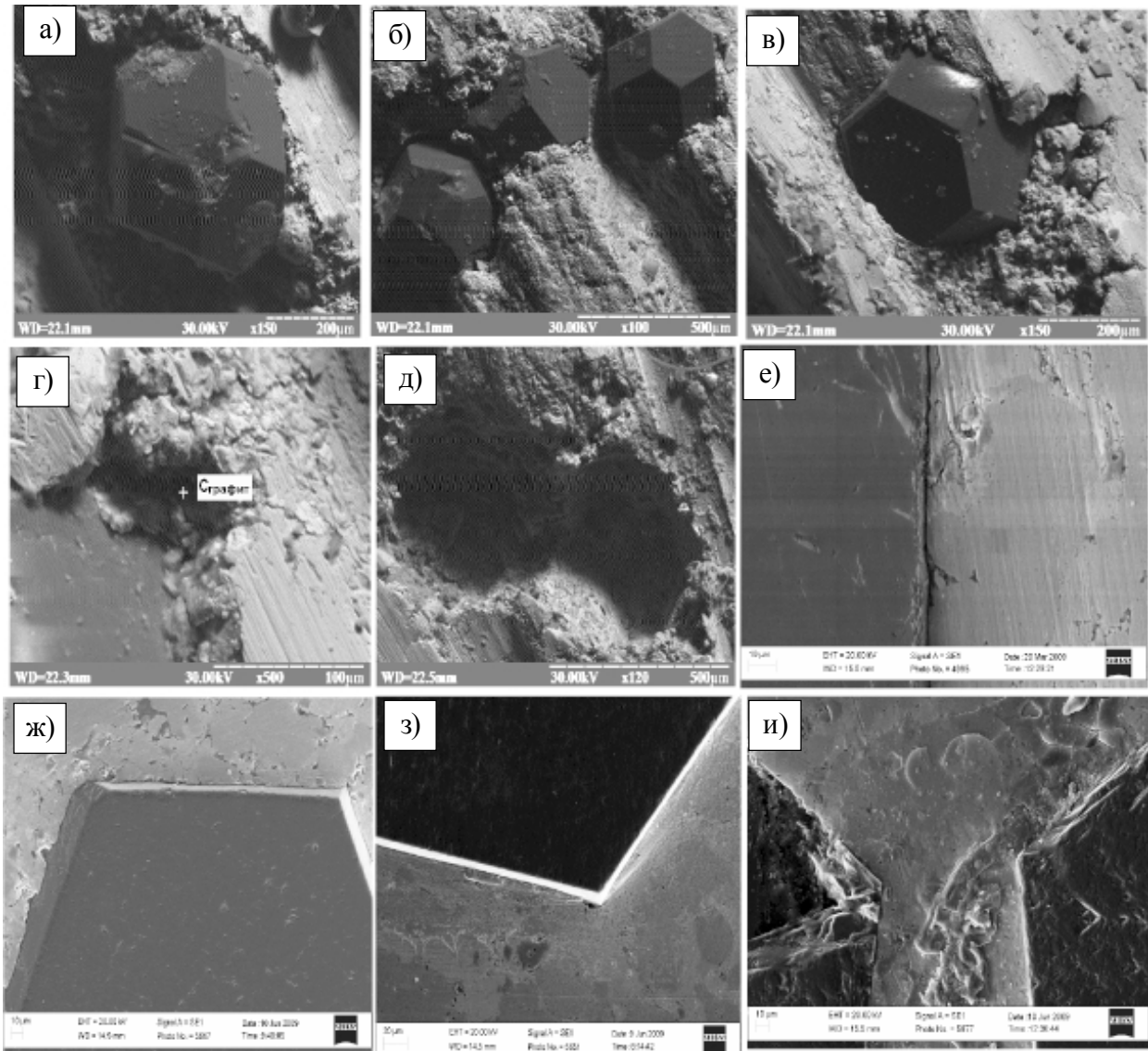


Рис. 5. Мікроскопічні (РЕМ) зображення робочій поверхні зразків КАМ 6 (а, б), 7(в), 8 (г), 9 (д), 10 (е), 11 (ж), 12 (з) і 13 (и) після їх роботи.

зано з тим, що під час формування композиції на етапі спікання евтектична рідина в системі Cu-Sn контактує з алмазом, що перешкоджає провзаємодіяти вуглецю утвореного внаслідок графітизації алмазів, з твердими фазами α -Fe та CrB₂. У цьому випадку структура перехідної зони має таку саму будову як і структура перехідної зони для зразків КАМ 1 – 3, що не містять у складі вихідних речовин CrB₂ (див. рис. 3а – в). Усе це є причиною утворення графітових включень в перехідній зоні, що погіршує механічні характеристики таких композитів (рис. 5). Виявлено (рис. 5а – в), що на робочій поверхні цих КАМ після їх роботи спостерігаються як кутові, так і повздовжні переміщення алмазів у зв'язці композиту, що є причиною руйнування перехідної зони за механізмом

інтенсивного розтріскування та передчасного випадіння алмазів з матриці композиту (рис. 5г, д). Контакт алмаз матриця в цих ситуаціях нещільний (рис. 5е). У випадку підвищення тиску від 160 до 200 МПа у структурі перехідної зони зразка 11 виявлено боридні Cr_{1.65}Fe_{0.35}B_{0.96} (рис. 4ж) та карбідні прошарки Fe₃C і Cr₃C₂ (рис. 4з, и) завтовшки 5 ÷ 40 нм. При цьому, в перехідній зоні зразка відсутні графітові утворення, мікротріщини та пори, що підвищує адгезійні та експлуатаційні властивості КАМ, включаючи і зносостійкість. Механізм утворення наноструктури із цих складних фаз обумовлений тим, що атоми вуглецю, які утворилися в результаті графітизації алмазів, продифундували в кристалічну решітку CrB₂ і α -Fe.

Зі збільшенням тривалості гарячого допресовування з 2 до 3 хв. в перехідній зоні зразка 12 виявлено ще й прошарки Cr_7C_3 завтовшки $5 \div 50$ нм (рис. 4к). Механізм цих процесів такий самий як і для зразка 11, але взаємодія елементів відбувається сильніше. Зазначені ефекти відбуваються тільки при вдалому визначенні кількості CrB_2 у складі вихідної шихти та параметрів гарячого допресовування. У цьому випадку висота зношених алмазів перевищує половину їх діаметра (рис. 5ж, з), а матриця в оточенні алмаза навіть не розрізняється зернистістю, що значно поліпшує механічні та експлуатаційні властивості КАМ. Відзначимо, що при невдалому визначенні одного із зазначених параметрів механічні та експлуатаційні властивості КАМ досліджуваної системи погіршуються. Так зокрема, в зв'язці в оточенні алмаза зразка 13, одержаного з вихідної шихти, що містить 6 мас.% CrB_2 , спостерігаються тріщини по усій висоті алмазовмісного шару (рис. 5и).

Методами структурного аналізу встановлено, що ведення до складу вихідної шихти добавок TiB_2 (зразок 14) і WC (зразок 15) не призвело до утворення нових фаз та поліпшення структури КАМ (рис. 6а, б). В цьому разі атоми вуглецю, які утворились під час графітизації алмазів на етапі спікання композиції у муфельній печі, не можуть продифундувати в кристалічну решітку матриці під час її гарячого допресовування, що обумовлено структурними особливостями TiB_2 і WC (пружні характеристики цих сполук значно вищі, ніж в CrB_2) [25]. От-

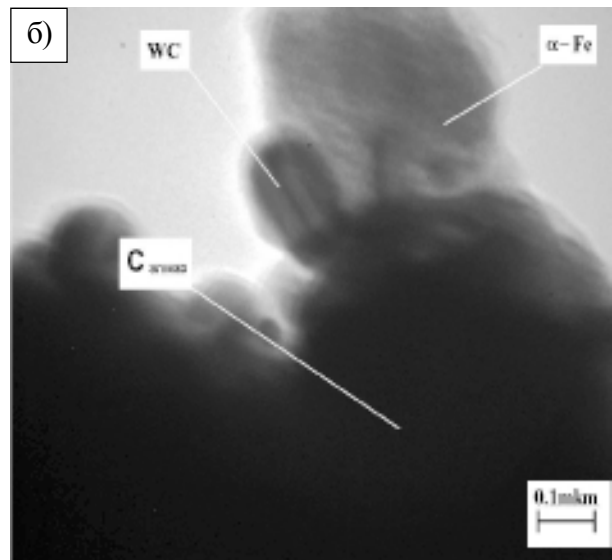
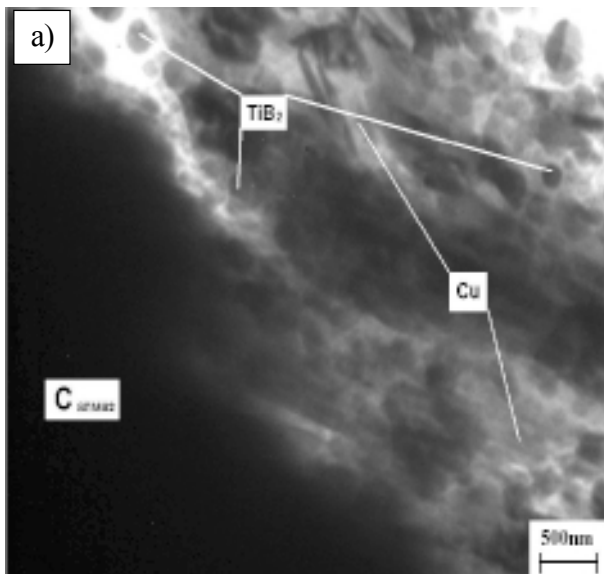


Рис. 6. Електронно-мікроскопічні зображення перехідної зони алмаз матриця зразків КАМ 14 (а) і 15 (б), одержаних з шихти алмаз 49,98% Fe-31,36% Cu-8,82% Ni-7,84% Sn-2% TiB_2 (мас. %) і алмаз 49,98% Fe-31,36% Cu-8,82% Ni-7,84% Sn-2% WC (мас.%) спіканням в пресформах у муфельній печі за температури 800 °С впродовж однієї години з гарячим допресовуванням при: 14 – $p = 200$ МПа, $t = 3$ хв.; 15 – $p = 200$ МПа, $t = 3$ хв.

же, використання CrB_2 у складі КАМ на відміну від TiB_2 і WC забезпечує повне зневуглецювання в перехідній зоні шляхом утворення прошарків Cr_3C_2 , Cr_3C_2 , $Cr_{1.65}Fe_{0.35}B_{0.96}$ і Fe_3C нанорозмірної товщини (5 – 40 нм), що поліпшує службові властивості композитів.

Результати визначення мікротвердості, міцності на згин та стиск досліджуваних зразків КАМ (зразки 9 – 12, 14 і 15) наведено в табл. 4. Аналіз одержаних результатів наочно демонструє, що оптимізація складу шихти та технологічних режимів гарячого допресовування даної композиції сприяє поліпшенню

Таблиця 4
Механічні властивості зразків КАМ, отриманих гарячим пресування

Зразок	Тиск, МПа	Тривалість гарячої допресовки, хв.	Мікротвердість H_v , ГПа			Міцність на стиск σ_c , МПа	Міцність на згин σ_z , МПа
			$\gamma-Cu$	Ni_3Sn	$\alpha-Fe$		
9	160	1	2,60	2,76	2,93	730	640
10	160	2	2,70	2,82	3,46	750	645
11	200	2	2,80	3,03	3,98	780	655
12	200	3	2,92	3,48	4,12	840	675
14	200	3	2,91	3,44	4,10	826	624
15	200	3	2,93	3,46	4,14	838	628

механічних властивостей композиційних матеріалів.

Так, при збільшенні тиску від 160 до 200 МПа та тривалості гарячого допресовування від 1 до 3 хв. спостерігається помітне підвищення показників мікротвердості ділянок зв'язки з фаз γ-Cu з 2, 60 – 2,70 ГПа (зразки 9 і 10) до 2,80 – 2,92 ГПа (зразки 11 і 12), а також ділянок зв'язки для фаз α-Fe з 2,93 – 3,46 ГПа до 3,98 – 4,12 ГПа, що є важливим для технології КАМ.

При цьому спостерігається підвищення показників мікротвердості для фаз Ni₃Sn та міцності на стиск з 730 – 750 МПа до 780 – 840 МПа і згин – з 640 – 645 до 655 – 675 МПа. Хоча слід відмітити, що показники міцності на згин при введенні до складу вихідної шихти домішок дибориду титану і карбиду вольфраму (зразки 14 і 15) мають дещо менші значення, ніж при введенні домішки дибориду хрому (зразки 9 – 12). Зносостійкість досліджуваних зразків КАМ на відміну від їх механічних характеристик змінюється значніше. Результати випробувань на зносостійкість зразків КАМ 1 – 15, одержаних спіканням в пресформах в муфельній печі за температури 800°C впродовж однієї години з гарячим допресовуванням за різних *p-t* умов, наведені в табл. 5. Аналіз цієї таблиці показав, що зносостійкість КАМ базової системи (серійний склад) залежить від технологічних режимів гарячого допресовування. Зі збільшенням тиску від 100 до 200 МПа та тривалості гарячого допресовування від 2 до 3 хв. масовий знос КАМ зменшується з 5,0 до 3,0 (зразки 1 і 5). Цей ефект пов'язаний з тим, що під час гарячого допресовування цієї композиції за тиску 200 МПа впродовж 3 хв., атоми вуглецю, які утворилися в результаті графітизації поверхні алмазних частинок на етапі спікання в печі, продифундували в кристалічну решітку α-Fe з утворенням в перехідній зоні наноструктури з Fe₃C (див. рис. 3г, д), що призвело до знеуглецювання та покращення механічних властивостей КАМ, включаючи і алмазоутримання.

Порівняльні результати показали, що зносостійкість КАМ ще й значно залежить від типу добавки. Так, введення CrB₂ до складу КАМ та оптимізація параметрів гарячого до-

Таблиця 5
Вплив домішок CrB₂, TiB₂, WC до складу КАМ алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (мас.%) та параметрів гарячого допресовування на їх зносостійкість

Зразок	Склад КАМ	Параметри гарячого допресовування		Масовий знос, карат
		Тиск <i>p</i> , МПа	Тривалість <i>t</i> , хв.	
1	алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn	100	2	5,0
2	алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn	160	2	4,2
3	алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn	160	3	4,0
4	алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn	200	2	3,4
5	алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn	200	3	3,0
9	алмаз-49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,84%Sn-2%CrB ₂	160	2	3,6
10	алмаз-49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,84%Sn-2%CrB ₂	160	3	3,5
11	алмаз-49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,84%Sn-2%CrB ₂	200	2	2,9
12	алмаз-49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,84%Sn-2%CrB ₂	200	3	2,1
14	алмаз-49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,84%Sn-2%TiB ₂	200	3	2,7
15	алмаз-49,98%Fe-31,36%Cu-8,82%Ni-7,84%Sn-2%WC	200	3	4,0

пресовування забезпечило найбільшу їх стійкість проти зношування (зразок 12). Таке значне підвищення зносостійкості пояснюється тим, що в цьому випадку має місце ще й взаємодія атомарного вуглецю з CrB₂, яка супроводжується утворенням більш стійкої наноструктури з Cr₃C₂, Cr₇C₃ і Cr_{1,65}Fe_{0,35}B_{0,96}, ніж Fe₃C (див. рис. 6). При введенні добавок TiB₂ і WC до складу КАМ спостерігається зменшення їх зносостійкості (зразки 14 і 15). В цьому разі атоми вуглецю, які утворилися в результаті графітизації поверхні алмазних частинок на етапі спікання в печі, не можуть увійти в кристалічну решітку TiB₂ і WC (див. рис. 6), що обумовлено їх високими пружними характеристиками. Таким чином, отримані результати показали, що підвищення показників зносостійкості у зразків 4, 5, 11 і 12 порівняно зі зразками 1 – 3 і 14, 15 свідчить про те що взаємодія між елементами під час їх одержання відбувається не однаково, і, перед усім, вона зале-

жить від складу вихідної шихти і технологічних параметрів гарячого допресовування та по-різному впливає на властивості КАМ.

Промислові випробування серійних та розроблених КАМ (сегменти розмірами 40,0×12,0×3,2 мм) здійснювали під час розпилювання гранітних плит Капустянського родовища алмазними відрізними сегментними кругами (АВСК) діаметром 320 мм на стаціонарному верстаті Breton FR 800 на фірмі ООО “Інстех” (м. Київ) при глибині однопрохідного різання 0,010 м, швидкості поздовжньої подачі від 3,0 до 4,0 м/хв. та швидкості ковзання 4,0 м/с. В якості охолоджувальної рідини використовувалась звичайна вода, об’ємна витрата якої становила 20 л/хв. Порівняльні результати (табл. 6) показали, що зносостійкість алмазних відрізними сегментних кругів (АВСК) з розроблених КАМ (сегменти, які зроблені по типу зразків 12) в 2,4 рази перевищує зносостійкість АВСК з КАМ, одержаних за промисловою технологією (сегменти, які зроблені по типу зразків 1). Це пов’язано з тим, що під час одержання таких КАМ, вуглець, який утворився в результаті графітизації алмазів на етапі спікання композиції в печі, продифундував в кристалічну решітку α -Fe і CrB_2 . Внаслідок чого відбувається утворення в перехідній зоні наноструктури з Fe_3C , Cr_3C_2 , Cr_7C_3 і $\text{Cr}_{1,65}\text{Fe}_{0,35}\text{B}_{0,96}$ (див. рис. 4ж, з, і, к), що і призводить до зневуглицювання в перехідній зоні та підвищення адгезійних і експлуатаційних властивостей КАМ. Крім того, розроблений інструмент (2) під час різання граніту забезпечує надійну роботу в умовах підвищеної продуктивності на усьому етапі

його експлуатації. При цьому на обробленій поверхні гранітних плит не спостерігається видимих сколів, а на робочій поверхні зв’язки в оточенні алмазних частинок не виявлено ділянок, зруйнованих за механізмом інтенсивного розтріскування. Також не було відривів робочих елементів від корпусу круга і підкладки композита, що трапляється під час експлуатації інструментів, виготовлених з серійних КАМ. Отже, результати проведених промислових випробувань свідчать про якість розроблених КАМ та конкурентоспроможність інструментів на їх основі.

Таким чином, отримані результати свідчать про те, що структура перехідної зони значно відрізняється від структури металеві зв’язки внаслідок взаємодії вуглецю, утвореного під час графітизації поверхні алмазних частинок на етапі спікання композиції, з її складниками. Ця взаємодія при правильному визначенні складу вихідних речовин та технологічних режимів гарячого допресовування стає потужним джерелом для утворення наноструктури в перехідній зоні, яка має великий потенціал для технології одержання КАМ, з новими корисними властивостями та практичних застосувань. В цьому напрямку цікавими залишаються дослідження впливу взаємодії вуглецю, утвореного в результаті графітизації поверхні різних марок алмазних частинок під час спікання композиції, з іншими сполуками перехідних металів.

Встановлені закономірності є актуальними і вагомими для теоретичної науки, оскільки поглиблюють вже встановлені підходи щодо прогнозування фізичного стану алмазовмісних композицій під час їх формування та ще й дозволяють впливати на взаємодію елементів у потрібному напрямку.

Таблиця 6
Результати промислових випробувань
АВСК на зносостійкість

Характеристика інструмента	Швидкість поздовжньої прорізки, м/хв.	Продуктивність різання, $\text{см}^2/\text{хв.}$	Об’єм спостереження, $\text{м}^2/\text{пл. різ.}$	Знос алмазовмісного шару по радіусу, мм	Питома витрата алмазів, карат/ $\text{м}^2/\text{пл. різ.}$
АВСК 320 АС 160 Т 400/315 (серійний)	3,0	300	10	5,1	1,86
	4,0	400	10	6,4	2,33
АВСК 320 АС 160 Т 400/315 (дослідний)	3,0	300	10	2,5	0,75
	4,0	400	10	2,9	1,00

ВИСНОВКИ

Проведені дослідження структурно-фазового стану і фізико-механічних властивостей композитів алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn (мас.%) та аналогічних композитів, що містять домішки CrB_2 , TiB_2 , WC, одержаних спіканням в прес-формах в муфельній печі з гарячим допресовуванням, показали, що:

1. Структуроване фазоутворення в композиції алмаз-51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn від-

бувається за іншої послідовності, ніж передбачається відомими на цей час фазовими діаграмами для складників зв'язки, і за інших інтервалів тиску та тривалості гарячого допресовування. Структура металевої зв'язки КАМ складається з твердих розчинів на основі міді (параметр решітки $a = 3,608 \text{ \AA}$), твердих розчинів на основі заліза ($a = 2,868 \text{ \AA}$) та сполук Cu₉NiSn₃ ($a = 18,02 \text{ \AA}$), і NiSn₃ ($a = 4,238 \text{ \AA}$) не залежно від технологічних режимів гарячого допресовування. Водночас структура перехідної зони алмаз-матриця має суто ієрархічну будову і залежить від параметрів гарячого допресовування.

2. Перехідна зона КАМ, отриманих за недостатнього тиску та тривалості гарячого допресовування складається з фаз γ -Cu і Ni₃Sn з графітовими включеннями нанорозмірної товщини, що є причиною її руйнування за механізмом інтенсивного розтріскування та передчасного випадіння алмазів з матриці і зношування КАМ. При підвищенні тиску (200 МПа) та тривалості гарячого допресовування (3 хв.) в структурі перехідної зони з'являється прошарки з Fe₃C завтовшки 5 ÷ 40 нм, що спричиняє поліпшення механічних характеристик КАМ.
3. Використання домішки CrV₂ у складі вихідної шихти та оптимізація параметрів гарячого допресовування забезпечує повне знеуглецювання в перехідній зоні шляхом утворення прошарків з Fe₃C, Cr₃C₂, Cr₇C₃ і Cr_{1,65}Fe_{0,35}V_{0,96} нанорозмірної товщини та значне підвищення зносостійкості КАМ.
4. Введення домішок TiV₂ і WC до складу вихідних речовин не призводить до утворення наноструктур в перехідній зоні та підвищення зносостійкості КАМ.
5. Ключовим для одержання промислово перспективних композитів є утворення в перехідній зоні алмаз-матриця прошарків з Fe₃C, Cr₃C₂, Cr₇C₃ і Cr_{1,65}Fe_{0,35}V_{0,96} нанорозмірної товщини внаслідок взаємодії вуглецю, утвореного при графітизації алмазних частинок на етапі спікання композиції, з α -Fe і CrV₂ під час її гарячого допресовування.

ЛІТЕРАТУРА

1. Металлическая связка для абразивного инструмента: А. с. 339393 СССР, МПК³ B24d3/05/Э.Э. Митрова, Е.Б. Верник, В.Н. Галицкий, В.А. Муровский, К.П. Хукаленко, Э.В. Рылев, Ю.Г. Суплин. – Заявл. 12.08.1970; Оpubл. 24.05.1972, Бюл. № 17.
2. Металлическая связка для алмазного инструмента: А. с. 985111 СССР, МПК³ C22C9/16, B24d3/06/ В.Н. Галицкий, А.В. Киришук, С.И. Лищинский, В.Н. Мельник, В.А. Муровский, Б.И. Полупан, А.А. Сагарда. – Заявл. 16.12.1980; Оpubл. 30.12.1982, Бюл. № 48.
3. Способ получения поликристаллических, спрессованных в форме “сэндвича” материалов Заявка № 2639633 Франция. General Electric Company/Hyun Sam Che. – Приор. 30.10.1988 – США; Оpubл. 01.06.1990.
4. Ramakrishnan N. An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites//Acta Mater.– 1996.–Vol. 44.– P. 69-77.
5. Шихта для виготовлення абразивного матеріалу: Пат. 64274 Україна, МПК B24D3/04, B22F3/12, E21B10/46, C22C29/14/М.О. Бондаренко, В.А. Мечник, О.М. Жуковський. Заявник і патентовласник ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України. – Заяв. 24.02.2003; Оpubл. 15.12.2005; Бюл. № 12.– 5 с.
6. Связка для изготовления алмазного инструмента: Пат. 2286242 С1 РФ, МПК B24D3/06/ Е.А. Левашов, В.А. Андреев, В.В. Курбаткина. – Заявл. 14.11.2005; Оpubл. 27.10.2006. – 3 с.
7. Mickiewicz Z., Skiers M. Tin influence on diamond-metal hot pressed tools for stone cutting// J. Mater. Proc. Tech.– 2006. – Vol. 175, No 1-3. – P. 306-315.
8. Binder for the Fabrication of diamond tool: Pat. 2009107291 AI US, B22F1/00/Е.А. Levashov, V.F. Andreev, V.V. Kurbatkina. – Publ. 30.04.2009.
9. Надтвердий композиційний матеріал: Пат. 63989 Україна, МПК B24D3/04, B24D3/06/ М.О. Бондаренко, А.Ф. Лисовський, В.А. Мечник. Заявник і патентовласник ІНМ ім. В.М. Бакуля НАН України. – Заяв. 04.04.2011; Оpubл. 25.10.2011; Бюл. № 20. – 4 с.
10. Бондаренко Н., Жуковский А., Мечник В. Основы создания алмазосодержащих композиционных материалов для породоразрушающих инструментов. – К.: Институт сверхтвердых материалов им. В.Н. Бакуля НАН Украины, 2008 – 456 с.

11. Новиков Н.В., Бондаренко Н.А., Кулик О.Г., Мечник В.А. Физико-математическое моделирование процессов спекания многокомпонентных алмазосодержащих композиций. 2. Физико-химические особенности формирования структуры и свойств//Физическая мезомеханика. – 2004. – Т. 7, № 3. – С. 79-87.
12. Бондаренко М.О., Мечник В.А. Вплив технологічних режимів гарячої допресовки на структуру і властивості композитів алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn для породоруйнівних інструментів//Наук. пр. ДонНТУ. Сер. Гірничо-геологічна. – 2011. – Вип. 14 (181). – С. 143-149.
13. Мечник В.А. Энергетические аспекты эффекта улучшения структуры сверхтвердых материалов. Система алмаз-(Fe+Cu+Ni+Sn)//Проблемы машиностроения. – 2007. – Т. 10, № 3. – С.87-93.
14. Бондаренко Н.А., Мечник В.А. О природе повышенного алмазодержания в композитах алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn, полученных комбинированным методом//Сб. науч. трудов. Породо-разрушающий и металлообрабатывающий инструмент-техника и технология его изготовления и применения. – 2011. – Вып. 14. – С. 327-334.
15. Найдич Ю.В., Уманский В.П., Лавриненко И.А. Прочность алмазметаллического контакта и пайка алмазов. – К: Наук. думка, 1988. – 136 с.
16. Савицкий А.П. Жидкофазное спекание систем с взаимодействующими компонентами. – Новосибирск: Наука, 1991. – 184 с.
17. Мечник В.А. Структурные особенности и свойства композитов алмаз-(51%Fe-32%Cu-9%Ni-8%Sn), отличающихся способами спекания//Науковий вісник. НГУ. – 2007. – № 7. – С. 10-14.
18. Бондаренко М., Мечник В., Куракевич О. та інш. Механізми масопереносу і структуроутворення в алмазовмісній системі при наявності енергетичних бар'єрів//Фізика і хімія твердого тіла. – 2011. – Т. 12, № 2. – С. 301-310.
19. Howe's V.R. The graphitization of diamond//Proc. Phys. – 1962. – Vol. 80, No. 3. – P. 64-662.
20. Seal M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond//Phys. Stat. Sol. – 1963. – Vol. 3, No. 4. – P. 658-664.
21. Мечник В.А. Композиційні алмазовмісній матеріали алмаз-Fe-Cu-Ni-Sn з прогнозовано стабільними характеристиками//Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2012. – № 5. – С. 34-42.
22. Бондаренко М.О., Мечник В.А., Супрун М.В. Особливості усадки і її швидкості в системі $C_{\text{алмаз}}\text{-Fe-Cu-Ni-Sn-CrB}_2$ при гарячому пресуванні зразків, попередньо отриманих вільним спіканням//Сверхтвердые материалы. – 2009. – № 4. – С. 29-39.
23. Бондаренко М.О., Мечник В.А., Супрун М.В. та інш. Особливості твердофазного та рідкофазного спікання алмазовмісних матеріалів для породоруйнівних інструментів//Наук. вісн. НГУ. – 2009. – № 11. – С. 6-12.
24. Скороход В.В., Солонин Ю.М., Уварова И.В. Химические, диффузионные и реологические процессы в технологии порошковых материалов. – К.: Наукова думка, 1990. – 248 с.
25. Самсонов Г.В., Винницкий И.М. Тугоплавкие соединения: Справочник. – М.: Металлургия, 1976. – 560 с.
26. Kraus W. and Nolze G. Powder Cell-A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns//J. Appl. Cryst. – 1996, No. 29. – P. 301-303.
27. Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases. Inorganic. – Philadelphia, 1974.

LITERATURA

1. Metallicheskaya svyazka dlya abrazivnogo instrumenta: A. s. 339393 SSSR, MPK³ B24d3/05/ 'E. 'E. Mitrova, E.B. Vernik, V.N. Galickij, V.A. Murovskij, K.P. Hukalenko, 'E.V. Rylev, Yu.G. Suplin. – Zayavl. 12.08.1970; Opubl. 24.05.1972, Byul. № 17.
2. Metallicheskaya svyazka dlya almaznogo instrumenta: A. s. 985111 SSSR, MPK³ C22C9/16, B24d3/06/ V.N. Galickij, A.V. Kirischuk, S.I. Lischinskij, V.N. Mel'nik, V.A. Murovskij, B.I. Polupan, A.A. Sagarda. – Zayavl. 16.12.1980; Opubl. 30.12.1982, Byul. № 48.
3. Sposob polucheniya polikristallicheskih, spressovannyh v forme "s'endvicha" materialov Zayavka № 2639633 Franciya. General Electric Company/Hyun Sam Che. – Prior. 30.10. 1988 – SShA; Opubl. 01.06.1990.
4. Ramakrishnan N. An analytical study on strengthening of particulate reinforced metal matrix composites//Acta Mater. – 1996. – Vol. 44. – P. 69-77.
5. Shihta dlya vigotovlennya abrazivnogo materialu: Pat. 64274 Ukraïna, MPK B24D3/04, B22F3/12, E21B10/46, C22C29/14/M.O. Bondarenko, V.A. Mechnik, O.M. Zhukovs'kij. Zayavnik i pa-

- tentovlasnik INM im. V.M. Bakulya NAN Ukraini. – Zayav. 24.02.2003; Opubl. 15.12.2005; Byul. № 12. – 5 s.
6. Svyazka dlya izgotovleniyaalmaznogo instrumenta: Pat. 2286242 S1 RF, MPK B24D3/06/E.A. Levashov, V.A. Andreev, V.V. Kurbatkina. – Zayavl. 14.11.2005; Opubl. 27.10.2006. – 3 s.
 7. Mickiewicz Z., Skiers M. Tin influence on diamond-metal hot pressed tools for stone cutting// J. Mater. Proc. Tech.– 2006. – Vol. 175, No 1-3. – P. 306-315.
 8. Binder fort he Fabrication of diamond tool: Pat. 2009107291 AI US, B22F1/00/E.A. Levashov, V.F. Andreev, V.V. Kurbatkina. – Publ. 30.04.2009.
 9. Nadtverdij kompozicijnij material: Pat. 63989 Ukraina, MPK B24D3/04, B24D3/06/M.O. Bondarenko, A.F. Lisovs'kij, V.A. Mechnik. Zayavnik i patentovlasnik INM im. V.M. Bakulya NAN Ukraini. – Zayav. 04.04.2011; Opubl. 25.10.2011; Byul. № 20. – 4 s.
 10. Bondarenko N., Zhukovskij A., Mechnik V. Osnovy sozdaniyaalmazosoderzhaschih kompozicijonnyh materialov dlya porodorzushayuschih instrumentov. – K.: Institut sverhtverdyh materialov im. V.N. Bakulya NAN Ukrainy, 2008 – 456 s.
 11. Novikov N.V., Bondarenko N.A., Kulik O.G., Mechnik V.A. Fiziko-matematicheskoe modelirovanie processov spekaniya mnogokomponentnyhalmazosoderzhaschih kompozicij. 2. Fiziko-himicheskie osobennosti formirovaniya struktury i svojstv//Fizicheskaya mezomehanika. – 2004. – T. 7, № 3. – S. 79-87.
 12. Bondarenko M.O., Mechnik V.A. Vpliv tehnologichnih rezhimiv garyachoi dopresovki na strukturu i vlastivosti kompozitivalmaz- $Fe-Cu-Ni-Sn$ dlya porodorujnivnih instrumentiv//Nauk. pr. DonNTU. Ser. Girnicho-geologichna. – 2011. – Vip. 14 (181). – S. 143-149.
 13. Mechnik V.A. ‘Energeticheskie aspekty ‘effekta uluchsheniya struktury sverhtverdyh materialov. Sistemaalmaz-($Fe+Cu+Ni+Sn$)//Problemy mashinostroeniya. – 2007. – T. 10, № 3. – S.87-93.
 14. Bondarenko N. A., Mechnik V.A. O prirode povyshennogoalmazouderzhaniya v kompozitahalmaz- $Fe-Cu-Ni-Sn$, poluchennyh kombinirovannym metodom//Sb. nauch. trudov. Porodorazrushayuschij i metalloobratyvayuschij instrument-tehnika i tehnologiya ego izgotovleniya i primeniya. – 2011. – Vyp. 14. – S. 327-334.
 15. Najdich Yu.V., Umanskij V.P., Lavrinenko I.A. Prochnost'almazometallicheskogo kontakta i pajkaalmazov. – K: Nauk. dumka, 1988. – 136 s.
 16. Savickij A.P. Zhidkofaznoe spekanie sistem s vzaimodejstvuyuschimi komponentami. – Novosibirsk: Nauka, 1991. – 184 s.
 17. Mechnik V.A. Strukturnye osobennosti i svojstva kompozitivalmaz-(51% Fe -32% Cu -9% Ni -8% Sn), otlichayuschihsya sposobami spekanija// Naukovij visnik. NGU.– 2007.– № 7.– S. 10-14.
 18. Bondarenko M., Mechnik V., Kurakevich O. ta insh. Mehanizmi masoperenosu i strukturoutvo-rennya valmazovmisnij sistemi pri nayavnosti energetichnih bar'eriv//Fizika i himiya tverdogo tila. – 2011.– T. 12, № 2. – S. 301-310.
 19. Howe's V. The graphitization of diamond//Proc. Phys. – 1962. – Vol. 80, No. 3.– P. 64-662.
 20. Seal M. The effect of surface orientation on the graphitization of diamond//Phys. Stat. Sol. – 1963. – Vol. 3, No. 4.– P. 658-664.
 21. Mechnik V.A. Kompozicijnialmazovmisnij materialialmaz- $Fe-Cu-Ni-Sn$ z prognozovano stabil'nimi harakteristikami//Fiziko-himichna mehanika materialiv. – 2012. – № 5. – S. 34-42.
 22. Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Suprun M.V. Osoblivosti usadki i ii shvidkosti v sistemi S_{almaz} - $Fe-Cu-Ni-Sn-CrB_2$ pri garyachomu presuvanni zrazkiv, poperedn'otrimanih vil'nim spikannyam //Sverhtverdye materialy. – 2009. – № 4. – S. 29-39.
 23. Bondarenko M.O., Mechnik V.A., Suprun M.V. ta insh. Osoblivosti tverdogfaznogo taridkofaznogo spikannyaalmazovmisnih materialiv dlya porodorujnivnih instrumentiv//Nauk. visn. NGU. – 2009. – № 11. – S. 6-12.
 24. Skorohod V.V., Solonin Yu.M., Uvarova I.V. Himicheskie, diffuzionnye i reologicheskie processy v tehnologii poroshkovyh materialov. – K.: Naukova dumka, 1990. – 248 s.
 25. Samsonov G.V., Vinnickij I.M. Tugoplavkie soedineniya: Spravochnik. – M.: Metallurgiya, 1976. – 560 s.
 26. Kraus W. and Nolze G. Powder Cell–A program for the representation and manipulation of crystal structures and calculation of the resulting X-ray powder patterns//J. Appl. Cryst. – 1996, No. 29. – P. 301-303.
 27. Powder Diffraction File 1974: Search manual alphabetical listing and search section of frequently encountered phases. Inorganic.– Philadelphia, 1974.

ПОЛУЧЕНИЕ И ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ОКСИДНО-СИЛИЦИДНЫХ ПОКРЫТИЙ НА МОЛИБДЕНЕ

С.В. Литовченко, В.М. Береснев, В.А. Чишкала, А.Г. Кунда

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина

Поступила в редакцию 03.12.2013

В работе проанализирована информация по окислению дисилицида молибдена. Проведен анализ влияния структурно-фазового состояния силицида на окисление. Экспериментально получены окисленные образцы молибдена с дисилицидным покрытием. Проведено исследование свойств слоистой оксидно-силицидной системы.

Ключевые слова: молибден, покрытия, дисилицид, окисление, диоксид кремния, микроструктура, склерометрия.

ОТРИМАННЯ І ФІЗИКО-МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ОКСИДНО-СИЛІЦИДНИХ ПОКРИТТІВ НА МОЛІБДЕНІ

С.В. Литовченко, В.М. Береснев, В.А. Чишкала, А.Г. Кунда

У роботі проаналізовано інформацію про окислення дисиліциду молибдену. Проведено аналіз впливу структурно-фазового стану силіциду на окислення. Експериментально отримані окислені зразки молибдену з дисиліцидним покриттям. Проведено дослідження властивостей шаруватої оксидно-силіцидної системи.

Ключові слова: молибден, покриття, дисиліцид, окислення, діоксид кремнію, мікроструктура, склерометрія.

PREPARATION AND PHYSICAL-MECHANICAL PROPERTIES OF OXIDE-SILICIDE COATINGS ON MOLYBDENUM

S.V. Lytovchenko, V.M. Beresnev, V.A. Chyshkala, A.G. Kunda

Information on the molybdenum disilicide oxidation was analyzed in the work. Analysis of the influence of structural and phase state silicide on the oxidation are presented. Oxidized samples with molybdenum disilicide coating obtained experimentally. Properties of the oxide-silicide layered systems investigated.

Keywords: molybdenum, coatings, disilicide, oxidation, silica, microstructure, scratch-testing.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время внедрение многих современных прогрессивных технологий требует от материаловедов создания новых и усовершенствования известных материалов, которые были бы в состоянии сохранять приемлемые эксплуатационные характеристики в условиях постоянно растущих требований производства. Большинство применяемых сегодня металлических и неметаллических материалов должны объединять в себе ряд особых физико-механических и химических свойств. Эти свойства, с одной стороны, должны обеспечивать противодействие разрушающим внешним факторам, а с другой стороны, могут иметь взаимоисключающее действие. Поскольку возможности традиционных материалов по уровню многих характеристик практически исчерпаны, усилия исследователей направлены на поиск нетрадиционных решений, одним из которых является применение композитов [1].

Определение и обобщение связей в цепочке “состав-структура-свойства” является необходимым этапом для выяснения объективных закономерностей получения определенных материалов и позволяет специалисту не только грамотно выбирать материал, но и эффективно его эксплуатировать.

Важным классом композиционных материалов являются слоистые структуры, сформированные подложками с требуемыми конструктивными характеристиками и наружными функциональными покрытиями различного назначения. Такие покрытия позволяют существенно расширить сферы применения различных материалов [2, 3].

Силициды тугоплавких металлов, в частности молибдена, находят применение в различных сферах науки и техники в качестве конструкционных материалов для получения изделий специального назначения, матричных или армирующих составляющих композиционных материалов, консолидирован-

ных материалов для изготовления высокотемпературных изделий, материалов основы защитных высокотемпературных покрытий, материалов для изготовления элементов электронной базы приборов и устройств [4]. По всем перечисленным типам силицидных материалов ведутся достаточно активные работы по улучшению свойств и усовершенствованию технологий. Особенностью последних 10 – 20 лет является тенденция перехода от универсальности материалов к их резкой специализации, что требует дополнительных работ по оптимизации технологий для управления структурно-фазовым состоянием материалов с целью получения конкретного специфического силицидного материала для конкретных эксплуатационных условий.

Основными вариантами использования силицидов молибдена при высоких температурах в кислородосодержащих средах являются:

- компактированные изделия на основе дисилицида молибдена или его смеси с другими соединениями (дисилицидом вольфрама, карбидами, боридами и др.), получаемые методами порошковой металлургии [5];
- высокотемпературные силицидные покрытия различного фазового состава и структуры, получаемые различными технологиями, чаще всего при реакционной диффузии [6], сегодня наиболее распространены покрытия, состоящие в основном из дисилицида молибдена [7].

АНАЛИЗ ПРОЦЕССА ОКИСЛЕНИЯ ДИСИЛИЦИДА МОЛИБДЕНА

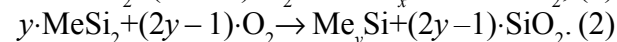
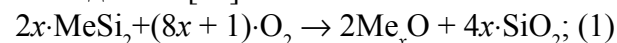
Отличная коррозионная стойкость дисилицида молибдена при высоких (более 1500 °С) температурах является следствием его окисления и формирования на поверхности защитного слоя, состоящего в основном из диоксида кремния SiO_2 [8] и препятствующего проникновению кислорода к поверхности металла. Свойства этого защитного слоя – сплошность, толщина, химический состав, структура, адгезия, газопроницаемость и др. – определяют в конечном счете жаростойкость и температуростойчивость дисилицида мо-

либдена в различных эксплуатационных условиях.

Окисление дисилицида молибдена исследуется более полувека [9 – 11], многие аспекты этого процесса достаточно подробно освещены, особенно в отношении чистого компактного дисилицида [12] и мелкодисперсного дисилицидного порошка [13]. Несмотря на это, информация о механизмах и кинетике окисления дисилицида молибдена недостаточна и различна у разных авторов. Эти расхождения чаще всего обусловлены изучением силицидов, полученных различными методами, в различных условиях и характеризующихся вследствие этого различным структурно-фазовым состоянием.

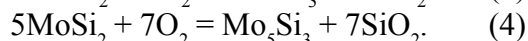
Большинство авторов придерживаются мнения, что при окислении дисилицидов реализуются либо преимущественное избирательное окисление кремния, либо или одновременное окисление металла и кремния.

Вероятные реакции окисления силицидов выглядят так [14]:



Возможность осуществления реакции определяется рядом зависящих от температуры факторов, из которых обычно выделяют коэффициенты диффузии кислорода в оксидном слое и кремния в дисилициде, степени сродства металла и кремния к кислороду, скорость испарения, упругость пара и летучесть соединений. В конечном счете, именно эти факторы являются определяющими для реализации соответствующего механизма окисления дисилицидов.

Применяя формулы (1) и (2) к окислению дисилицида молибдена получим хорошо известные [15] выражения:



Поскольку сродство кремния к кислороду значительно выше, чем аналогичная характеристика молибдена, при окислении дисилицида молибдена вероятнее наблюдать селективное окисление кремния с образованием его диоксида, однако этот случай реализуется только при достаточно высоких температурах. Причинами указанной неоднозначности схемы окислительного процесса являются раз-

личные скорости диффузии кремния в дисилициде молибдена и кислорода в оксидной пленке, а также различная скорость испарения и летучесть оксида молибдена MoO_3 при разных температурах.

В дисилициде молибдена скорость диффузии кремния ниже скорости диффузии кислорода в диоксиде кремния [14], что делает возможным в этой системе одновременное образование оксидов металла и кремния.

Заметное окисление MoSi_2 начинается на его поверхности при температуре около $300\text{ }^\circ\text{C}$, а при $400\text{--}450\text{ }^\circ\text{C}$ дисилицид молибдена на поверхности уже не обнаруживается. В области относительно низких температур (по крайней мере до $500\text{--}550\text{ }^\circ\text{C}$) в начальной стадии в результате окисления по реакции (3) формируется защитная пленка диоксида кремния SiO_2 и оксид молибдена MoO_3 , при этом увеличение длительности процесса окисления приводит к линейному росту привеса образцов. Образованию трехоксида молибдена может предшествовать формирование так называемых переходных фаз Магнели (Mo_4O_{11} , Mo_8O_{23} и Mo_9O_{26}) [16], сохраняющих относительную стабильность до $700\text{--}800\text{ }^\circ\text{C}$. С учетом этого некоторые авторы разделяют начальную стадию окисления на три самостоятельных последовательных процесса:

а) образование на поверхности дисилицида молибдена аморфной матрицы SiO_2 , армированной наноразмерными включениями кристаллических частиц оксида Mo_4O_{11} ;

б) превращение частиц фазы Mo_4O_{11} в наноразмерные частицы оксида Mo_9O_{26} при дальнейшей диффузии кислорода;

в) окисление Mo_9O_{26} до образования устойчивого оксида MoO_3 [17], скорость окисления на данном этапе определяется в основном скоростью испарения MoO_3 .

Переход от неселективного окисления дисилицида к высокотемпературному селективному окислению кремния для формирования защитного слоя SiO_2 по данным [18] начинается между 500 и $550\text{ }^\circ\text{C}$ и продолжается по данным [19] вплоть до температуры сублимации MoO_3 ($1155\text{ }^\circ\text{C}$).

Неселективное окисление, сопровождающееся сначала увеличением количества MoO_3 в оксидном слое (рис. 1), а затем уменьшени-

ем его содержания вследствие интенсификации испарения, приводит к росту внутренних напряжений и возникновению в силициде трещин, доходящих до металлической основы и приводящих к разрушению покрытия.

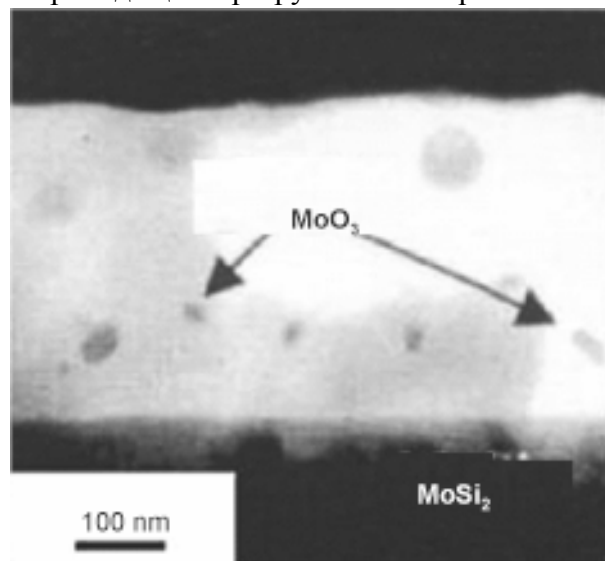


Рис. 1. Оксидный слой на MoSi_2 , полученный при $1000\text{ }^\circ\text{C}$, ПЭМ [14, с. 229].

Низкотемпературным процессам при окислении дисилицида молибдена уделяется много внимания в первую очередь вследствие того, что при его хорошей стойкости к окислению при высоких температурах дисилицид молибдена катастрофически разрушается в некотором промежуточном низкотемпературном диапазоне (около $400\text{--}600\text{ }^\circ\text{C}$). В материале наблюдается так называемое явление “чумы” (“pest phenomenon”, по аналогии со сходным по механизму протекания явлением оловянной чумы – “tin pest”): MoSi_2 легко окисляется на воздухе и через несколько часов превращается в порошок [20]. Показателем предрасположенности к разрушению может быть зернограничное упрочнение, вызванное локальной концентрацией кислорода или азота при нагревании соединений на воздухе.

Наличие слабо испаряющегося оксида молибдена является необходимым условием для разрушения силицида по механизму “чумы”, когда недостаточность низкотемпературного механизма окисления приводит к образованию слабо связанного с поверхностью порошка, а не сплошной защитной пленки [21].

Реальная композиционная и структурная дефектность силицидных материалов (наличие примесей, пор, трещин) влияют на кине-

тику окисления таким образом, что интервал возможного проявления “чумы” расширяется до 200 – 1000 °С.

При температурах меньше 750 °С испарение MoO_3 достаточно слабое, и рост твердых фаз MoO_3 и SiO_2 происходит по параболическому закону.

Поскольку давление пара триоксида молибдена быстро растет с температурой (рис. 2), повышение температуры окисления резко увеличивает скорость испарения MoO_3 из оксидного слоя. По оценкам авторов [14] давление паров оксида молибдена, необходимое для формирования при окислении в промежуточной области температур окалины из чистого диоксида кремния, составляет 10 Па и достигается при температуре порядка 850 °С.

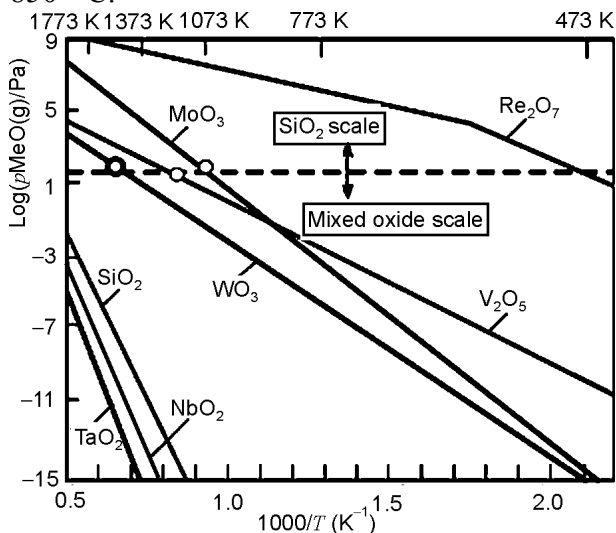


Рис. 2. Давление паров различных оксидов металлов [14].

После формирования пленки SiO_2 на всей поверхности оксид молибдена MoO_3 перестает быть основным продуктом окисления дисилицида молибдена, наблюдается селективное окисление кремния, скоростноопределяющим процессом становится диффузия, и процесс протекает по реакции (4). Диффузия кислорода через слой SiO_2 является фактором, определяющим жаростойкость силицидного покрытия после образования сплошной защитной оксидной пленки. Повреждения этой пленки ликвидируются путем образования новых порций кремнезема при улетучивании новых порций MoO_3 .

Силицидная фаза Mo_3Si_3 , формирующаяся по уравнению (4) под пленкой SiO_2 , обнару-

живается во многих случаях, особенно при окислении порошкового дисилицида [19, 21 – 23]. Образование Mo_3Si_3 термодинамически выгодно, особенно при малых парциальных давлениях кислорода, кроме того, вследствие более высокого потенциала окисления кремния для формирования однофазного слоя диоксида кремния предпочтительным будет диффузионный процесс из обедненной кремнием силицидной фазы [21]. Сказанное подтверждают факты обнаружения под оксидным слоем некоторого количества фазы Mo_3Si [24] или даже чистого молибдена [25], хотя это связано с конкретными технологическими особенностями получения исследуемого силицидного материала.

Оксидная пленка состава SiO_2 находится чаще всего в аморфно-кристаллическом состоянии и кроме уже упомянутой аморфной матрицы [26, 27] может содержать некоторое количество тридимита [22] или кристобалита [23], причем превращение “тридимит-кристобалит” происходит в температурном интервале около 1300 °С и ускоряет образование диоксида кремния [22].

Структурное состояние и специфика технологии получения дисилицида молибдена оказывают существенное влияние на кинетику и механизм его окисления, при этом между компактированным (или порошковым) дисилицидом и дисилицидным слоем (покрытием) на молибдене наблюдаются существенные различия. Окисление силицидного покрытия при низких и средних температурах, а также в начальный период протекает по описанной выше схеме.

При высоких температурах окисление дисилицида не приводит к формированию сколь-либо заметной прослойки низшего силицида, поскольку кремний на образование диоксида поступает из дисилицидной фазы. Содержание кремния в дисилицидном покрытии зависит от способа и условий его формирования, поэтому, например, в случае диффузионных силицидных покрытий, дисилицид не претерпевает фазового изменения, он теряет кремний в пределах своей области гомогенности, которая может существенно изменяться в зависимости от степени равновесности процесса фазового изменения [28 – 30].

Поскольку скорость диффузии кремния сквозь пленку диоксида к поверхности очень мала, после формирования сплошной тонкой пленки SiO_2 начинается весьма медленный процесс ее роста (утолщения). Так, при 1700 – 1800 °С за несколько сотен часов формируется слой оксида толщиной не более 10 мкм [31].

Разрушение силицидных покрытий на молибдене при относительно низких температурах (ниже 1550 °С) происходит в связи с кристаллизацией аморфной пленки SiO_2 в местах выхода микротрещин на поверхность. Этот процесс связан с образованием в глубоких трещинах окисла молибдена. Легирование аморфной пленки двуокиси кремния указанным окислом вызывает ее ускоренную кристаллизацию и потерю защитных свойств.

При температурах 1550 – 1800 °С защитная пленка SiO_2 заполняет трещины в силицидных слоях, увеличивая их жаростойкость. Уровень жаростойкости силицидов молибдена определяется скоростью формирования этой пленки, которая, как уже указывалось, определяется наличием достаточного для образования SiO_2 количества кремния.

В области температур, превышающих 1800 °С существенным может стать процесс испарения кремния с поверхности в виде монооксида кремния SiO . Такое испарение снижает эффективность защитного действия пленки диоксида кремния SiO_2 в связи с ускоренным ее утончением, повышением дефектности и проницаемости.

Суммируя изложенное, необходимо отметить, что, в конечном счете, жаро- и термостойкость в окислительных атмосферах изделий из молибдена с силицидными покрытиями определяется свойствами поверхностной прослойки диоксида кремния. Регулируя адгезию этой прослойки, ее состав, структуру, проницаемость и другие характеристики можно управлять высокотемпературными свойствами изделий.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

Образцы для исследований размером 20×30 мм механически вырезали из листового молибдена марки МЧ толщиной 2 мм. Дисилицидное покрытие получали путем двухста-

дийного диффузионного насыщения с промежуточным вакуумным отжигом [32]. На первой стадии пластинчатые образцы помещали в капсулу из молибденовой фольги, наполненную гранулами предварительно спеченного дисилицида молибдена (размер гранул 3 – 10 мм), и отжигали в вакууме 0,06 Па при температуре 1800 °С в течение 2 – 8 часов. В результате получали на поверхности молибденовых пластин покрытие из силицида Mo_5Si_3 толщиной около 40 – 120 мкм. Для снятия внутренних напряжений и удаления избыточного кремния из покрытия силицированные образцы отжигали в вакууме при 1620 – 1670 °С в течение 10 – 12 минут, после чего погружали в гранулированную засыпку из дисилицида вольфрама и отжигали в вакууме при 1700 – 1800 °С. Изначально такая трехступенчатая схема обработки была создана для получения низкодефектного комплексного двухслойного покрытия, содержащего внутреннюю прослойку низшего силицида Mo_5Si_3 и наружный слой дисилицида молибдена MoSi_2 , причем толщина дисилицидной фазы составляет 0,25 – 0,5 толщины всего покрытия. Поскольку нашей задачей было получение компактного дисилицидного покрытия с отсутствием избыточного кремния, малой дефектностью и низким уровнем внутренних напряжений, то длительность завершающего отжига подбирали экспериментально для реализации полного превращения фазы Mo_5Si_3 в дисилицид при ее донасыщении кремнием (3 – 10 часов). В результате обработки получали качественное дисилицидное покрытие толщиной 50 – 240 мкм.

Для формирования на поверхности силицида оксидного слоя образцы подвергали косвенному нагреву в воздушной среде при температуре 500 – 1850 °С в течение 5 – 60 часов.

Низкотемпературный (до 1250 °С) отжиг образцов проводили в камерной электропечи со спиральными нагревательными элементами из сплава Х27Ю5Т. Для высокотемпературного отжига использовали оригинальную высокотемпературную печь [33], содержащую металлический кожух с электроизолированными водоохлаждаемыми токоподводами и теплоизолированной рабочей камерой, где размещены нагревательные

элементы специальной конструкции из молибдена с комбинированным по длине изделия силицидным покрытием. Нагреватели изготовлены по технологиям [34, 35], предусматривающим многостадийное диффузионное силицирование в чередующихся кремнийсодержащих составах с различной упругостью пара кремния (элементарный кремний и дисилициды тугоплавких металлов). На поверхности рабочей части нагревательных элементов сформировано покрытие состава Mo_5Si_3 , а на концевых участках нанесен наружный слой дисилицида молибдена.

После окисления получали молибденовые пластины с многослойным оксидно-силицидным покрытием (рис. 3).

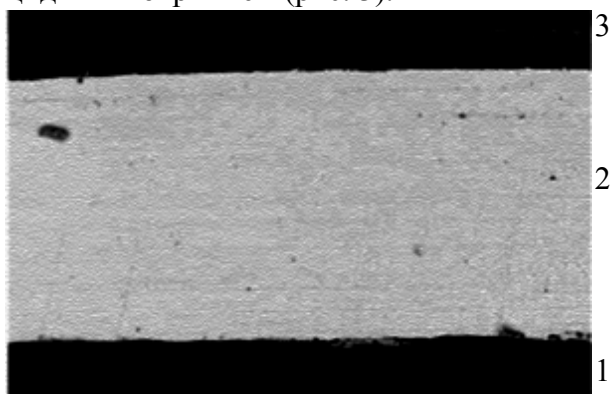


Рис. 3. Покрытие, полученное после окисления дисилицидного слоя при 1100 °С: 1 – Мо, 2 – Mo_5Si_3 (~60 мкм), 3 – диоксид кремния (~10 мкм).

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ

Физико-механические характеристики оксидно-силицидных многослойных покрытий являются важнейшим показателем, определяющим возможность и целесообразность их использования для высокотемпературной эксплуатации в готовых изделиях [36, 37], поэтому экспериментальные исследования таких покрытий актуальны и имеют важное практическое значение. Большое различие в коэффициентах термического расширения, твердости, хрупкости и пластичности молибденовой подложки, силицидного покрытия и наружного оксидного слоя может существенно влиять на адгезию и конструкционные характеристики композита.

Для изучения структуры и элементного состава полученных оксидно-силицидных покрытий использовали растровый электрон-

ный микроскоп Quanta 200 3D с термоэмиссионным катодом и интегрированным энерго-дисперсионным спектрометром рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX.

Фазовый состав поверхности анализировался с использованием рентгеновского дифрактометра ДРОН-3 в $\text{Cu } K_\alpha$ излучении ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в условиях фокусировки по Бреггу-Брентано [38]. Дифрактограммы снимались в режиме непрерывного сканирования поверхности рентгеновским лучом с шагом сканирования $0,01^\circ$ при точности измерения дифракционных углов $\pm 0,005^\circ$.

Анализ оксидного слоя, полученного на поверхности дисилицида в ходе низкотемпературного окисления, подтвердил присутствие в слое диоксида кремния включений оксида молибдена и газонаполненных пор (рис. 4), что полностью согласуется с известными данными (см. рис. 1).

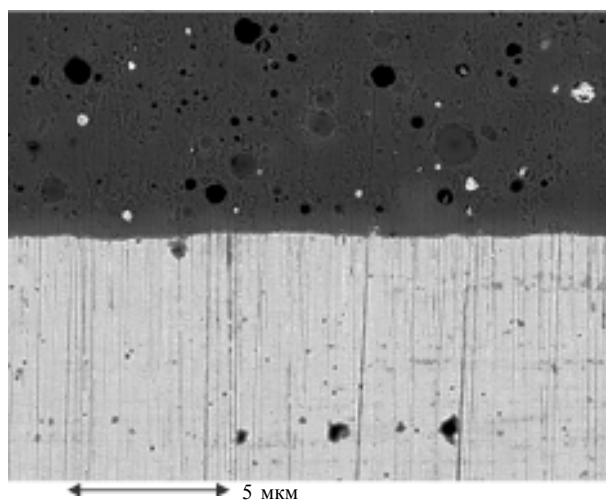


Рис. 4. Поры и включения MoO_3 в слое диоксида кремния.

Между слоями дисилицида и оксида кремния возможно образование низшего силицида Mo_5Si_3 , однако в виде заметной прослойки (рис. 5) он формируется лишь при температурах окисления более 1500 °С при достаточно длительном процессе (десятки часов).

Вследствие диффузии кремния в молибден, усиливающейся с ростом температуры окисления, некоторое количество Mo_5Si_3 образуется и на внутренней границе молибденовой подложки и дисилицидного слоя, при этом в некоторый начальный период времени этот слой очень тонкий, и можно рассматри-

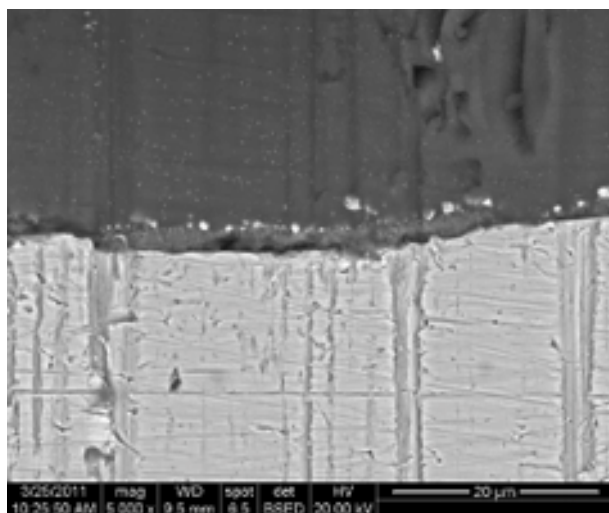


Рис. 5. Прослойка фазы Mo_5Si_3 между дисилицидом молибдена (снизу) и диоксидом кремния (вверху), окисление при 1600°C в течение 24 часов.

вать границу между фазами MoSi_2 и Mo . В дальнейшем слой Mo_5Si_3 прирастает по классическому квадратичному закону. Эти результаты также подтверждают известные данные авторов [31].

Фазовый анализ оксидного слоя подтверждает наличие в нем как аморфной матрицы диоксида кремния (рис. 6а), так и кристаллов

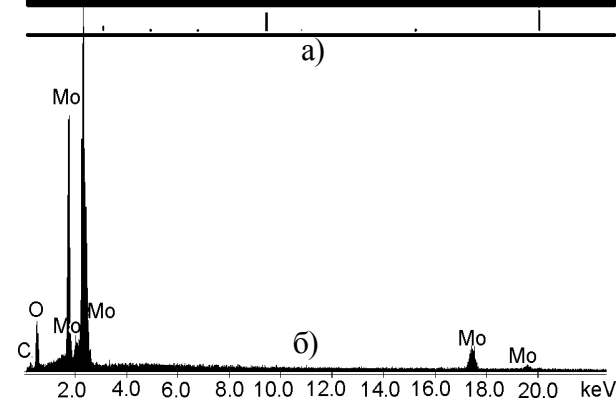
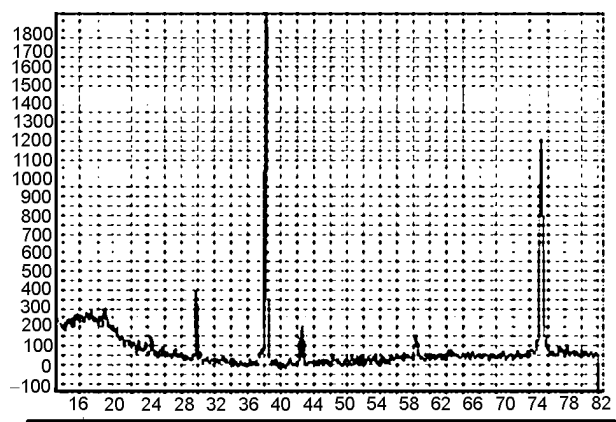


Рис. 6. Рентгеновские исследования оксидно-силицидного покрытия: а) – “галло” в фазовом анализе на малых углах, подтверждающее аморфно-кристаллическую структуру диоксида кремния; б) – элементный состав покрытия.

тридимита, оксида молибдена и силицидных фаз. Элементный анализ зафиксировал наличие в покрытии ожидаемых элементов – молибдена, кремния и кислорода, а также артефактную примесь углерода (рис. 6б).

Механические характеристики покрытий изучали методом склерометрии, достаточно широко используемым для определения адгезионных характеристик пленок и покрытий, их хрупкости и пластичности, а также особенностей разрушения [39, 40].

Метод основан на непрерывном нагружении исследуемого материала индентором, горизонтального перемещающимся по поверхности образца, деформировании образца в упругой и пластической областях до предельного состояния и последующем разрушении образца. В зависимости от варианта приложения нагрузки различают тестирование:

- с постоянной нагрузкой (нормальное усилие поддерживается на постоянном уровне все время царапания);
- с прогрессирующей нагрузкой (нормальное усилие линейно увеличивается до заданной максимальной величины);
- с дискретно растущей нагрузкой (нормальное усилие ступенчато увеличивается от начальной до максимальной величины);

В работе использовали макро скретч-тестер Revetest RST (рис. 7) в режиме с прогрессирующей нагрузкой. В данном режиме критическая нагрузка определяется как нормальная сила, при которой наблюдаются первое когезионное и первое адгезионное повреждение.

Склерометрическое исследование включало закрепление образца молибдена с оксидно-силицидным покрытием на столе прибора, установку основных настроек режима индентирования, проведение стартового предварительного сканирования для определения профиля поверхности, проведение индентирования с возрастающей нагрузкой, определение финишного профиля царапины, получение фотоизображений следа индентора и панорамного снимка, анализ результатов.

При проведении тестирования использовался конический алмазный индентор (Diamond Rockwell C Indentor) с радиусом 200 мкм,

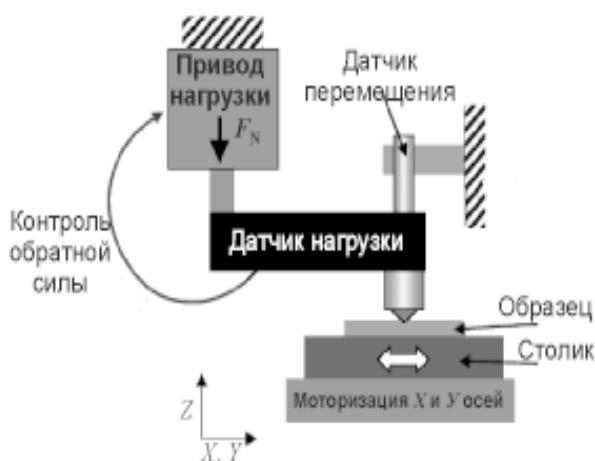


Рис. 7. Схема скретч-тестера Revetest RST [41].

который перемещался вдоль поверхности образца со скоростью 83,3 мкм/с. Горизонтальное перемещение составляло 10 мм, начальная нагрузка, приложенная нормально к индентору, – 0,9 Н, максимальная – 70 Н, скорость увеличения нагрузки поддерживалась на уровне 0,58 Н/с.

При перемещении индентора фиксировались параметры нагружения, сила трения, глубина проникновения индентора, а также сигналы акустической эмиссии.

Анализ сигналов акустической эмиссии при вдавливании различных материалов свидетельствует, что скорость протекания события может коррелировать с фактором, приведшим к выделению акустической энергии. Процедура микроиндентирования инициирует возникновение дискретных локализованных событий, идентификация и сопоставление которых с конкретными акустоэмиссионными сигналами позволяет определить прямую связь между событием и индивидуальным акустическим спектром.

Скретч-тестер Revetest RST содержит акустический датчик излучения, работающей на частоте 150 кГц в динамическом диапазоне 65 дБ с усилением до 200000 раз. Для минимизации потерь датчик устанавливается непосредственно на корпусе индентора, чтобы одновременно с нагружением получать сигнал от участка, подвергнутого нагружению (компрессии). Отличительной особенностью получения акустического сигнала в ходе индентирования является фактическая индикация акустических событий *in situ*, т.е. непосредственно в ходе эксперимента.

Обработка данных и построение диаграммы “нагрузка-глубина проникновения-сигнал акустической эмиссии” проводилось в автоматическом режиме с использованием оригинального программного обеспечения, поставляемого изготовителем прибора. Фотосъемку царапин проводили с помощью совмещенного с прибором видеомикроскопа при увеличениях 200× и 800×.

При нагрузке, передаваемой индентором, в покрытии развиваются сжимающие напряжения под индентором и впереди него и растягивающие напряжения позади индентора [42]. Под действием данных напряжений покрытие в зоне контакта испытывает упруго-пластическую деформацию, причем доля пластической деформации возрастает с увеличением приложенной нагрузки.

В процессе скретч-тестирования царапина образуется как вследствие разрушения некоторого поверхностного слоя материала, так и вследствие пластической деформации [43]. Весь процесс деформирования материала индентором можно представить последовательностью отдельных стадий, где присутствуют:

- предварительный наклеп (возникает при вертикальном внедрении индентора с заданным усилием);
- внедрение жесткого индентора в образец (сопровождается выдавливанием материала с образованием напывного бруствера у отпечатка);
- начало формирования и движения царапины (сопровождается дополнительной деформацией наклепанного материала при движении боковой поверхности индентора и ростом напыва);
- движение царапины (наблюдается рост напывного бруствера перед индентором);
- остановка царапины при максимальном усилии (достигается предельная высота напыва).

Для большей достоверности измерений на каждом образце наносили по 3 царапины.

Анализ данных, полученных от разных по толщине покрытий показал, что при движении царапины различаются области адгези-

онного и когезионного разрушения оксидного слоя покрытия (рис. 8), по которым можно оценить относительную адгезию покрытий, определить опасные для него уровни напряжений.

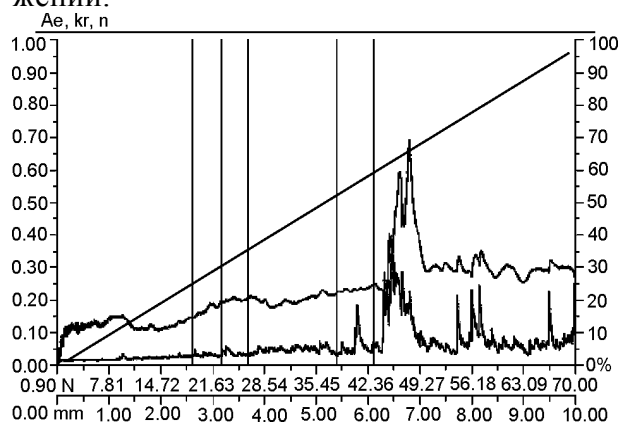


Рис. 8. Коэффициент трения (верхняя кривая), акустическая эмиссия (нижняя кривая) и нагрузка (наклонная прямая) при скретч-тестировании оксидно-силицидного покрытия.

Нижняя критическая нагрузка, т.е. нагрузка, при которой происходило первичное когезионное разрушение покрытия (рис. 9а), составляла 14,5 – 24,4 Н для разной толщины оксидного слоя, разброс значений для разных царапин одного образца не превышал 15%. Разброс значений связан с индивидуальными особенностями конкретных образцов, неоднородностями покрытий и различной дефектностью на различных участках. Когезионное разрушение характеризуется образованием и развитием шевронных трещин.

Верхняя критическая нагрузка, т.е. нагрузка адгезионного разрушения (рис. 9б), при которой оксидное покрытие начинает полностью отслаиваться от силицидной подложки, составляла около 42 – 51 Н. При большей нагрузке площадь сколов растет до полного отрыва

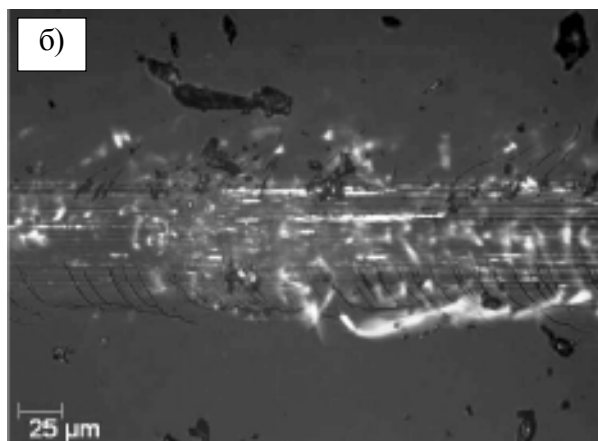
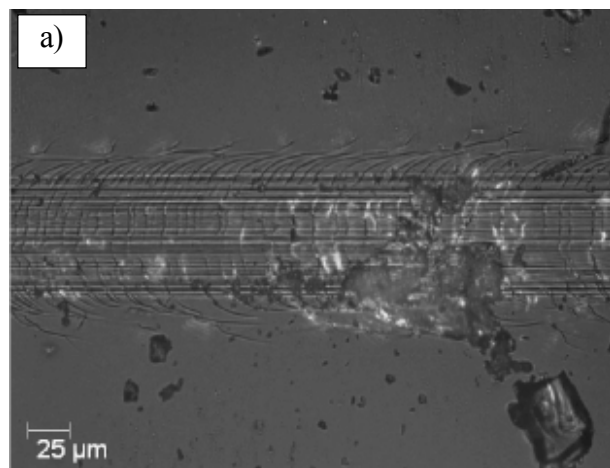


Рис. 9. Разрушение оксидного слоя в покрытии: а) – когезионное развитие шевронных трещин; б) – начало адгезионного разрушения.

оксидного слоя (рис. 10а) в области действия индентора (при нагрузках более 60 Н).

Разрушение покрытия на всех стадиях наглядно демонстрируют панорамные снимки трещин (рис. 10б). Схожесть характера разрушений, заметная на изображениях, полученных от различных трещин на одном образце,

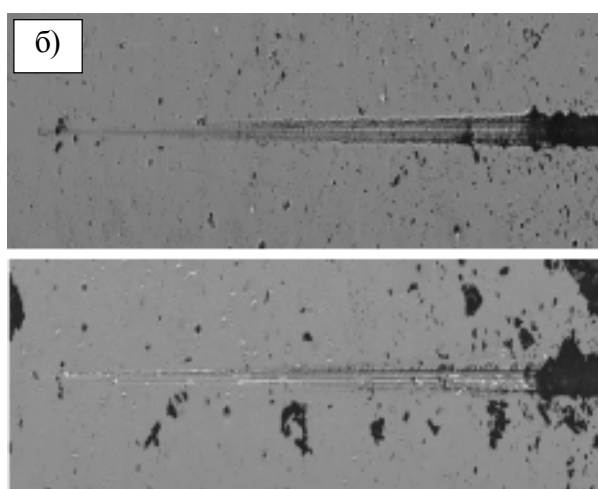
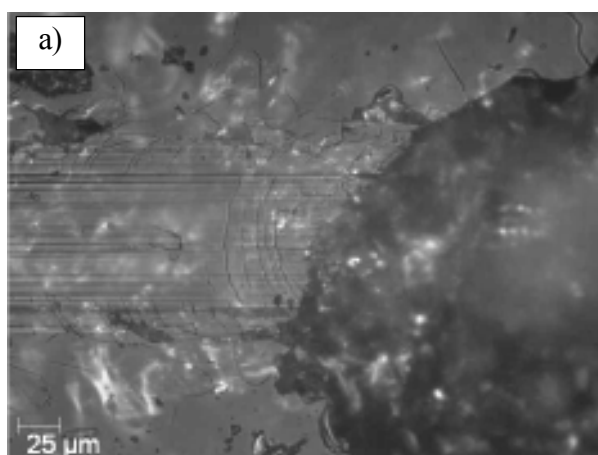


Рис. 10. Разрушение оксидного слоя в покрытии: а) – срыв оксидного покрытия; б) – панорамные изображения двух разных царапин, полученных на одном образце, $\times 200$.

подтверждает сделанные выводы о поведении покрытий.

Следует отметить, что при увеличении нагрузки растет и коэффициент трения, причем после сравнительно интенсивного увеличения, соответствующего внедрению индентора в материал, наблюдается относительная стабильность (значения в интервале 0,1 – 0,15) с небольшими по амплитуде колебаниями. По достижении нижней критической нагрузки происходит рост коэффициента трения до величины 0,2. Достижение верхней критической нагрузки сопровождается резким ростом трения. Коэффициент увеличивается до 0,65, после чего снижается примерно вдвое и осциллирует между значениями 0,25 и 0,35.

Фоновое значение интенсивности акустической эмиссии с небольшими всплесками достаточно медленно растет до достижения нижней критической нагрузки. Здесь наблюдается больше всплесков, однако уровень акустической эмиссии не превышает 5%. Резкий всплеск акустической эмиссии (до уровня 35%) сопровождается достижением верхней критической нагрузки. В дальнейшем на кривой наблюдается достаточно большое количество всплесков интенсивностью около 25%. Поскольку наибольшая интенсивность акустической эмиссии соответствует развитию наиболее энергоемких дефектов – трещин, можно утверждать, что при нагрузках порядка и более верхней критической происходит активное разрушение оксидного слоя покрытия.

Анализ сигналов акустической эмиссии позволяет прогнозировать степень деградации защитного оксидного слоя в покрытии и вероятность утраты им защитных функций. Более толстые оксидные слои характеризуются большим разбросом адгезионно-прочностных характеристик, что обусловлено индивидуальными особенностями структурно-фазового состояния и повышенной дефектностью.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. Проанализированы данные по окислению дисилицидов молибдена в различных температурных условиях. Установлено, что температура окисления определяет структуру и состав оксидного слоя.

2. В условиях косвенного нагрева получены оксидно-силицидные композиции на молибдене. Установлено, что пониженное содержание кремния в дисилициде в пределах его области гомогенности позволяет получать на поверхности слой диоксида кремния без образования существенной прослойки низших силицидов.
3. Метод скретч-тестирования позволяет качественно оценить относительную адгезию оксидного слоя на дисилицидном покрытии и уровень допустимых напряжений в нем. Анализ сигналов акустической эмиссии позволяет оценивать уровень деградации силицидного покрытия и потери защитных функций.
4. Определены уровни напряжений, инициирующих когезионное и адгезионное разрушение оксидно-силицидных покрытий на молибдене.

ЛИТЕРАТУРА

1. Strong A. Brent. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications. – Dearborn, Michigan: Society of manufacturing engineers, 2008 – 620 p.
2. Азаренков М.О., Береснев В.М., Литовченко С.В. та ін. Функціональні матеріали і покриття : навчальний посібник.– Харків: ХНУ імені В.Н. Каразіна, 2013. – 208 с.
3. Шатинский, В.Ф., Нестеренко А.И. Защитные диффузионные покрытия. – К.: Наукова думка, 1988. – 272 с.
4. Самсонов Г.В., Дворина Л.А., Рудь Б.М. Силициды. – М.: Металлургия, 1979. – 271 с.
5. Milne John E. Molybdenum Disilicide as an Appliance Heating Element//JOM. – 1987. – Vol. 39. – Is. 2. – P. 62.
6. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б., Литовченко С.В. Силицидные покрытия на молибдене//Известия АН СССР. сер. “Неорганические материалы”. – 1988. – № 10. – С.1739-1741.
7. Змий В.И., Руденький С.Г. Реакционно-активированная диффузия и вакуумные покрытия. – Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. – С. 79-94.
8. Fitzer E., Matthias K., Wild K. Oxidationskinetik von NbSi₂ und MoSi₂ bei hohen Temperaturen// Angewandte Chemie.– 1969. – Vol. 81.– Is. 22. – P. 932-933.
9. Fitzer E. Warmfeste und Korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe//2 Plansee Seminar, Reutte, Tirol/Ed. F. Benesovsky. – Vienna: Springer. – 1956. – P. 56.

10. Иванов В.Е., Нечипоренко Е.П., Змий В.И. и др. Исследование кинетики окисления дисилицида молибдена в интервале 1500 – 1800°C //Известия АН СССР. сер. “Неорганические материалы”. – 1965. – № 8. – С.1354-1357.
11. Niu Yaran, Xiaoi Fei, Hongyan Wang, Xuebin Zheng, Chuanxian Ding Microstructure Characteristics and Oxidation Behavior of Molybdenum Disilicide Coatings Prepared by Vacuum Plasma Spraying//Journal of Thermal Spray Technology. – 2013. – Vol. 22. – Iss. 2-3. – P. 96-103.
12. Chang Y.A. Oxidation of Molybdenum Disilicide //Journal of Materials Science. – 1969. – № 4. – P. 641-643.
13. Yuntian T. Zhu, Li Shu, Darryl Butt P. Kinetics and Products of Molybdenum Disilicide Powder Oxidation//J. Am. Ceram. Soc. – 2002. – Vol. 85. – № 2. – P. 507-509.
14. Kazuya Kurokawa, Akira Yamauchi. Classification of Oxidation Behavior of Disilicides//Solid State Phenomena. – 2007. – Vol. 127. – P. 227-232.
15. Бялобжеский А., Цирлин М., Красилов Б. Высокотемпературная коррозия и защита сверхтуплавких металлов. – М.: Атомиздат, 1977. – С. 126.
16. Magnéli A., Andersson G., Blomberg B., Kihlberg L. Identification of Molybdenum and Tungsten//Analytical Chemistry, 1952. – Vol. 24. – P. 1998-2000.
17. Lee Kyung-Hwan, Jin-Kook Yoon, Gyeong-Ho Kim, Jung-Mann Doh, Kyung-Tae Hong, Woo-Young Yoon. Growth behavior and microstructure of oxide scale formed on MoSi₂ coating at 773K //Journal of Materials Research. – 2004. – Vol. 19. – Iss. 10. – P. 3009-3018.
18. Meschter P.J. Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide//Metallurgical Transactions A. – 1992. – Vol. 23. – Iss. 6. – P. 1763-1772.
19. Wirkus C.D., Wilder D.R. High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide//J. of the American Ceramic Society. – Vol. 49. – Is. 4. – P. 173-177.
20. Westbrook J.H., Wood D.L. “PEST” degradation in beryllides, silicides, aluminides, and related compounds// Journal of Nuclear Materials. – 1964. – Vol. 12. – Iss. 2. – P. 208-215.
21. Bartlett R.W., McCamont J.W., Gage P.R. Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides//J. of the American Ceramic Society. – 1965. – Vol. 48. – Iss. 11. – P. 551-558.
22. Melsheimer S., Fietzek M., Kolarik V., A Rahmel., Schutze M. Oxidation of the Intermetallic MoSi₂ and TiSi₂-A Comparison//Oxidation of Metals. – 1997. – Vol. 47. – P. 139-203.
23. Zhu Y.T., Stans M., Conzone S.D., Butt D.P. Thermal Oxidation Kinetics of MoSi₂-Based Powders//J. of the American Ceramic Society. – 1999. – Vol. 82. – P. 2785-2790.
24. Wakita A.S., Sigmon T.W., Gibbons J.F. Oxidation Kinetics of Laser Formed MoSi₂ on Polycrystalline Silicon//J. of Applied Physics. – 1983. – Vol. 54. – P. 2711-2715.
25. Mochizuki T., Kashiwagi M. Characterization of Thin Film Molybdenum Silicide Oxide.
26. Berkowitz-Mattuck J.B., Dils R.R. High Temperature Oxidation II. Molybdenum Silicides//J. of The Electrochemical Society. – 1965. – Vol. 112. – P. 583-589.
27. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М. и др. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. Монография. – Сумы: Сумской государственной университет, 2012. – 683 с.
28. Свечников В., Кочержинский Ю., Юпко Л. Диаграмма состояния системы молибден-кремний//Диаграммы состояния металлических систем. – М.: Наука, 1971. – С. 116-119.
29. Нечипоренко Е., Полтавцев Н., Капустин В., Кондратов Ю. Область гомогенности MoSi₂ //Известия АН СССР. сер. “Неорганические материалы”. – 1973. – Т. 9. – С. 1829-1830.
30. Свечников В.Н., Кочержинский Ю.А., Юпко Л.М. Свойства силицидов переходных металлов//Доклады АН УССР. сер. А. – 1970. – № 6. – С. 553.
31. Нечипоренко Е.П., Петриченко А.П., Павленко Ю.Б. Защита металлов от коррозии. – Харьков: “Вища школа”, 1985. – 112 с.
32. Способ силицирования молибдена. – А.с. 1566773 СССР, МКИ⁵ С 23 С 10/44/Е.П. Нечипоренко, Ю.Б. Павленко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко (СССР). – № 4498187/31-02; Заявл. 25.10.88.
33. Высокотемпературная электропечь. – А.с. 1636356 СССР, МКИ⁵ С 03 В 37/09/Е.П. Нечипоренко, Ю.Б. Павленко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко, Р.С. Шевелевич, Ю.А. Ключков, А.Н. Изотов (СССР). – № 4612817/33; Заявл. 02.12.88; Опубл. 23.03.91, Бюл. № 11.
34. Способ силицирования молибденовых изделий. – А.с. 1256437 СССР, МКИ⁴ С 23 С10/52 /Е.П. Нечипоренко, А.П. Петриченко, Ю.Б. Павленко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко (СССР). – № 3750554/22-02; Заявл. 05.06.84.
35. Способ силицирования изделий из молибдена. – А.с. 1440078 СССР, МКИ⁴ С23 С 10/44/ Е.П. Нечипоренко, Ю.Б. Павленко, А.П. Петриченко, В.А. Чишкала, С.В. Литовченко (СССР). – № 4217077/31-02; Заявл. 25.03.87.

36. Peralta P., Maloy S.A., Chu F., Petrovic J.J., Mitchell T.E. Mechanical Properties of Monocrystalline C11b MoSi₂ With Small Aluminum Additions//Scripta Materialia. – 1997. – Vol. 37. – P. 1599-1604.
37. Sharif A., Misra A., Petrovic J., Mitchell T. Alloying of MoSi₂ for Improved Mechanical Properties//Intermetallics. – 2001. – Vol. 9. – P. 869-873.
38. Уманский Л.С., Скаков Ю.С., Иванов А.С., Расторгуев Л.Н. Кристаллография, рентгенография и электронная микроскопия. – М.: Металлургия, 1982. – 632 с.
39. Лунёв В.М., Немашкало О.В. Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения//Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, № 1. – С. 64-71.
40. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments//Journal of Materials Research. – 1992. – Vol. 7. – № 6. – P. 1564-1583.
41. Каверин М., Krause-Rehberg R., Береснев В. и др. Влияние дефектов и примесных атомов на физико-механические свойства наноструктурных покрытий в области границ их раздела//Физическая инженерия поверхности. – 2013. – Т. 11, № 2. – С. 160-184.
42. Хрущев М.Н. Склерометрия. – М.: Наука, 1968. – 205 с.
43. Гадалов В., Бредихина О., Камышников Ю. и др. Использование метода склерометрии для оценки металлов и сплавов с электрофизическими покрытиями//Новые материалы и технологии в машиностроении. Сб. научн. трудов по итогам междунар. научн.-техн. конф. – 2006. – Вып. 6. – С. 10-15.
44. на молибдене//Izvestiya AN SSSR. ser. “Neorganicheskie materialy”. – 1988. – № 10. – S. 1739-1741.
7. Zmij V.I., Ruden’kij S.G. Reakcionno-aktivirovannaya diffuziya i vakuumnnye pokrytiya. – Har’kov: NNC HFTI, 2010. – S. 79-94.
8. Fitzer E., Matthias K., Wild K. Oxidationskinetik von NbSi₂ und MoSi₂ bei hohen Temperaturen //Angewandte Chemie.– 1969.– Vol. 81.– Is. 22. P. 932-933.
9. Fitzer E. Warmfeste und Korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe//2 Plansee Seminar, Reutte, Tirol/Ed. F. Benesovsky. – Vienna: Springer. – 1956. – P. 56.
10. Ivanov V.E., Nechiporenko E.P., Zmij V.I. i dr. Issledovanie kinetiki okisleniya disilicida molibdena v intervale 1500–1800 °C//Izvestiya AN SSSR. ser. “Neorganicheskie materialy”. – 1965. – № 8. – S.1354-1357.
11. Niu Yaran, Xiaoi Fei, Hongyan Wang, Xuebin Zheng, Chuanxian Ding Microstructure Characteristics and Oxidation Behavior of Molybdenum Disilicide Coatings Prepared by Vacuum Plasma Spraying//Journal of Thermal Spray Technology. – 2013. – Vol. 22. – Iss. 2-3. – P. 96-103.
12. Chang Y.A. Oxidation of Molybdenum Disilicide //Journal of Materials Science. – 1969. – № 4. – P. 641-643
13. Yuntian T. Zhu, Li Shu, Darryl Butt P. Kinetics and Products of Molybdenum Disilicide Powder Oxidation//J. Am. Ceram. Soc.– 2002. – Vol. 85. – № 2. – P. 507-509.
14. Kazuya Kurokawa, Akira Yamauchi. Classification of Oxidation Behavior of Disilicides//Solid State Phenomena. – 2007. – Vol. 127. – P. 227-232.
15. Byalobzheskij A.V., Cirlin M.S., Krasilov B.I. Vysokotemperaturnaya korroziya i zashita sverhtugoplavkih metallov. – М.: Atomizdat, 1977. – S. 126.
16. Magnéli A., Andersson G., Blomberg B., Kihlberg L. Identifikation of Molybdenum and Tungsten//Analytical Chemistry, 1952. – Vol. 24. – P. 1998-2000.
17. Lee Kyung-Hwan, Jin-Kook Yoon, Gyeong-Ho Kim, Jung-Mann Doh, Kyung-Tae Hong, Woo-Young Yoon. Growth behavior and microstructure of oxide scale formed on MoSi₂ coating at 773K //J. of Materials Research. – 2004. – Vol. 19. – Iss. 10. – P. 3009-3018.
18. Meschter P.J., Low-temperature oxidation of molybdenum disilicide//Metallurgical Transactions A.– 1992.– Vol. 23. – Iss. 6. – P. 1763-1772.
19. Wirkus C.D., Wilder D.R. High-Temperature Oxidation of Molybdenum Disilicide//J. of the American Ceramic Society. – Vol. 49. Is. 4. – P. 173-177.

LITERATURA

1. Strong A. Brent. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications. – Dearborn, Michigan: Society of manufacturing engineers, 2008. – 620 p.
2. Azarenkov M.O., Beresnev V.M., Litovchenko S.V. ta in. Funkcional’ni materialy i pokrytiya : navchal’nij posibnik. – Harkiv: HNU imeni V.N. Karazina, 2013. – 208 s.
3. Shatinskij, V.F., Nesterenko A.I. Zashitnye difuzionnye pokrytiya. – K.: Naukova dumka, 1988. – 272 s.
4. Samsonov G.V., Dvorina L.A., Rud’ B.M. Silicidy. – М.: Metallurgiya, 1979. – 271 s.
5. Milne John E. Molybdenum Disilicide as an Appliance Heating Element//JOM. – 1987. – Vol. 39. – Is. 2. – P. 62.
6. Nechiporenko E.P., Petrichenko A.P., Pavlenko Yu.B., Litovchenko S.V. Silicidnye pokrytiya

20. Westbrook J.H., Wood D.L. "PEST" degradation in beryllides, silicides, aluminides, and related compounds//J. of Nuclear Materials. – 1964. – Vol. 12. Iss. 2. – P. 208-215.
21. Bartlett R.W., McCamont J.W., Gage P.R. Structure and Chemistry of Oxide Films Thermally Grown on Molybdenum Silicides//J. of the American Ceramic Society. – 1965. – Vol. 48. – Iss. 11. – P. 551-558.
22. Melsheimer S., Fietzek M., Kolarik V., A Rahmel., Schutze M. Oxidation of the Intermetallic MoSi₂ and TiSi₂-A Comparison//Oxidation of Metals. – 1997. – Vol. 47. – P. 139-203.
23. Zhu Y.T., Stans M., Conzone S.D., Butt D.P. Thermal Oxidation Kinetics of MoSi₂-Based Powders//J. of the American Ceramic Society. - 1999. – Vol. 82. – P. 2785-2790.
24. Wakita A.S., Sigmon T.W., Gibbons J.F. Oxidation Kinetics of Laser Formed MoSi₂ on Polycrystalline Silicon//J. of Applied Physics. – 1983. – Vol. 54. – P. 2711-2715.
25. Mochizuki T., Kashiwagi M. Characterization of Thin Film Molybdenum Silicide Oxide.
26. Berkowitz-Mattuck J.B., Dils R.R. High Temperature Oxidation II. Molybdenum Silicides//Journal of The Electrochemical Society. – 1965. – Vol. 112. – P. 583-589.
27. Azarenkov N.A., Sobol' O.V., Beresnev V.M. i dr. Materialovedenie neravnovesnogo sostoyaniya modifitsirovannoy poverhnosti. Monografiya. – Sumy: Sumskoj gosudarstvennyj universitet, 2012. – 683 s.
28. Svechnikov V.N., Kocherzhinskij Yu.A., Yupko L.M. Diagramma sostoyaniya sistemy molibden-kremnij//Diagrammy sostoyaniya metallicheskih sistem. – M.: Nauka, 1971. – S. 116-119.
29. Nechiporenko E., Poltavcev N., Kapustin V., Kondratov Yu. Oblast' gomogenosti MoSi₂//Izvestiya AN SSSR. ser. "Neorganicheskie materialy". – 1973. – T. 9. – S. 1829-1830.
30. Svechnikov B.H., Kocherzhinskij Yu.A., Yupko L.M. Svoystva silicidov perekhodnyh metallov //Doklady AN USSR. ser. A. – 1970. – № 6. – S. 553.
31. Nechiporenko E., Petrichenko A., Pavlenko Yu. Zashchita metallov ot korrozii. – Har'kov: Vischa shkola, 1985. – 112 s.
32. Sposob silicirovaniya molibdena. – A.s. 1566773 SSSR, MKI⁵ S 23 S 10/44/E.P. Nechiporenko, Yu.B. Pavlenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko (SSSR). – № 4498187/31-02; Zayavl. 25.10.88.
33. Vysokotemperaturnaya 'elektropech'. – A.s. 1636356 SSSR, MKI⁵ S 03 V 37/09/E.P. Nechiporenko, Yu.B. Pavlenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko, R.S. Shevelevich, Yu.A. Klyuchkov, A.N. Izotov (SSSR). – № 4612817/33; Zayavl. 02.12.88; Opubl. 23.03.91, Byul. № 11.
34. Sposob silicirovaniya molibdenovyh izdelij. – A.s. 1256437 SSSR, MKI⁴ S 23 S 10/52/ E.P. Nechiporenko, A.P. Petrichenko, Yu.B. Pavlenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko (SSSR). – № 3750554/22-02; Zayavl. 05.06.84.
35. Sposob silicirovaniya izdelij iz molibdena. - A.s. 1440078 SSSR, MKI⁴ S 23 S 10/44/ E.P. Nechiporenko, Yu.B. Pavlenko, A.P. Petrichenko, V.A. Chishkala, S.V. Litovchenko (SSSR). – № 4217077/31-02; Zayavl. 25.03.87.
36. Peralta P., Maloy S.A., Chu F., Petrovic J.J., Mitchell T.E. Mechanical Properties of Monocrystalline C11b MoSi₂ With Small Aluminum Additions//Scripta Materialia. – 1997. – Vol. 37. – P. 1599-1604.
37. Sharif A.A., Misra A., Petrovic J.J., Mitchell T.E. Alloying of MoSi₂ for Improved Mechanical Properties//Intermetallics. – 2001. – Vol. 9. – P. 869-873.
38. Umanskij L.S., Skakov Yu.S., Ivanov A.S., Rastorguev L.N. Kristallografiya, rentgenografiya i 'elektronnaya mikroskopiya. – M.: Metallurgiya, 1982. – 632 s.
39. Lunev V.M., Nemashkalo O.V. Adgezionnye harakteristiki pokrytij i metody ih izmereniya//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2010. – T. 8, № 1. – S. 64-71.
40. Oliver W.C., Pharr G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments//Journal of Materials Research. - 1992. – Vol. 7. – № 6. – P. 1564-1583.
41. Kaverin M., Krause-Rehberg R., Beresnev V. i dr. Vliyanie defektov i primesnyh atomov na fiziko-mehaniicheskie svoystva nanostrukturnykh pokrytij v oblasti granic ih razdela//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2013. – T. 11, № 2. – S. 160-184.
42. Hrushev M.N. Sklerometriya. – M.: Nauka, 1968. – 205 s.
43. Gadalov V.N., Bredihina O.A., Kamyshnikov Yu.P. i dr. Ispol'zovanie metoda sklerometrii dlya ocenki metallov i splavov s 'elektrofizicheskimi pokrytijami//Novye materialy i tehnologii v mashinostroenii. Sb. nauchn. trudov po itogam mezhdunar. nauchn.-tehn. konf. – 2006. – Vyp. 6. – S. 10-15.

ION IMPLANTATION, ION-BEAM MIXING DURING SIMULTANEOUS ION IMPLANTATION AND METAL DEPOSITION

M.A. Lisovenko¹, K.O. Belovol¹, O.V. Kyrychenko¹, V.T. Shablya¹,
J. Kassi¹, B.P. Gritsenko², V.V. Burkovska³

¹Sumy State University
Ukraine

²Institute of Strength Physics and Materials Science of RAS (Tomsk)
Russia

³V.N. Karazin Kharkiv National University
Ukraine

Received 06.12.2013

This article presents researching results of ion implantation Ta in Cu monocrystal with different plane. Also the article demonstrates the processes of ion mixing and deposition of ions Ta⁺ and Cu⁺ on polycrystalline Al substrate. Effect of crystalline plane line was found. At the same implantation dose the dose at surface layer is different. Possibilities of the simultaneous ion implantation Ta and Cu and deposition on Al substrate are showed. It causes good corrosion resistance, microhardness increasing of the surface layers.

Keywords: ion implantation, ion-plasma deposition, corrosion resistance, microhardness.

ИОННАЯ ИМПЛАНТАЦИЯ И ПЕРЕМЕШИВАНИЕ ИОННЫХ ПУЧКОВ ПРИ ОДНОВРЕМЕННОМ ОСАЖДЕНИИ МЕТАЛЛА И ИОННОЙ ИМПЛАНТАЦИИ

M.A. Лисовенко, К.О. Беловол, О.В. Кириченко, В.Т. Шабля,
J. Kassi, Б.П. Гриценко, В.В. Бурковская

В статье представлены результаты исследований процессов ионной имплантации Ta в монокристалле Cu с различной плоскостью. А также процессы ионного перемешивания и осаждения ионов Ta⁺ и Cu⁺ на подложку с поликристаллического Al. Обнаружено влияние направления кристаллической плоскости и то, что при одинаковой дозе имплантации в поверхностном слое внедренная доза разная. Показаны возможности одновременной имплантации ионов Ta и Cu и осаждения на подложку из Al, что приводит к хорошей коррозионной стойкости, увеличению микротвердости поверхностных слоев.

Ключевые слова: ионная имплантация, ионно-плазменное осаждение, коррозионная стойкость, микротвердость.

ІОННА ІМПЛАНТАЦІЯ І ПЕРЕМІШУВАННЯ ІОННИХ ПУЧКІВ ПРИ ОДНОЧАСНОМУ ОСАДЖЕННІ МЕТАЛУ ТА ІОННІЙ ІМПЛАНТАЦІЇ

M.A. Лісовенко, К.О. Біловол, О.В. Кириченко, В.Т. Шабля,
J. Kassi, Б.П. Гриценко, В.В. Бурковська

У статті представлені результати дослідження процесів іонної імплантації Ta у монокристали Cu з різними площинами. А також процеси іонного змішування і осадження іонів Ta⁺ і Cu⁺ на підкладку з полікристалічного Al. Виявлено вплив напряму кристалічної площини і те, що при однаковій дозі імплантації в поверхневому шарі імплантована доза різна. Показані можливості одночасної імплантації іонів Ta та Cu і осадження на підкладку з Al, що сприяє хорошій корозійній стійкості та підвищенню микротвердості поверхневих шарів.

Ключові слова: іонна імплантація, іонно-плазмові осадження, корозійна стійкість, микротвердість.

INTRODUCTION

High dose ion implantation is an effective method of surface modification and improving the servicing characteristics of metals and alloys. This method is developed very intensively due to its advantages in comparison to the traditional methods of surface

properties improvement [1]. There are many investigations of processes, which take place in surface layers of metals during ion implantation [2 – 4], but there exist a lot of contradictory results related to intensive and high-dose implantation of a single crystal using multiple-charged ions. By now, there have

been only a few papers on implantation into metal crystals, due to the difficulty of getting good quality surfaces of metal single crystals, and also because of the few research groups having ion sources of high intensity. Such investigations are needed, because processes forming defective profiles and implanted impurities are not well understood.

As is well known, the main disadvantages of ion implantation are (i) a relatively low production efficiency, which is determined by the rate of the implanted dose accumulation amounting to $\ll 10^{16}$ cm $^{-2}$ over an area of 300 cm 2 (1,2) and (ii) a small implant concentration for ions with large masses, which is explained by the increasing role of sputtering.

At the same time, the process of implantation by recoil ions (or ion-beam mixing) based on the incorporation of atoms from surface layers to which a kinetic energy is transferred by the primary beam has good prospects as a method for obtaining new structures and compounds with preset properties [2 – 4].

One of the possible ways of eliminating the aforementioned disadvantages is to use a combined setup including an arc plasma source for the coating deposition and an additional source for the ion implantation. In such a system, the process may be conducted using the two sources operating either simultaneously or sequentially [4]. The combined process involves mutual diffusion of atoms from the coating and substrate as a result of the atomic or ballistic mixing. This results in the smearing of a sharp interface between the materials and increasing the adhesion, which allows the deposition-implantation process to be used for predicted modification of the working properties of articles and materials.

In the case of high dose (up to 10^{16} cm $^{-2}$ per pulse) ion implantation the sputtering processes is of great importance. There have been almost no investigations on surfaces after high-dose ion implantation in a carbon-containing medium, which is used to produce the C-film and carbides in the surface layer [5]. This paper deals with analysis of the changes in the surface layer of Cu (100), (111) which result from high dose (10^{17} cm $^{-2}$) Ta $^+$ ion implantation.

Mainly three different types of experiments are presented here, in which the influence of ion implantation on material changes has been investigated. These are: 1) studies of element distribution after Ta $^+$ implantation and its dependence on the plane of

the ion treatment; 2) microhardness measurements of samples surface; 3) corrosion resistance studies for treated and untreated samples.

The purpose of our experiments was to study the process of ion-beam mixing during simultaneous deposition and implantation of Cu and Ta ions into Al substrates.

EXPERIMENT

We investigated Cu single samples cut out in parallel to the surface (100) and (111). The single crystals had surfaces of 10×10×3 mm in dimension. The Ta $^+$ ion implantation was carried out with an “Diane-2” implanter. The parameters of the ion treatment are presented in tabl. 1.

Table 1

Parameters of the ion-beam treatment

Ion source	Arc-type
Ions	Ta $^+$
ions energy	40 keV
frequency of pulses	50 Hz
pulse duration	200 ms
ions current	10 mA
ion beam diameter	200 mm
implantation dose	10^{17} cm $^{-2}$
Residual pressure	10^{-3} Pa

The samples were cooled by water and their temperature during the implantation didn't exceed 473 K.

The experiments were performed with 200- or 500- μ -thick Al samples, the surface of which was preliminary cleaned by sputtering with Ar $^+$ ions. Then Cu $^+$ or Ta $^+$ ions were either plasma-deposited with or without additional implantation of the same ions at an accelerating voltage of 60 kV.

The samples were prepared in the following regimes (subscripts “i” and “d” indicate implantation and deposition, respectively):

$$\text{Al}(\text{Ta}_d^+ + \text{Ta}_i^+ + \text{Ta}_d^+), \text{ implantation dose } \approx 8 \cdot 10^{15}, \text{ Ta film thickness } \approx 40 \text{ nm}; \quad (1)$$

$$\text{Al}(\text{Ta}_d^+ + \text{Ta}_i^+ + \text{Ta}_d^+) + (\text{Cu}_d^+ + \text{Cu}_i^+ + \text{Cu}_d^+) \text{ implantation dose } \approx 8 \cdot 10^{15}, \text{ Ta film thickness } 25 \text{ nm}, \text{ Cu film thickness } \approx 30 \text{ nm}; \quad (2)$$

$$\text{Al}(\text{Ta}_d^+ + \text{Ta}_i^+ + \text{Ta}_d^+) + (\text{Cu}_d^+ + \text{Cu}_i^+ + \text{Cu}_d^+) + (\text{Ta}_d^+ + \text{Ta}_i^+), \text{ implantation dose } \approx 10^{16}, \text{ first Ta film thickness } \approx 45 \text{ nm}, \text{ Cu film thickness } \approx 55 \text{ nm}; \quad (3)$$

$$\text{Regime 3} + \text{Ta}_d^+. \quad (4)$$

The implantation and deposition processes were carried out using an accelerator with an implantation

pulse duration of about 200 ns and a deposition pulse duration of 0.8 – 1 ms; the process was conducted in a vacuum of $\gg 10^{-3}$ Pa. The experimental regimes are described in more detail elsewhere [2]. The experimental conditions were varied by controlling the implantation dose, substrate temperature, pulse repetition rate, and the film deposition rate. The elemental compositions were studied by Auger electron spectroscopy (AES) and secondary ion mass spectrometry (SIMS) [5, 6]. The ion sputtering was performed either with an Ar^+ beam with the parameters $E = 2$ keV, $j = 5 \cdot 10^{-5}$ A/cm² (dynamic sputtering mode) or with an N^+ ion beam with $E = 2$ keV, $j = 1 \cdot 10^{-7}$ A/cm² (static sputtering mode). The experimental setup was equipped with an energy analyzer that allowed the energy distributions of secondary ions (EDSI) to be measured.

RESULTS AND DISCUSSION

MORPHOLOGY CHANGES

Ion implantation leads to the certain changes in the surface morphology of the crystals. The pictures of the sample surfaces before and after implantation are shown in fig. 1. (In picture c) we can see drops of metal, which are typical for high-dose ion implan-

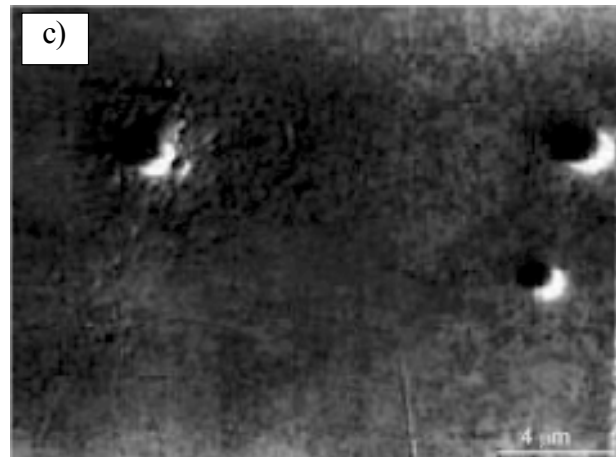
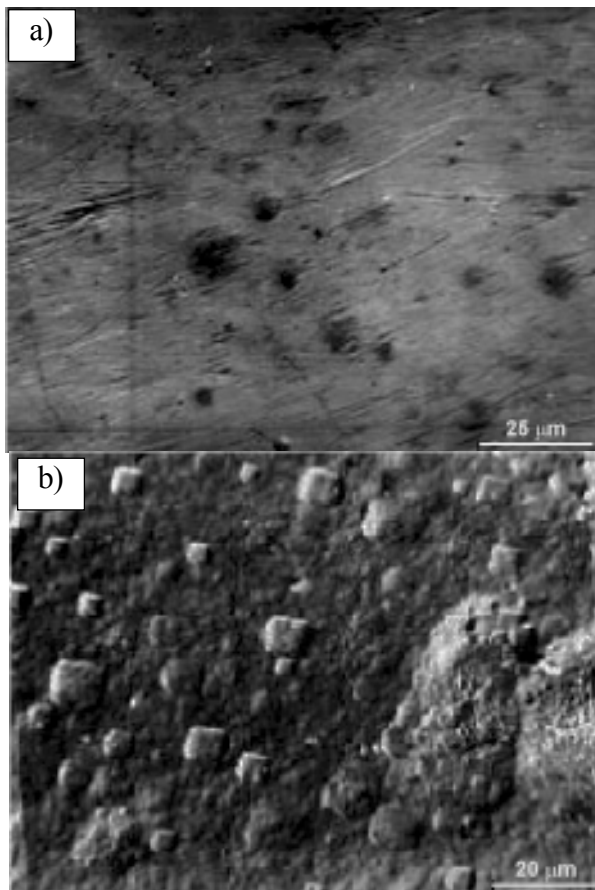
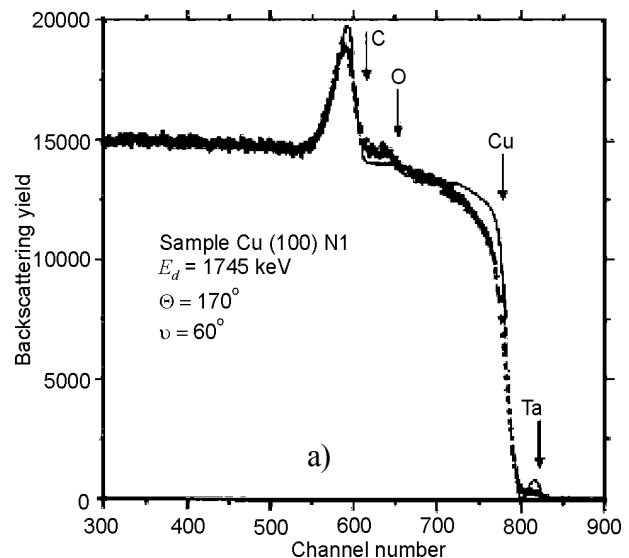


Fig. 1. Surface morphology of a copper single crystal irradiated with Ta^+ atoms in different planes: a) untreated surface; b) Cu(100); c) Cu(111).

tation. This picture corresponds to the plane of irradiation (111). The more interesting is the fig. 1b. In this picture the surface of copper single crystal (100) after implantation is shown. As we can see there are many crystallites on the surface

ELEMENT COMPOSITION

The RBS spectra are given in the fig. 2. Fig. 2 demonstrates the energy spectra of back-scattered protons for Cu samples (100) and (111) implanted by the Ta^+ ions with a 10^{17} cm⁻² dose. There are two peaks on the both spectra. The first one is in the region of the 590 channel, corresponding to the protons output scattered on the carbon ions. The second one is in the region of 830 channel and corresponds to the resonance output of H^+ scattered on implanted Ta atoms. Also on both spectra one can see the shelf in the region of 640 channel. This shelf is a sign of oxygen atoms presenting in the near-surface layer [6]. Ion implantation was accompanied



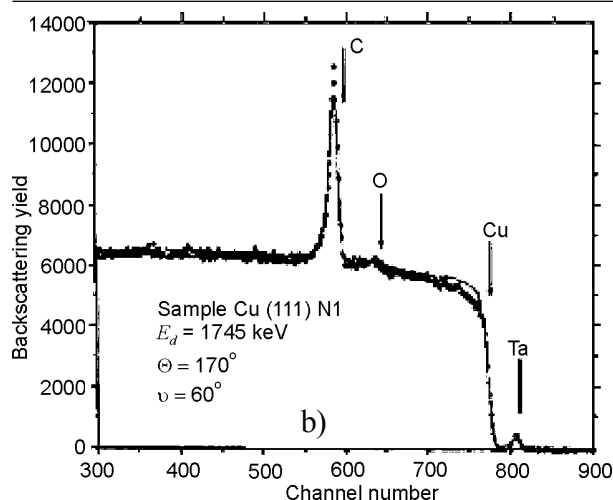


Fig. 2. RBS spectra for single crystal of copper implanted with Ta⁺ ions in planes: a) Cu (100); b) Cu (111).

by carbonization and oxidation of the sample surfaces due to poor vacuum (10⁻³ Pa) [7].

In fig. 3 concentration profiles of elements in surface layer calculated from the RBS spectra are presented.

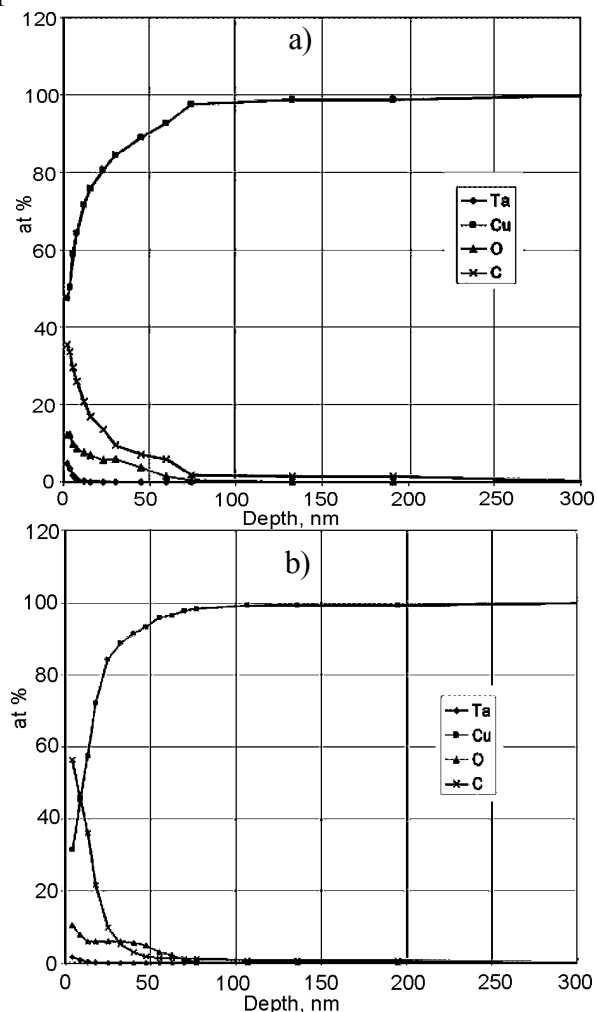


Fig. 3. Concentration profiles of copper single crystals implanted with Ta⁺ ions in planes Cu(100) (a) and Cu(111) (b).

As we can see the maximum of the concentration of Ta⁺ atoms is observed on the surface but not in the depth of a sample.

HARDNESS TESTS

The results of hardness tests are shown in the tabl. 2.

Table 2

Microhardness measured by indentation techniques of mono crystal of copper (100) and (111) with and without Ta⁺ implantation

Sample	Values of microhardness MPa
Non-implanted surface of Cu	346
Cu(100)	458
Cu(111)	446

It may be seen that hardness improvement was observed for both of the implanted samples. For planes (100) and (111) enhancement of hardness was 32,4% and 28,9% respectively.

The surface microhardness of ion-implanted samples is determined by assuming the creation a uniform layer in the material.

It is thought that the increased microhardness is due to the radiation damage, leading to the creation and pinning a big number of dislocations.

CORROSION RESISTANCE

Tabl. 3 presents the results of the corrosion studies for the single crystals of copper (100). We can see that ion implantation enhance corrosion resistance properties of the surface of single crystal of copper. The mass coefficient of corrosion for implanted sample is one order lower than for untreated one.

This enhancement occurred due to the formation of carbon and oxide thick film on the surface of sample. The presence of such film is shown in fig. 3, where the concentration profiles of elements are

Table 3

Results of the corrosion studies of single crystal Cu (111) in H₂SO₄ acid

Sample	Non-implanted	Implanted
Surface area of etching, mm ²	46,33	150,44
Mass before etching, g	0,99231	1,59569
Mass after etching, g	0,80412	1,40455
Loses of mass, g	0,18819	0,19114
Mass coefficient of corrosi-	0,001015487	0,000317635

presented. This film protects underlying regions from being chemically attacked by aqueous exposure.

ION-BEAM MIXING AND METAL DEPOSITION

A comparison of the changes in the EDSI pattern measured on the Cu and Ta films on Al obtained by deposition without mixing (fig. 4a) and by a combined deposition-implantation process in regime 3 (fig. 4b) shows evidence of a change in the character of chemical bonds as a result of the ion-beam mixing. The EDSI peak position changes only slightly (by 10 eV) toward greater energies. The width of the energy distribution exhibits a more pronounced variation, considerably increasing upon the onset of sputtering of the film-substrate interface (fig. 4b, curves 1, 4, 7, and 9 for Cu, curves 2, 5, 6, 8 for Ta, and curves 3 and 10 for Al). The most significant changes in the width of energy spectra are observed for Cu and Al ions. In addition, an interesting feature is revealed by curves 8 and 10 in fig. 4b showing several peaks instead of one, which is evidence of an additional interaction with the residual atmosphere components—probably, with oxygen, leading to the

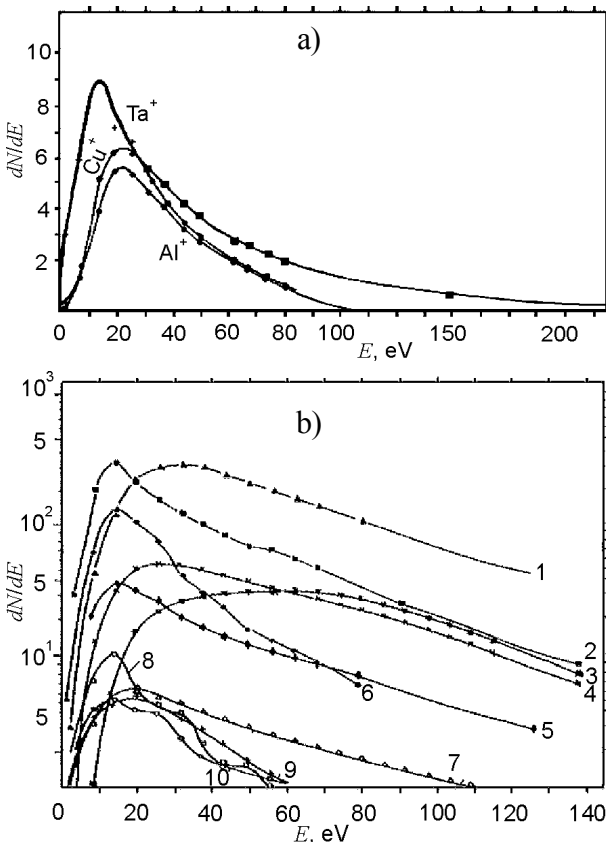


Fig. 4. (a) Energy profiles of secondary ions for the surface of (a) Al substrate after deposition of Cu and Ta and (b) Al substrate after deposition and implantation of the same ions in regime 3 (in various regions of the coating).

formation of oxides ($Ta_2O_5-Al_2O_3$) at the interphase boundary. All these changes in the EDSI curves (width, main peak position, appearance of additional peaks) are indicative of an increase in the binding energy and the work function. This, in turn, is evidence of the interaction between target components at the film-substrate interface (caused by ballistic mixing and recoil ion implantation) with the formation of a complex system of intermetallic phases

An analysis of the elemental depth-concentration profiles observed for the samples obtained in two regimes (fig. 5) shows, in addition to the complicated shape of Ta and Cu profiles (multipeak structure), the presence of a high concentration of carbon on the surface and at the film-substrate interface. Oxygen also exhibits a complicated profile and an increase in concentration at the film-substrate interface. The shapes of the Auger electron spectra of oxygen and carbon indicated that these elements could be present in the form of oxides and carbides, as well as in the free state.

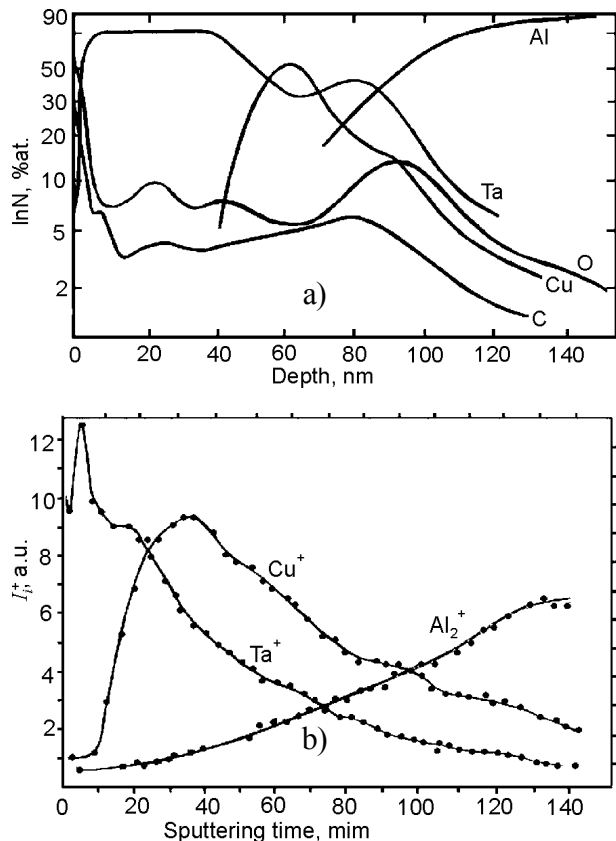


Fig. 5. (a) Elemental depth-concentration profiles obtained by SIMS for the surface layers of Al after implantation of Cu (20 min) and deposition – implantation of Ta (10 min, regime 2). (b) Elemental depth (sputter time)-composition profiles obtained by AES for the surface layers of Al after deposition – implantation of Ta and Cu (15 min, regime 3).

The measurements of microhardness of the coated samples, performed with the aid of the Knoop pyramidal indenter with variable load, showed that the ion-beam mixing leads to an increase in microhardness up to 153 ± 6 kg/mm². This gain in microhardness was markedly greater than that in the case of pure implantation with Cu or Ta, where the resulting microhardness was 96 ± 4 kg/mm². It must be noted that the thickness of the hardened layer in the case of the combined deposition – implantation process is also greater than that in implanted aluminum.

The results of adhesion testing showed that the combined deposition – implantation process increases the adhesion of coating to the aluminum substrate above 120 ± 8 kg/mm². The corrosion resistance of the coated material also markedly increased by almost two orders of magnitude as compared to the initial material.

Element composition and its depth distribution were analyzed by means of Rutherford Backscattering Spectrometry (RBS) of protons with energy of 1745 keV. The spectra were recorded at $\nu = 60^\circ$ (the angle between the beam and the target) and the scattering angle $\Theta = 170^\circ$. The concentration depth profiles of the elements were obtained under energy spectra processing using special computer program.

Changes of morphology of samples surface were observed with the help of transmission electron microscopy technique.

Microhardness measurements were performed with nano-indenter PMT-3, where four-faced diamond pyramid was used. The load on the pyramid was 7 g. Microhardness was measured for implanted and non-implanted surfaces of single crystal that made it possible to determine the relative improvement of surface hardness as a result of ion implantation.

Corrosion tests were carried out by means of etching implanted and non-implanted samples in a 2 M solution of H₂SO₄ acid. The crystals were exposed to the aggressive environment for four hours. Then the mass coefficient of corrosion was calculated for both implanted and non-implanted samples using following expression:

$$K_{\text{mass}} = \frac{m_B - m_A}{S \cdot t},$$

where m_B – mass before corrosion test, m_A – mass after corrosion tests; S – sample surface area; t – time of corrosion test.

CONCLUSIONS

Tantalum ion implantation in a copper single crystal (100), (111) has been studied. The element distribution dependence on the direction of irradiation was observed. The highest concentration of Ta⁺ was for copper single crystal (100). This plane is a plane of the closest packing, so penetration of Ta⁺ ions in this direction is the most difficult.

As microhardness tests showed ion implantation induced microhardness enhancement of the copper surface for both of the samples.

A carbon and oxide-containing film formation was observed. This film defends the surface from being attacked by aqueous exposure. So it leads to the increasing of the corrosion resistance of the surface.

Thus, the deposition Ta and Cu ions accompanied by their simultaneous implantation into Al substrates results in the formation of coatings with complicated elemental profiles revealing mutual penetration of elements from the film into the substrate and vice versa. All these factors suggest that the combined deposition – implantation process is more effective than ion implantation alone. This is also manifested by increasing microhardness and adhesion values and by a two-order increase in the corrosion resistance of aluminum.

REFERENCES

- 1 Pogrebnjak A.D., Tolopa A.M. A revive of high-dose implantation and production of ion mixed structures//Nucl. Instr. and Meth. – 1990. – Vol. B52. – P. 24-43.
- 2 Pogrebnjak A.D., Kobzev A., Gritsenko B.P. et al. Effect of Fe and Zr ion implantation and high-current electron irradiation treatment of chemical and mechanical properties of Ti-V-Al alloy//Jour. of Appl. Phys. – 2000. – Vol. 87, No. 5. – P.2142-2148.
- 3 Pogrebnjak A.D., Bakharev O.G., Pogrebnjak N.A. et al. Certain features of high-dose and intensive implantation of Al ions in iron//Phys. Lett. – 2000. – Vol. A265. P. 225-232.
- 4 Kadyrzhanov K.K., Komarov F.F., Pogrebnjak A.D., et al. Ion-beam and ion-plasma modification of materials. – M.: MGU, 2005.
- 5 Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N., Beresnev V.M., Levintant-Zayonts N, Shape memory effect and superelasticity of titanium nickelide alloys implanted with high ion doses//RUSS CHEM REV. – 2013. – Vol. 82 (12) – P.1135-1159.
- 6 Ivasishin O.M., Pogrebnjak A.D., Bratushka S.N. Nanostructured Layers and coatings formed by ion-plasma fluxes in titanium alloys and steels//Academperiodika Kyiv. – 2011. – P. 285.

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ ФОРМИРОВАНИЯ TiSiN ПОКРЫТИЙ ПУТЁМ РАСПЫЛЕНИЯ МИШЕНЕЙ ИЗ Ti И Si ИОНАМИ, ГЕНЕРИРУЕМЫМИ ИСТОЧНИКОМ ГАЗОВОЙ ПЛАЗМЫ

В.А. Белоус, В.М. Лунёв, Г.И. Носов, А.С. Куприн, Г.Н. Толмачёва, И.В. Колодий

Национальный Научный центр "ХФТИ" (Харьков)

Украина

Поступила в редакцию 09.12.2013

Отработана методика легирования TiN покрытий путём одновременного распыления мишеней из Ti и Si ионами азота и аргона, генерируемыми источником газовой плазмы (ИГП). Наибольшее значение твёрдости (~33 ГПа) достигалось при $C_{Si} \sim 7$ вес %. За счёт образования на поверхности Ti и Si стойких к распылению соединений скорость их травления снижалась, по сравнению с распылением в чистом аргоне, соответственно, в ~10 и ~7 раз. Рентгеноструктурный анализ показал, что на поверхности Ti мишени присутствует гексагональный нитрид титана ($TiN_{0,3}$). На дифрактограмме Si мишени присутствует только одна линия Si (111). Глубина модифицированного слоя для Ti составляла более 3 мкм, а для Si < 0,5 мкм.

Ключевые слова: титан, кремний, плазма, азот, аргон, ионы, распыление, покрытие, твёрдость, диффузия.

СИНТЕЗ TiSiN ПОКРИТТІВ ПРИ ОДНОЧАСНОМУ РОЗПИЛЕННІ МІШЕНЕЙ З Ti ТА Si В АЗОТ-АРГОНОВІЙ ПЛАЗМІ

В.А. Білоус, В.М. Луньов, Г.І. Носов, О.С. Купрін, Г.М. Толмачова, І.В. Колодій

Відпрацьована методика легування TiN покриттів шляхом одночасного розпилення мишеней з Ti та Si іонами азоту і аргону, генерованими джерелом газовой плазми (ДГП). Найбільше значення твердості (~33 ГПа) досягнуто при $C_{Si} \sim 7$ ваг. %. За рахунок утворення на поверхні Ti та Si стійких до розпилення сполук швидкість їх травлення знижувалася, порівняно з розпиленням в чистому аргоні, відповідно, в ~10 та ~7 разів. Рентгеноструктурний аналіз показав, що на поверхні Ti мішені присутній гексагональний нітрид титану ($TiN_{0,3}$). На дифрактограмі Si мішені присутня тільки одна лінія Si (111). Глибина модифікованого шару для Ti становила понад 3 мкм, а для Si < 0,5 мкм.

Ключові слова: титан, кремній, плазма, азот, аргон, іони, розпилення, покриття, твердість, дифузія.

SYNTHESIS OF TiSiN COATINGS BY SIMULTANEOUS SPUTTERING OF Ti AND Si TARGETS IN NITROGEN-ARGON PLASMA

V.A. Belous, V.M. Lunev, G.I. Nosov, A.S. Kuprin, G.N. Tolmachova, I.V. Kolodiy

Technique of doping TiN coatings by simultaneous sputtering of Ti and Si targets by nitrogen and argon ions generated from the gas plasma source (GPS) was developed. The highest value of hardness (~33 GPa) was achieved at the $C_{Si} \sim 7$ wt%. The etching rate of Si and Ti, compared to sputtering in pure argon, are decreased due to the formation on their surfaces resistant to sputtering compounds ~10 and ~7, respectively. XRD analysis showed that the surface of the Ti target contains hexagonal titanium nitride ($TiN_{0,3}$). At diffractogram of Si target there is only one line of Si (111). The depth of the modified layer of Ti is over 3 mm and for Si < 0,5 microns.

Keywords: titanium, silicon, plasma, nitrogen, argon, ions, sputtering, coatings, hardness, diffusion.

ВВЕДЕНИЕ

Многокомпонентные наноструктурные нитридные покрытия на основе двух или более металлов, такие как, например, TiAlN [1, 2], TiSiN [1, 3 – 6] или TiAlN с добавками Si и Y [1] обладают более высокими физико-механическими характеристиками, по сравнению

с однокомпонентными, – жаростойкостью [1], повышенной стойкостью к износу трением и ионному распылению [6]. Для получения таких покрытий используют различные методы.

Так, в работе [4] приведены результаты исследования плёнок из нитридов Ti, легиро-

ванных Si, осаждённых в плазме ВЧ разряда в газовой среде, состоящей из H_2N_2 , $TiCl_4$ и SiH_4 (CVD метод). Наибольшее значение твёрдости для TiSiN плёнок (~50 ГПа) имело место при содержании Si в покрытии ~4,7 вес %, при этом размер кристаллитов составлял около 3 нм. К недостатку данного способа осаждения следует отнести наличие в газовой смеси токсичных соединений $TiCl_4$ и SiH_4 .

Большая часть публикаций по получению и исследованию характеристик сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий посвящена работам с применением вакуумно-дугового метода [1, 5 – 7, 8]. Так, в работах [1, 5 – 7] для получения покрытий TiSiN использовался вакуумно-дуговой источник с катодом из композита TiSi с содержанием Si ~ 4 ÷ 5 вес.%. При увеличении содержания Si в таких покрытиях от 1 до 2,4 вес.% их твёрдость возрастала от 34,5 до 35,7 ГПа при твёрдости покрытия TiN 33,3 ГПа. Такие конденсаты показали повышенную стойкость к абразивному износу и ионному распылению. К недостатку данного метода следует отнести присутствие в конденсируемом покрытии капель и низкий коэффициент использования распыляемого материала из-за потерь при транспортировке плазменного потока от катода к подложке. Так, при осаждении покрытий из Ti на поверхность образцов площадью $1,5 \cdot 10^4$ мм² отношения конденсируемой массы к распыляемой составляют для вакуумно-дугового источника и ИГП, соответственно, 3 и 21% [10].

В работе [3] исследовались свойства TiSiN плёнок полученных путём одновременного распыления мишеней из Ti и Si. Распыление Ti осуществлялось в магнетроне на постоянном токе, а Si – ВЧ магнетроном. Плёнки осаждались в смеси Ar с N_2 в соотношении 8/2 при давлении смеси $5 \cdot 10^{-1}$ Па. Скорость осаждения покрытий составляла (1,2 ÷ 1,6) мкм/час. Фаза Si_3N_4 и силициды Ti в покрытиях не обнаружены при использовании рентгеноструктурного анализа. Предполагается, что кристаллы TiN покрыты слоями SiN_x в аморфной фазе. Наибольшее значение твёрдости (~34 ГПа) наблюдалось при содержании Si в покрытиях на уровне 10 вес.%.

Расширение областей применения наноструктурных покрытий стимулировало ис-

следования и разработки методов их осаждения. Одним из способов получения бескапельных плёнок, в отличие от вакуумно-дуговых, является распыление материала мишени высокоэнергетичными ионами, генерируемыми источником газовой плазмы с термоэмиссионным катодом (ИГП) [9, 10]. В работе [10] с помощью такого источника были синтезированы бескапельные покрытия из Cu, Ti и TiN. Скорость их осаждения составляла, соответственно, 12; 5,5 и 3 мкм/час. Твёрдость покрытий из TiN была равна 33 ГПа, в то время как для вакуумно-дугового метода в прямом потоке ~28,5 ГПа. Помимо обеспечения более эффективного использования распыляемого материала, в сравнении с вакуумно-дуговым методом [10], он имеет широкие возможности независимого регулирования параметров процесса и, соответственно, более тонкого управления структурой плёнок, чем в магнетронах.

В настоящей работе приведены результаты исследований, выполненные в продолжение работ опубликованных ранее [10]. Целью работы являлась отработка методики легирования покрытий из TiN малыми добавками. В качестве легирующего компонента был выбран Si. Изучалось влияние содержания кремния в покрытиях на их твёрдость. Поскольку, за счёт образования на поверхности Ti мишени стойких к ионному распылению соединений происходит снижение скорости её травления и, соответственно, скорости осаждения покрытий, то рентгеноструктурным анализом определялся тип таких соединений.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты по получению покрытий из TiN, легированные Si, проводились на установке, описанной ранее в работе [10]. Она содержала источник газовой плазмы в виде трубчатого анода диаметром 200 и длиной 380 мм и вольфрамовый термокатод. Снаружи анода располагалась фокусирующая катушка, создающая магнитное поле величиной до 50 Э. Ток накала вольфрамовой спирали составлял ~100 А. Эксперименты проводили при положительном потенциале анода в интервале +40 ÷ +50 В и токе разряда 30 ÷ 50 А. В качестве рабочего газа использовалась смесь

N_2 и Ag в соотношении 1/1 при суммарном давлении $(4 \div 5) \cdot 10^{-1}$ Па. Источник работал следующим образом. При напуске в систему рабочего газа зажигался дуговой разряд низкого давления. Плазма, генерируемая разрядом, направлялась на мишень плазмо-оптической системой. Расстояние между анодом и мишенью составляло – 50 мм. Титановая мишень имела форму прямоугольника площадью $\sim 1,8 \cdot 10^4$ мм² и толщину $\sim 1,5$ мм. В центре Ti мишени располагались пластины из кремния толщиной 0,5 мм. Концентрация Si в покрытиях задавалась площадью кремниевой мишени. К мишени прикладывался отрицательный потенциал, равный –400 В. Распыляемые атомы мишени осаждались на образцы из нержавеющей стали размером 10×20 мм² и толщиной 1,5 мм. Образцы крепились на подложкодержателе из нержавеющей стали длиной 150 и шириной 15 мм с отбортовкой в сторону противоположную аноду. Напыляемая сторона образцов была обращена к мишени на расстоянии от неё, равном 30 мм. На подложку подавался отрицательный потенциал –100 В. Измерение температуры образцов и мишени проводилось хромель-алюмелевой термопарой. В зависимости от потенциала анода и разрядного тока температура мишени изменялась от 600 до 750 °С. В ходе экспериментов определяли скорость травления материалов мишени (Ti и Si) и скорость осаждения покрытий. Измерения скорости осаждения проводились методом “теневого ножа” на микроинтерферометре МИИ-4, а также гравиметрическим методом. Твёрдость и модуль Юнга покрытий измеряли с помощью наноиндентера G200 методом CSM до глубины внедрения индентора Берковича ~ 200 нм. Состав покрытий TiSiN определялся методом рентгено-флуоресцентного анализа (РФА) на приборе “СПРУТ”.

Ранее в работе [10] отмечалось, что при распылении Ti-мишени в ИГП более низкие скорости осаждения покрытий из TiN, по сравнению с Ti, обусловлены образованием на поверхности мишени эрозионностойких соединений. Для определения типа этих соединений были проведены рентгеноструктурные исследования титановых и кремниевых

мишеней после их одновременного распыления ионами аргона и азота при синтезе TiSiN покрытий. Исследования образцов мишеней проводились на дифрактометре ДРОН-4-0,7. Дифрактограммы снимались как со стороны мишеней обращённых к ИГП (лицевая сторона), так и с обратной. Изменение твёрдости мишеней в зависимости от расстояния до их поверхности (толщина модифицированного слоя) определялось по глубине отпечатков на приборе ПМТ-3 при нагрузках 20; 50; 100 и 200 Г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Для легирования покрытий из TiN кремнием сначала отработывалась методика его распыления ионами Ag^+ . Для распыления использовались пластины Si площадью 150 мм². К мишени прикладывался отрицательный потенциал величина которого варьировалась от –200 В до –500 В. Кремний относится к полупроводниковым материалам, для которых характерен рост проводимости при увеличении температуры по экспоненциальному закону. В отсутствие разряда, за счёт излучения термокатода температура кремния достигала ~ 200 °С. При увеличении потенциала от 0 до –400 В она возрастала до ~ 700 °С. За счёт увеличения температуры удельное электросопротивление, измеренное по току, проходящему через мишень, при постоянном значении потенциала, снижалось от $\sim 2 \cdot 10^4$ до $\sim 4 \cdot 10^2$ Ом·см, т.е. практически на 2 порядка. Необходимо отметить, что помимо нагрева за счёт ионной бомбардировки и теплового излучения от термокатода увеличение проводимости может быть вызвано также действием электрического поля и фотопроводимостью.

На рис.1 представлена зависимость скорости травления ($v_{тр}$) Si мишени ионами Ag от приложенного потенциала.

Из рис. 1 следует, что при изменении U_m от –200 до –400 В $v_{тр}$ возрастает от 5 до 20 мкм/час, т.е. в 4 раза и имеет практически линейную зависимость. Содержание Si в покрытиях TiSiN, как ранее отмечалось, варьировалось изменением площади Si мишени. На рис. 2 приведена зависимость концентрации Si в образцах с покрытиями, расположенными

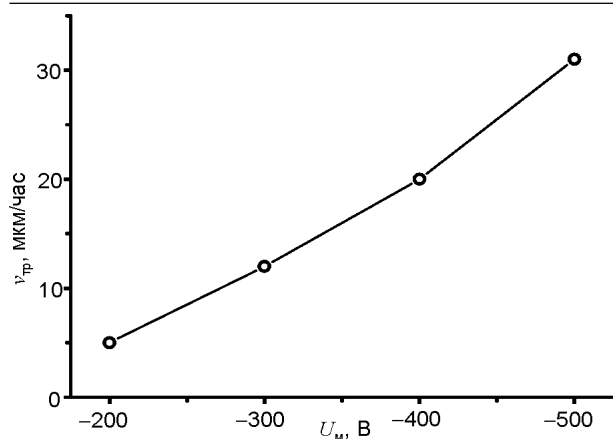


Рис. 1. Зависимость скорости травления ($v_{тр}$) Si мишени ионами Ag от приложенного к ней потенциала (U_m).

ми в направлении оси источника, от соотношения площадей распыляемых мишеней. Такая методика позволила варьировать концентрацию кремния от ~ 2,5 до 30 вес.%.

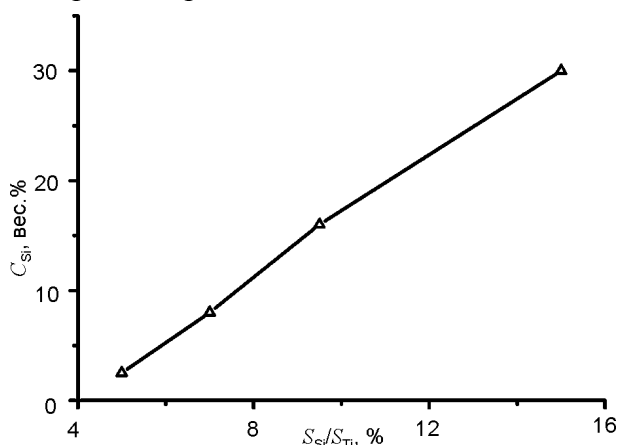


Рис. 2. Зависимость концентрации Si в покрытиях TiSiN от соотношения площадей Si и Ti мишеней.

Проводились также исследования радиального распределения потока распыляемого кремния относительно оси источника. Наибольшая концентрация Si наблюдалась в образцах, расположенных на оси источника (рис. 3). В зависимости от радиуса (с удалением от оси источника) содержание кремния в покрытиях TiSiN изменялось от 5 до 18 вес.%.

На рис. 4 приведена зависимость твердости покрытий TiSiN от содержания в них Si, полученных на образцах расположенных напротив оси источника. Максимальная твердость (~33 ГПа) наблюдалась при содержании Si в покрытии на уровне 7 вес.%. При дальнейшем увеличении концентрации кремния твердость уменьшается и при ~30 вес.% составляет 12 ГПа.

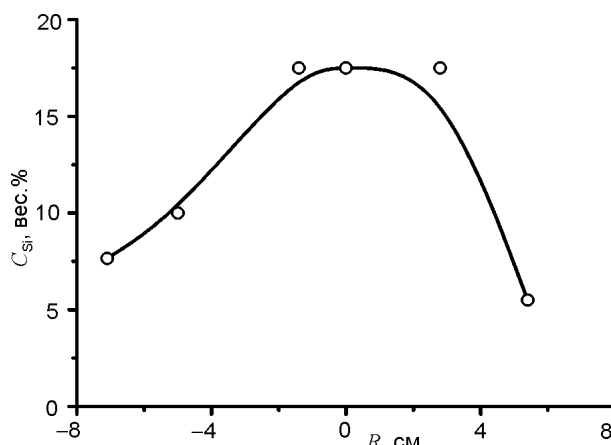


Рис. 3. Радиальное распределение содержания Si в покрытиях TiSiN относительно оси источника: $S_{Si}/S_{Ti} = 7,7\%$.

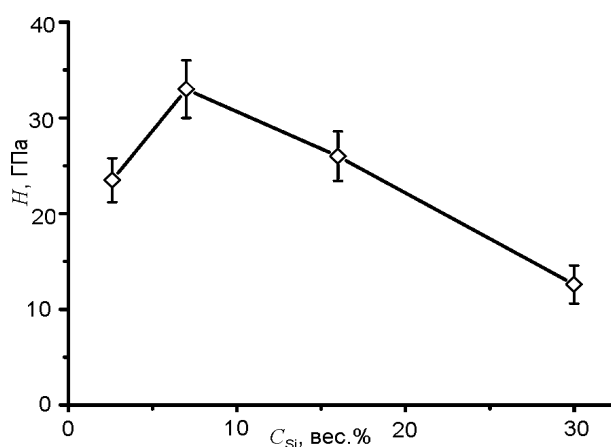


Рис. 4. Зависимость твердости покрытий TiSiN от содержания в них Si.

Скорость осаждения покрытий TiSiN при $C_{Si} \sim 7$ вес.% составляла 2,5 мкм/час. Следует отметить, что по сравнению с распылением Ti мишени в Ag скорость её травления с использованием газовой смеси Ar+N₂ снижалась от $5,6 \cdot 10^{-1}$ до $6,6 \cdot 10^{-2}$ г/мм²·час, т.е. приблизительно на порядок. По-видимому, это связано с образованием на её поверхности стойких к распылению соединений типа TiN/ Si_xN_y.

На рис. 5 представлена зависимость энергетической эффективности процесса распыления Si ионами Ag от приложенного потенциала.

Из рис. 5 следует, что с ростом потенциала от -200 до -400 В энергозатраты снижаются от ~18 до 5 кДж/мг, т.е. в 3,5 раза. Это связано с увеличением температуры Si и, соответственно, электрической проводимости. На этом же рис. 5 представлены энергозатраты на распыление Ti мишени в среде аргона и при осаждении покрытий TiN и TiSiN с

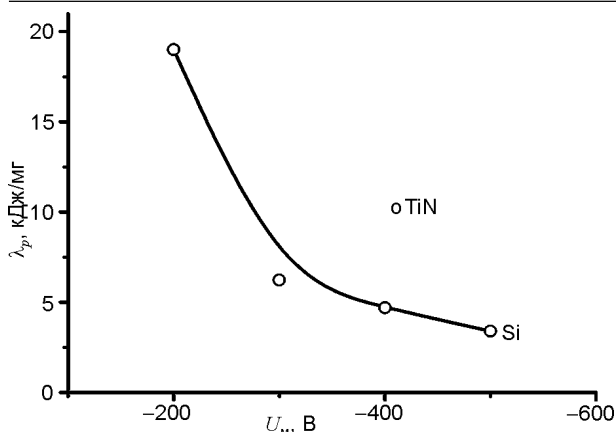


Рис. 5. Зависимость энергетической эффективности λ_p процесса распыления мишени из Si ионами Ar от приложенного потенциала U_m и λ_p мишени из Ti, распыляемой ионами Ar и ионами смеси Ar + N₂ при осаждении покрытий из Ti, TiN и TiSiN при $U_m = -400$ В.

использованием газовой смеси Ar + N₂ при $U_m = -400$ В. Более высокие значения энергозатрат на распыление Ti мишени, при формировании таких покрытий, является дополнительным подтверждением образования на их поверхности соединений стойких к распылению.

Для определения типа соединений, образующихся на поверхности Ti и Si мишеней после их совместного распыления ионами аргона и азота при осаждении TiSiN покрытий, рентгеноструктурному анализу подвергались образцы мишеней, обращённые к ИГП (лицевая сторона), так и, дополнительно, обратная сторона (тыльная). Температура мишени при $U_m = -400$ В составляла ~650 °С, а доза облучения ~1,6·10²¹ ион/см².

На дифрактограмме Ti мишени с лицевой стороны (рис. 6а) выявлены только линии гексагонального нитрида титана типа TiN_{0,3} (твёрдый раствор азота в титане). Параметры решётки составляют: $a = 0,29769$ нм; $c = 0,47751$ нм. Обратная сторона Ti мишени не экранировалась. Эта сторона за счёт расширения плазмы также подвергалась бомбардировке ионами. В отличие от лицевой стороны здесь обнаружены три фазы (рис. 6б):

1. гексагональный нитрид TiN_{0,3} ($a = 0,29764$ нм; $c = 0,47765$ нм; весовое содержание в образце – 66,2%);
2. кубический TiN ($a = 0,42262$ нм; весовое содержание – 8,3%);

3. тетрагональный нитрид Ti₂N (параметры решетки: $a = 0,49508$ нм; $c = 0,30301$ нм; весовое содержание в образце – 25,5%).

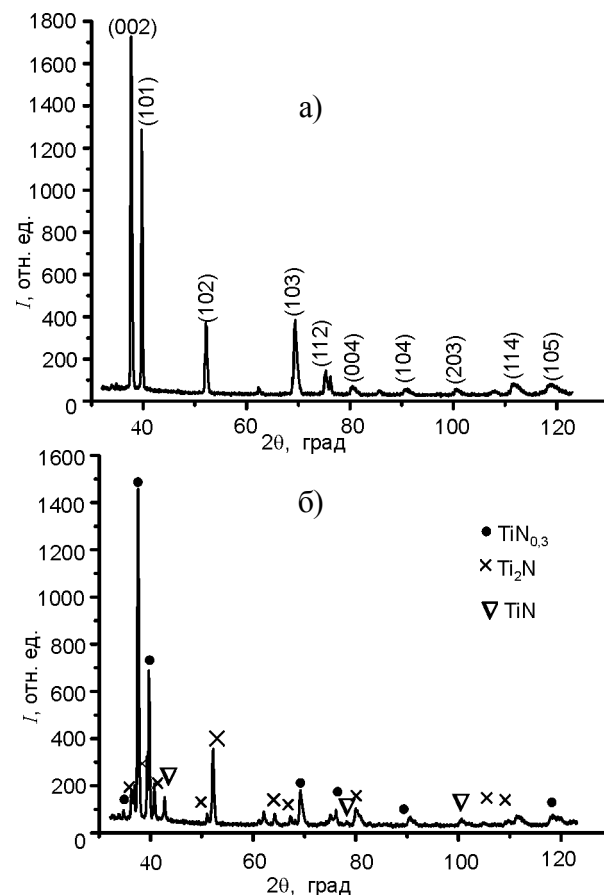


Рис. 6. Дифрактограмма Ti мишени: (а) – лицевая сторона, (б) – тыльная сторона.

У кремниевой мишени тыльная сторона экранировалась. На дифрактограммах кремниевой мишени с обеих сторон присутствует только одна линия кремния (111), а параметр решетки составляет 0,5434 нм. Следует отметить, что интенсивность линий с лицевой стороны, приблизительно в 4 раза ниже, чем с экранированной (тыльной). По-видимому, часть кремния на лицевой стороне расходуется на образование соединений с азотом, которые находятся в аморфном состоянии и рентгенографически не регистрируются.

На рис. 7 приведены результаты измерений микротвердости мишеней из Ti (кривые 2, 3) и Si (кривая 4) в зависимости от расстояния до поверхности после их распыления ионами аргона и азота при осаждении TiSiN покрытий. Из рис. 7 следует, что при глубине 0,2 мкм микротвердость поверхности титановой мишени, определенная микроиндентированием составляет ~22 ГПа, что прибли-

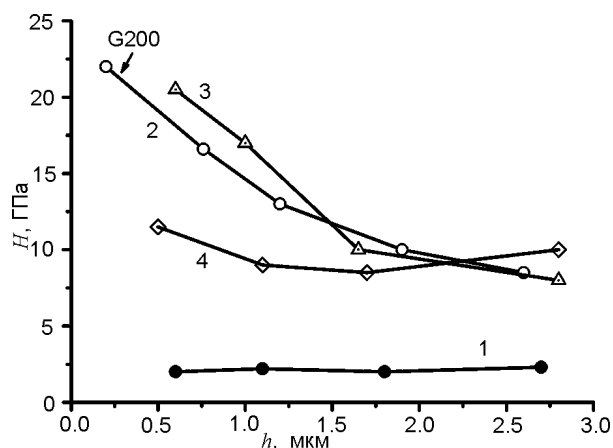


Рис. 7. Зависимость микротвёрдости (H) от расстояния (h) до поверхности мишеней после их распыления при осаждении TiSiN покрытий: 1 – исходный Ti; 2 – Ti (лицевая сторона); 3 – Ti (тыльная сторона); 4 – Si.

зительно в 10 раз выше, по сравнению с исходным образцом. Следует отметить, что за счет рассеяния плазмы тыльная сторона мишени также подвергалась бомбардировке газовыми ионами, причем микротвердость с этой стороны немного выше. По-видимому, это связано с присутствием на ней фаз TiN и Ti₂N, помимо гексагонального нитрида титана TiN_{0,3} (см. рис. 6). В то же время для лицевой и тыльной поверхностей титановой мишени наблюдается зависимость микротвердости от глубины замера. С увеличением глубины от 0,2 до 3 мкм микротвердость снижается приблизительно до 10 ГПа, что превосходит микротвердость мишени в исходном состоянии в 7 раз. На рис. 7 представлена также зависимость микротвердости от глубины для лицевой поверхности кремния после осаждения покрытий из TiSiN (кривая 4). Из рисунка следует, что, в отличие от титана, при глубине отпечатка примерно 0,5 мкм и более, микротвердость кремния практически не изменяется и составляет ~10 ГПа, что близко к микротвердости кремния в исходном состоянии, равной ~11,5 ГПа. Малая глубина модифицированного слоя связана, по-видимому, по сравнению с титаном с низким коэффициентом диффузии азота в кремнии. Так, для кремния при 700 °С коэффициент диффузии азота равен всего лишь ~10⁻¹⁷ см²/с [11], а для титана ~10⁻¹¹ см²/с [12]. Вместе с тем обработанная таким образом поверхность кремния обладает повышенной стойкостью к ионному распылению. Если для исходного

кремния скорость травления в аргоне при $v_m = -400$ В составляет примерно $4,7 \cdot 10^{-3}$ г/см²·час, то для модифицированного – $6,6 \cdot 10^{-4}$ г/см²·час, т.е. скорость травления снижалась примерно в 7 раз.

В табл. 1 приведены механические характеристики массивного TiN и покрытий из TiN и TiSiN, полученных с использованием ИГП. Как видно из таблицы, полученные с помощью ИГП покрытия, имеют значения H^3/E^2 , характеризующие сопротивление материала пластической деформации, и H/E – упругую деформацию разрушения, превосходящие таковые для массивного нитрида титана. Наилучшие результаты по этим параметрам имеют покрытия из TiSiN.

Таблица 1

Механические характеристики покрытий, полученных при распылении титановой мишени с использованием ИГП

Материал	C _{Si} , вес. %	H, ГПа	E, ГПа	H/E	H ³ /E ²	Упругое восстановление, %
TiN массивный	0	25,9	468	0,05	0,08	37
TiN [0]	0	33	478	0,69	0,157	–
Ti-Si-N	7	33	448	0,74	0,18	44

ВЫВОДЫ

1. Отработана методика легирования TiN покрытий путём одновременного распыления мишеней из Ti и Si с использованием ИГП.

2. Обнаружена экстремальная зависимость нанотвёрдости TiSiN покрытий от содержания в них кремния. Максимальная твёрдость ~33 ГПа) наблюдалась при концентрации кремния ~7 вес. %.

3. Концентрации кремния максимальна в образцах, расположенных на оси источника, и убывает при удалении от неё.

4. При осаждении покрытий TiN и TiSiN на поверхности мишеней из титана и кремния образуются стойкие к распылению соединения, что, по сравнению с распылением ионами Ag приводит к снижению скорости травления в ~10 и 7 раз, соответственно.

5. Рентгеноструктурными исследованиями показано, что на поверхности титановой мишени, обращённой к ИГП, присутствует гексагональный нитрид титана (TiN_{0,3}). На

дифрактограмме Si мишени присутствует только одна линия кремния (111).

6. Установлено, что глубина модифицированного слоя для титановой мишени составляет более 3 мкм, а для кремния <0,5 мкм, что обусловлено более низким коэффициентом диффузии азота в кремнии.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксёнов И.И., Белоус В.А., Григорьев А.Н., Ермоленко И.Г., Заднепровский Ю.А., Коваленко В.И., Ломино Н.С., Маринин В.Г., Соболев О.В., Толмачёва Г.Н. Износостойкость и жаростойкость вакуумно-дуговых покрытий на основе TiN и TiAlN с добавками Si и Y// ВАНТ. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2011. – Т. 98, № 4. – С. 169-173.
2. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review// Mater. Sci. Eng. A.–2003.– Vol. 342.– P. 58-79.
3. Chawla V., Jayganthan R., Chandra R. A study of structural and mechanical properties of sputter deposited nanocomposite Ti-Si-N thin films// Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 1582-1589.
4. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J. The formation and role of interfaces in superhard nc-MeN/б-Si₃N₄ nanocomposites//Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 6064-6070.
5. Аксёнов И.И., Белоус В.А., Голтвяница С.К., Голтвяница В.С., Заднепровский Ю.А., Куприн А.С., Ломино Н.С., Соболев О.В. Перенос и удержание кремния в Ti-Si-N-покрытиях в процессе вакуумно-дугового осаждения// ВАНТ. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение – 2010. – Т. 96, № 5. – С. 119-125.
6. Аксёнов И.И., Белоус В.А., Заднепровский Ю.А., Коваленко В.И., Ломино Н.С. Влияние малых добавок кремния на служебные характеристики нитрид-титановых покрытий //ВАНТ. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2011. – Т. 98, № 4. – С. 145-149.
7. Аксёнов И.И., Белоус В.А., Голтвяница С.К., Голтвяница В.С., Заднепровский Ю.О., Куприн О.С., Ломино Н.С., Овчаренко В.Д. Перенос катодного материала в процессе вакуумно-дугового формирования покрытий//ВАНТ. Сер.: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. – 2009. – № 2. – С. 181-184.

8. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твёрдых и сверхтвёрдых нанокompозитных покрытий //УФН. – 2009. – Т. 1, № 1. – С. 35-64.
9. Belous V.A., Nosov G.I. Ion sputtering of metals in a system with a thermoionic inert gas plasma source//Proceeding of 6-th Symposium “TAFT-98” (Regensburg, Germany). – 1998. – P. 303-306.
10. Белоус В.А., Лунёв В.М., Носов Г.И., Толмачёва Г.Н. Исследование характеристик покрытий, синтезированных с помощью источника газовой плазмы//Физическая инженерия поверхности. – 2011. – Т. 9, № 4. – С. 256-262.
11. Качурин Г.А., Тыщенко И.Е. Поведение бора и азота в приповерхностном слое кремния при синтезе захороненных слоёв имплантацией ионов N⁺//Физика и техника полупроводников. – 1993. – Т. 27, Вып. 7. – С. 1194-1201.
12. Шаповалова О.М., Маркова И.А., Ивченко Т.И. Изменения в поверхностном слое сплава системы Ti–Al–V при газонасыщении //Металлознавство та термічна обробка металів. 2008. – № 3. – С. 18-23.

LITERATURA

1. Aksenov I.I., Belous V.A., Grigor'ev A.N., Ermolenko I.G., Zadneprovskij Yu.A., Kovalenko V.I., Lomino N.S., Marinin V.G., Sobol' O.V., Tolmacheva G.N. Iznosostojkost' i zharostojkost' vakuumno-dugovyh pokrytij na osnove TiN i TiAlN s dobavkami Si i Y//VANT. Ser.: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie.– 2011.– T. 98, № 4.– S. 169-173.
2. PalDey S., Deevi S.C. Single layer and multilayer wear resistant coatings of (Ti, Al)N: a review// Mater. Sci. Eng. A.– 2003.– Vol. 342 – P. 58-79.
3. Chawla V., Jayganthan R., Chandra R. A study of structural and mechanical properties of sputter deposited nanocomposite Ti-Si-N thin films// Surface and Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 1582-1589.
4. Veprek S., Veprek-Heijman M.G.J. The formation and role of interfaces in superhard nc-MeN/б-Si₃N₄ nanocomposites//Surface and Coatings Technology. – 2007. – Vol. 201. – P. 6064-6070.
5. Aksenov I.I., Belous V.A., Goltvyanica S.K., Goltvyanica V.S., Zadneprovskij Yu.A., Kuprin A.S., Lomino N.S., Sobol' O.V. Perenos i uderzhanie kremniya v Ti-Si-N-pokrytyyah v processe vakuumno-dugovogo osazhdeniya//VANT. Ser.: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radia-

- cionnoe materialovedenie – 2010. – Т. 96, № 5. – S. 119-125.
6. Aksenov I.I., Belous V.A., Zadneprovskij Yu.A., Kovalenko V.I., Lomino N.S. Vliyanie malyh dobavok kremniya na sluzhebnye harakteristiki nitrid-titanovykh pokrytij//VANT. Ser.: Fizika radiacionnykh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie – 2011. – Т. 98, № 4. – S. 145-149.
 7. Aksenov I.I., Bilous V.A., Goltvyanicya S.K., Goltvyanicya V.S., Zadniprovs'kij Yu.O., Kuprin O.S., Lomino M.S., Ovcharenko V.D. Pernenennya katodnogo materialu v procesi vakuumno-dugovogo formuvannya pokrytivy//VANT. Ser.: Fizika radiacionnykh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie. – 2009. – № 2. – S. 181-184.
 8. Pogrebnyak A.D., Shpak A.P., Azarenkov N.A., Beresnev V.M. Struktura i svojstva tverdyh i sverhtverdyh nanokompozitnykh pokrytij//UFN. – 2009. – Т. 1, № 1. – S. 35-64.
 9. Belous V.A., Nosov G.I. Ion sputtering of metals in a system with a thermoionic inert gas plasma source//Proceeding of 6-th Symposium “TAFT-98” (Regensburg, Germany). – 1998. – P. 303-306.
 10. Belous V.A., Lunev V.M., Nosov G.I., Tolmacheva G.N. Issledovanie harakteristik pokrytij, sintezirovannykh s pomosh'yu istochnika gazovoj plazmy//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2011. – Т. 9, № 4. – S. 256-262.
 11. Kachurin G.A., Tyschenko I.E. Povedenie bora i azota v pripoverhnostnom sloe kremniya pri sinteze zahoronennykh sloev implantaciej ionov N^+ // Fizika i tehnika poluprovodnikov. – 1993. – Т. 27, Vyp. 7. – S. 1194-1201.
 12. Shapovalova O.M., Markova I.A., Ivchenko T.I. Izmeneniya v poverhnostnom sloe splava sistemy Ti-Al-V pri gazonasyschenii//Metaloznavstvo ta termichna obrobka metaliv. – 2008. – № 3. – S. 18-23.

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ ПОКРЫТИЯ (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, ПОЛУЧЕННЫЕ ВАКУУМНО-ДУГОВЫМ ОСАЖДЕНИЕМ

И.Н. Торяник¹, В.М. Береснев¹, У.С. Немченко¹, Д.А. Колесников³,
П.В. Турбин^{1,2}, С.С. Гранкин¹, Е.В. Береснева⁴, В.В. Ганенко¹

¹Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина
Украина

²Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)
Украина

³Белгородский государственный университет
Российская Федерация

⁴Испытательный центр “УкрНИИМет” ГП УкрНТЦ “Энергосталь” (Харьков)
Украина

Поступила в редакцию 11.12.2013

Методом вакуумно-дугового осаждения из цельнолитых катодов сформированы многоэлементные покрытия на основе системы (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N. Покрытия характеризуются нанозернистой структурой со средней величиной кристаллитов 25 – 30 нм и достигают твердости $H = 4929\text{HV}_{0.2}$. Склерометрические исследования покрытий указывают на высокую адгезионную прочность к стальной подложке.

Ключевые слова: высокоэнтропийные покрытия, метод вакуумно-дугового осаждения, физико-механические характеристики

БАГАТОЕЛЕМЕНТНІ ПОКРИТТЯ (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, ОТРИМАНІ ВАКУУМНО-ДУГОВИМ ОСАДЖЕННЯМ

І.М. Торяник, В.М. Береснев, У.С. Немченко, Д.О. Колесніков,
П.В. Турбін, С.С. Гранкін, Є.В. Береснева, В.В. Ганенко

Методом вакуумно-дугового осадження із суцільнолитих катодів сформовані багатоелементні покриття на основі системи (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N. Покриття характеризуються нанозернистою структурою із середньою величиною кристалітів 25 – 30 нм і досягають твердості $H = 4929\text{HV}_{0.2}$. Склерометричні дослідження покриттів вказують на високу адгезійну міцність до сталльної підкладки.

Ключові слова: високоентропійні покриття, метод вакуумно-дугового осадження, фізико-механічні характеристики

MULTI-ELEMENT COATINGS (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N OBTAINED BY MEANS OF VACUUM-ARC DEPOSITION

I.N. Torianik, V.M. Beresnev, U.S. Nyemchenko, D.A. Kolesnikov,
P.V. Turbin, S.S. Grankin, Ye.V. Beresneva, V.V. Ganenko

Multi-element coatings based on (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N system were deposited by means of vacuum-arc deposition method from unit-cast cathodes. The coatings are characterized by nanograin structure with an average size of crystallites about 25 – 30 nm, and their hardness reaches $H = 4929\text{HV}_{0.2}$. Sclerometry tests indicate high adhesion strength of the coatings to the steel substrate.

Keywords: high entropy coatings, physical and mechanical properties, vacuum-arc deposition method

ВВЕДЕНИЕ

Физико-механические и теплофизические свойства ионно-плазменных покрытий оказывают сильное влияние на эксплуатационные характеристики различных изделий, в частности на режущий инструмент, пары трения деталей машин и т. п. Изменяя указанные свойства можно в известных пределах

управлять фрикционными процессами, термомеханическими напряжениями, характеристиками формируемой поверхности изделия с нанесенным покрытием. В последнее время значительное распространение в технике получили многокомпонентные покрытия на основе нитридов тугоплавких металлов [1 – 3].

Применение таких покрытий, в состав которых входят легирующие элементы, позволяет эффективно управлять структурно-фазовым составом, физико-механическими свойствами и эксплуатационными характеристиками изделий с нанесенным на их поверхность покрытием.

Методом термодинамического подхода создан ряд многокомпонентных или высокоэнтропийных материалов, обладающих требуемыми физико-механическими, термическими и химическими свойствами [4 – 7]. В основу данного метода положен тот факт, что многокомпонентную систему можно получить на основе однофазного твердого раствора замещения, который по своей природе является одновременно более высокопрочным и термодинамически устойчивым по сравнению с многофазным. Этого можно достигнуть только подбором такого количества компонентов и соотношения их концентрации в сплаве, при которых в расчетном составе создается повышенное значение энтропии смешивания (а значит, в соответствии с уравнением Гиббса – пониженная свободная энергия сплава) и сохраняется оно не только в расплавленном состоянии, но и после затвердевания.

В последние несколько лет получила развитие концепция создания на основе высокоэнтропийных (или, называемых в ряде работ многоэлементными) систем покрытий [8 – 10]. Однако до сих пор исследованы свойства только нескольких типов покрытий из нитридов и карбидов на основе высокоэнтропийных систем [11 – 13]. Известно, что среди высокоэнтропийных систем, демонстрирующих высокие функциональные характеристики, особое место занимают покрытия, созданные на их основе в виде твердых растворов внедрения на основе нитридов титана, циркония, гафния, и других. В этой связи целью работы является разработка физико-технологических основ формирования нитридных покрытий тугоплавких материалов на основе Zr, Ti, Al, Nb, Y, полученных путем распыления цельнометаллических катодов методом вакуумно-дугового осаждения и исследования их физико-механических свойств.

ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Покрытия формировались методом вакуумно-дугового осаждения на установке “Булат-6”, в среде молекулярного азота на полированную поверхность образцов из стали 45, а также на поверхность образцов из кремния. В качестве распыляемого материала использовался цельнолитой катод Zr + Ti + Al + Nb + Y (Zr – 29,33 ат.%, Ti – 18,75 ат.%, Al – 15,93 ат.%, Nb – 18,68 ат.%, Y – 17,31 ат.%), полученный методом вакуумно-дуговой плавки в атмосфере чистого аргона. Элементы, входящие в состав материала (сплава) в силу высокого сродства к азоту позволяют создавать нитридные фазы на основе многоэлементного однокомпонентного покрытия. Технологические параметры осаждения приведены в табл. 1.

Таблица 1
Физико-технологические параметры осаждения покрытий на основе (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N

Испаряемый материал	Покрытия	I_a , А	P_N , Па	U , В
Zr+Ti+Al+Nb+Y	(Zr-Ti-Al-Nb-Y)N	110	0,012	150
			0,4	150

Электронно-микроскопические исследования покрытий проводились электронно-сканирующим микроскопом FEI Nova NanoSEM 450. Рентгеновским спектральным анализом определялся химический состав покрытий по излучению элементов, составляющих покрытие. Исследование кристаллической структуры, полученных покрытий проводилось с помощью электронного микроскопа Jeol JEM-2100.

Твердость полученных образцов с покрытием на основе (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N определялась прибором ДМ-8.

Исследование покрытий с целью определения адгезионной и когезионной прочности, стойкости к царапанию и выяснения механизма разрушения осуществлялось применением скретч-тестера Revetest (CSM Instruments).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Известно, что давление реакционного газа определяет, в первую очередь, формирование состава получаемых покрытий – элементного

и фазового, поэтому первоначально исследовалось влияние давления азота на формирование структурно-фазового состояния покрытий. Элементный состав покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, анализировался энергодисперсионным методом. Результаты исследования элементного состава покрытий приведены на рис. 1 и рис. 2.

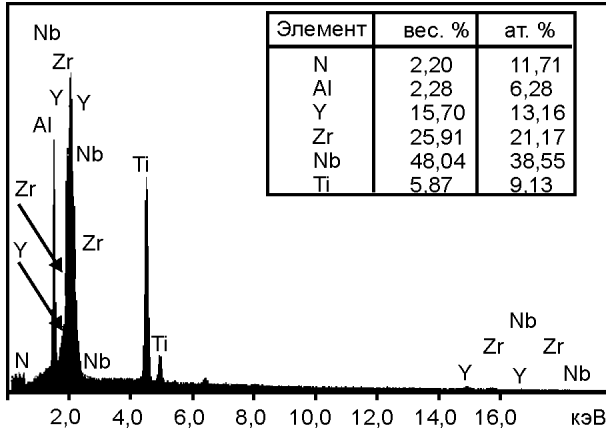


Рис. 1. Энергодисперсионный спектр покрытий на основе (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения при давлении азота $P = 0,012$ Па.

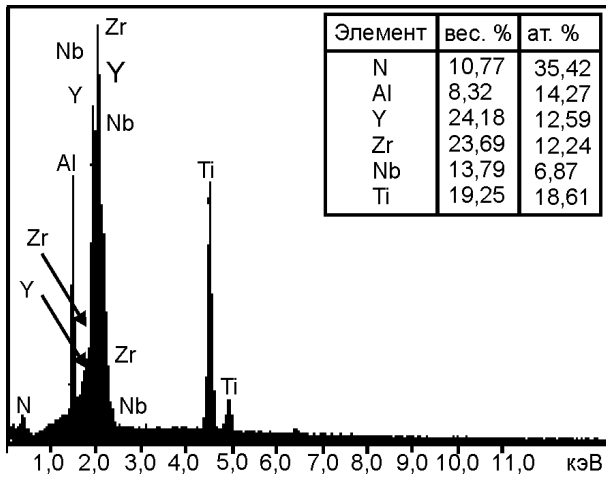


Рис. 2. Энергодисперсионный спектр покрытий на основе (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения при давлении азота $P = 0,4$ Па.

Исследование морфологии поверхности покрытий (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, при давлении азота $P = 0,4$ Па и концентрации элементов (Zr – 12,24 ат.%; Ti – 18,61 ат.%; Al – 14,27 ат.%; Nb – 6,87 ат.%; Y – 12,59 ат.%; N – 35,42 ат.%) показало, что на поверхности покрытий присутствует капельная составляющая, толщина 3,5 мкм (рис. 3).

Микроструктура покрытий зависит от состава и условий формирования. Изображение

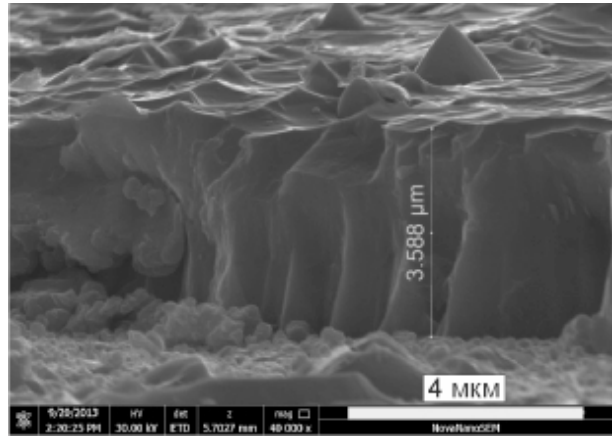


Рис. 3. Изображение излома поверхности покрытия (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N.

микроструктуры и картины микродифракции покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения приведено на рис. 4.

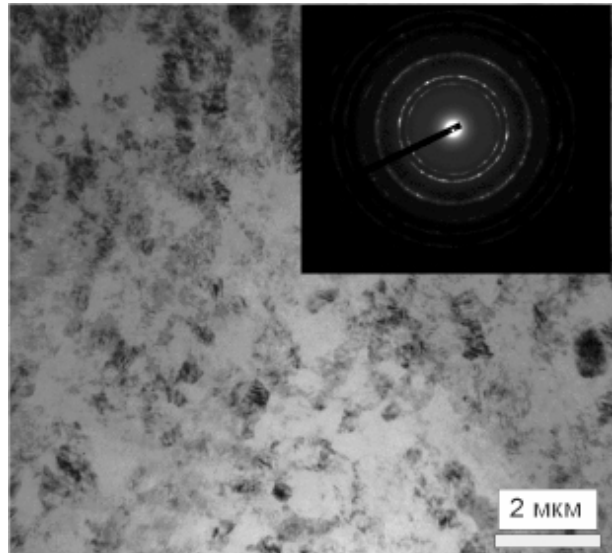


Рис. 4. Изображение микроструктуры покрытия на основе (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N и картины микродифракции, полученных при $P = 0,4$ Па.

Такая микроструктура наблюдается по всей толщине покрытия, а также включает в себя прилегающей к подложке слой толщиной $\sim 150 \div 200$ нм. Повышение давления P от 0,012 Па до 0,4 Па приводит к формированию текстурированных однофазных покрытий. При этом тип решетки соответствует ГЦК, период решетки $a = 0,398$ нм (см. табл. 2). Размер нанозерен этой фазы находится в пределах $25 \div 30$ нм.

Известно, что для ионно-плазменных покрытий, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, характерна довольно высокая микротвердость по Виккерсу [14]. Результаты измерений твердости полученных по-

Расчет электронограммы покрытия на основе (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N

№ кольца	r , см	d , Å	$Q = r_1^2/r_2^2$	HKL	$H^2 + K^2 + L^2$	a , Å	$\langle a \rangle$, Å	Δa , Å
1	1,1	2,281818	1	111	3	3,952225	3,981406	0,150413
2	1,3	1,930769	1,396694215	200	4	3,861538		
3	1,8	1,394444	2,67768595	220	8	3,944084		
4	2,0	1,255	3,305785124	311	11	4,162364		
5	2,2	1,140909	4	222	12	3,952225		
6	2,5	1,004	5,165289256	400	16	4,016		
Тип решетки: ГЦК								

крытий (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N в зависимости от парциального давления азота приведены в табл. 3.

Таблица 3

Твердость покрытий (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N

Отпечаток	Группа	Твердость, HV _{0,2} $P = 0,4$ Па	Твердость, HV _{0,2} $P = 0,012$ Па
1	0,00	4256	3643
2	100,00	4762	3153
3	200,00	5358	3647
4	300,00	4498	3079
5	400,00	4498	3307
6	500,00	7712	3554
10	900,00	3227	3469

Наиболее высокую твердость получили нитридные многоэлементные покрытия при давлении азота $P = 0,4$ Па. Среднее значение твердости покрытий составило $H = 4929\text{HV}_{0,2}$ и соответствует, согласно современной классификации, сверхтвердому покрытию [15].

Методом скрещ-теста выполнен анализ адгезионной прочности полученных покрытий с подложкой из стали X18H10T. В основу исследований положено царапание поверхности покрытия, при непрерывном нагружении индентора. В процессе исследований материал подвергался деформированию в упругой и упругопластической областях до предельного состояния с последующим разрушением при горизонтальном перемещении индентора, предварительно внедренного на определенную глубину. Изменяя нагрузку на индентор можно регулировать скорость склерометрирования (царапания). В качестве критерия адгезионной прочности принята критическая нагрузка L_C [16], приводящая к разрушению покрытия. При этом: L_{C1} – характеризует мо-

мент появления первой шевронной трещины; L_{C2} – момент появления шевронных трещин; L_{C3} – разрушение приобретает когезионно-адгезионный характер; L_{C4} – наблюдается локальное отслаивание участков покрытия; L_{C5} – пластичное истирание покрытия до подложки. Результаты исследований приведены на рис. 5.

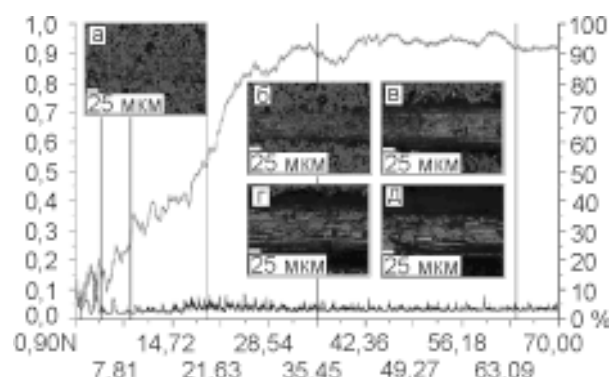


Рис. 5. Изменение усредненных значений амплитуды акустической эмиссии, и коэффициента трения по длине царапин, расположенных на поверхности покрытий (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, полученных вакуумно-дуговым методом.

Анализ поверхности покрытий (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N свидетельствует, что появление флуктуации сигнала акустической эмиссии при нагрузке $F = 4,5$ Н связано не с разрушением покрытия, а с наличием дефектов на поверхности покрытия, полученного вакуумно-дуговым методом, с появлением первых трещин и сколов (рис. 5а). При этом следует отметить, что в дальнейшем с увеличением нагрузки, происходит появление сколов покрытий по краям царапины (рис. 5в, г), при этом также увеличивается глубина проникновения индентора. Появление материала

подложки на дне царапины отмечено после достижения нагрузки $L_{CS} = 63,9$ Н (рис. 5д).

Согласно результатам, приведенным в работах [17, 18] для покрытий (Ti-Zr-Si)N появление материала подложки на дне царапины наступает при нагрузке $F = 48,84$ Н, а для покрытий (Ti-Hf-Si)N – при нагрузке $F = 55,2$ Н, что свидетельствует о высокой адгезионной прочности полученных покрытий на основе (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N.

Работа выполнена авторами в рамках комплексных госбюджетных НИР 0113U001079 и 0112U006974, финансируемых Министерством образования и науки Украины. Часть работы выполнена на диагностическом оборудовании Центра коллективного пользования научным оборудованием Белгородского государственного национального исследовательского университета “Диагностика структуры и свойства наноматериалов” Министерства образования и науки Российской Федерации.

Авторы выражают благодарность сотруднику Национального научного центра “Харьковский физико-технический институт” НАН Украины старшему научному сотруднику В.А. Столбовому за помощь в подготовке и проведении экспериментов и содержательное обсуждение полученных результатов.

ВЫВОДЫ

1. Методом вакуумно-дугового распыления цельнолитого катода в среде реакционного газа азота получены покрытия системы (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N.
2. Изучено влияние азота на особенности структурно-фазового состояния многоэлементных покрытий на основе (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N. Увеличение парциального давления азота P от 0,012 до 0,4 Па приводит к более эффективному захвату атомов азота в приповерхностной области формируемого покрытия, что стимулирует интенсивное протекание химической реакции образования нитрида.
3. Исследовано влияние физико-технологических параметров осаждения на твердость покрытий. Твердость покрытий, в зависимости от формируемого состава, изменяется от 3407 до 4929 $HV_{0,2}$.

4. Получены характеристики адгезионной прочности покрытий на основе Zr, Ti, Al, Nb, Y, N и проведено сравнение с покрытиями на основе (Ti-Zr-Si)N и (Ti-Hf-Si)N. Результаты свидетельствуют, что для покрытий (Zr-Ti-Al-Nb-Y)N, нанесенных на подложки из стали X18H10T, адгезионная прочность на 15% выше, чем для покрытий (Ti-Zr-Si)N и (Ti-Hf-Si)N.

ЛИТЕРАТУРА

1. Береснев В.М., Соболев О.В., Колесников Д., Кирик Г.В., Mahmood A.M., Турбин П.В., Грудницкий В.В., Торьяник И.Н., Немченко У.С. Физико-химические и механические свойства наноструктурных нитридных покрытий//Металлофизика и новейшие технологии. 2012. – Т. 34, № 2. – С. 139-160.
2. Кавалейро А., де Хоссона Д. Наноструктурные покрытия/Под ред. – М.: Техносфера, 2011. – 792 с.
3. Коротаев А.Д., Борисов Д.П., Мошков Ю.В., Овчинников С., Пинжин А.П., Тюменцев А.Н. Упругонапряженное состояние многоэлементных сверхтвердых покрытий//Физическая мезомеханика. – 2009. – Т. 12, № 4. – С. 79-91.
4. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., and Chen S.K. High-Entropy Alloys. – A New Era of Exploitation// Materials Science Forum. – 2007. – 560. – P. 1-9.
5. Zhang Y., Zhou Y.J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys//Materials Science Forum. – 2007. – Vol. 561-565. – P. 1337-1339.
6. Ивченко М.В., Пушин В.Г., Wanderka N. Высокоэнтропийные эквивалентные сплавы AlCrFe-CoNiCu: гипотезы и экспериментальные факты//ЖТФ. – 2014. – Т. 84, Вып. 2. – С. 57-69.
7. Фирстов С.А., Горбань В.Ф., Крапивка Н.А., Печковский Э.П. Упрочнение и механические свойства литых высокоэнтропийных сплавов //Нанокompозиты и наноструктуры. – 2011. – № 2. – С. 5-20.
8. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Колесников Д.А., Турбин П.В., Торьяник И.Н. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов//Металлофизика и новейшие технологии. – 2013. – Т. 35, № 8. – С. 1061-1084.
9. Cheng K.-H., Lai Ch.-H., Lin Su.-J., Yeh J.-W. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)N_x coatings by reactive magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 3185-3190.

10. Zhang Y., Zhou Y., Lin J., Chen G.L., Liaw P.K. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys//Advanced Engineering Materials. – 2008. – Vol. 10, No. 6. – P. 534-538.
11. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)_N and (TiZrNbHfTa)_C hard coatings//Surf. Coat. Technol. – 2011. – Vol. 211, № 25. – P. 117-121.
12. Chang Sh.Y., Lin Sh.Y., Huang Y.Ch., Wu Ch.L. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)_{N_x} multi-component coatings//Surface & Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 3307-3314.
13. Tsai D.C., Huang Y.L., Lin S.R., Liang S.C., Shieu F.S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)_N coatings prepared by reactive magnetron sputtering//Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 257. – P. 1361-1367.
14. Мацевитый В.М. Покрытия для режущих инструментов. – Харьков: Вища школа, 1987. – 127 с.
15. Фирсов С.А., Роголь Т.Г. Теоретическая (предельная) твердость//Доп. НАН України. – 2007. – № 4. – С. 110-114.
16. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings//Jour. of Vacuum Science and Technology. – 1986. – Vol. A4. – P. 3007-3014.
17. Грудницкий В.В., Смолякова М.Ю., Немченко У.С., Береснев В.М., Погребняк А.Д., Соболев О.В., Колесников Д.А., Турбин П.В., Каверин М.В. Физико-механические и триботехнические свойства нанокompозитных покрытий Zr-Ti-Si-N, Ti-Hf-Si-N//ВАНТ, сер.: Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники. – 2011. – № 6. – С. 179-183.
18. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Соболев О.В., Грудницкий В.В., Турбин П.В., Колесников Д.А., Толмачева Г.Н. Структура и свойства твердых покрытий (Ti-Zr-Si)_N и (Ti-Hf-Si)_N, полученных из потоков металлической плазмы//Физическая инженерия поверхности. – 2010. – Т. 8, № 2. – С. 124-129.
19. Kavalejro A., de Hossona D. Nanostrukturnye pokrytiya/Pod red.– M.: Tehnosfera, 2011.–792s.
20. Korotaev A.D., Borisov D.P., Moshkov Yu.V., Ovchinnikov S.V., Pinzhin A.P., Tyumencev A.N. Uprugonapryazhennoe sostoyanie mnogo‘elementnyh sverhtverdyh pokrytij//Fizicheskaya mezomehanika.– 2009. – Т. 12, № 4. – С. 79-91.
21. Yeh J.W., Chen Y.L., Lin S.J., and Chen S.K. High-Entropy Alloys. – A New Era of Exploitation// Materials Science Forum. – 2007. – 560. – P. 1-9.
22. Zhang Y. and Zhou Y.J. Solid Solution Formation Criteria for High Entropy Alloys//Materials Science Forum.– 2007. – Vol. 561-565. – P. 1337-1339.
23. Ivchenko M.V., Pushin V.G., Wanderka N. Vysoko‘entropijnye ‘ekviatomnye splavy AlCrFeCoNiCu: gipotezy i ‘eksperimental’nye fakty//ZhTF. – 2014. – Т. 84, Vyp. 2. – С. 57-69.
24. Firstov S.A., Gorban’ V.F., Krapivka N.A., Pechkovskij ‘E.P. Uprochnenie i mehanicheskie svojstva lityh vysoko‘entropijnyh splavov//Nanokompозity i nanostrukturnye.– 2011.– № 2. – С. 5-20.
25. Azarenkov N.A., Sobol’ O.V., Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Kolesnikov D.A., Turbin P.V., Toryanik I.N. Vakuumno-plazmennye pokrytiya na osnove mnogo‘elementnyh nitridov//Metallofizika i novejshe tehnologii. – 2013. – Т. 35, № 8. – С. 1061-1084.
26. Cheng K.-H., Lai Ch.-H., Lin Su.-J., Yeh J.-W. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)_{N_x} coatings by reactive magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2011. – Vol. 519. – P. 3185-3190.
27. Zhang Y., Zhou Y., Lin J., Chen G., Liaw P. Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys//Advanced Engineering Materials. – 2008. – Vol. 10, No. 6. – P. 534-538.
28. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C.R., Braic M. Nanostructured multi-element (TiZrNbHfTa)_N and (TiZrNbHfTa)_C hard coatings//Surf. Coat. Technol. – 2011. – Vol. 211, № 25. – P. 117-121.
29. Chang Sh.Y., Lin Sh.Y., Huang Y.Ch., Wu Ch.L. Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)_{N_x} multi-component coatings//Surface & Coatings Technology. – 2010. – Vol. 204. – P. 3307-3314.
30. Tsai D., Huang Y., Lin S., Liang S., Shieu F. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)_N coatings prepared by reactive magnetron sputtering//Appl. Surf. Sci. – 2010. – Vol. 257. – P. 1361-1367.

LITERATURA

1. Beresnev V.M., Sobol’ O.V., Kolesnikov D.A., Kirik G.V., Mahmood A.M., Turbin P.V., Grudnickij V.V., Toryanik I.N., Nemchenko U.S. Fiziko-himicheskie i mehanicheskie svojstva nanostrukturnykh nitridnykh pokrytij//Metallofizika i novejshe tehnologii. – 2012. – Т. 34, № 2. – С. 139-160.

14. Macevityj V.M. Pokrytiya dlya rezhuschih instrumentov.– Har'kov: Vischa shkola, 1987.– 127 s.
15. Firsov S.A., Rogul' T.G. Teoreticheskaya (predel'naya) tverdost'//Dop. NAN Ukraïni. – 2007. – № 4. – S. 110-114.
16. Valli J. A review of adhesion test methods for thin hard coatings//Jour. of Vacuum Science and Technology. – 1986. – Vol. A4. – P. 3007-3014.
17. Grudnickij V.V., Smolyakova M. Yu., Nemchenko U.S., Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Sobol' O.V., Kolesnikov D.A., Turbin P.V., Kaverin M.V. Fiziko-mehaniicheskie i tribotekhnicheskie svojstva nanokompozitnyh pokrytij Zr-Ti-Si-N, Ti-Hf-Si-N//VANT, ser.: Vakuum, chistye materialy i sverhprovodniki. – 2011. – № 6. – S. 179-183.
18. Beresnev V.M., Pogrebnyak A.D., Sobol' O.V., Grudnickij V.V., Turbin P.V., Kolesnikov D.A., Tolmacheva G.N. Struktura i svojstva tverdyh pokrytij (Ti-Zr-Si)N i (Ti-Hf-Si)N, poluchennyh iz potokov metallicheskoj plazmy//Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. – 2010. – T. 8, № 2. – S. 124-129.

THE PHOTOGALVANIC EFFECT WITHIN SPIN RESONANCE IN QUANTIZING MAGNETIC FIELD

N.N. Chernyshov, N.I. Slipchenko, A.M. Tsymbal, K.T. Umyarov, V.L. Lukianenko

*The Kharkov national university of radio electronics
Ukraine*

Received 04.10.2013

The paper theoretically investigates the photogalvanic effect in optic transitions between spin subzones of Landau levels within ultraquantum limit. A geometry is considered when polarization is perpendicular and the electric current is directed along the magnetic field. The effect is caused by cubic terms in the Hamiltonian function, which exist due to the absence of an inversion center. The considered magnetic field relation is of resonance character, the said relation having both odd and even field contributions. Such an effect character is related to the resonance in the intermediate state and interference of second order transition amplitudes in relativistic contributions in the Hamiltonian function.

Keywords: photogalvanic effect, optic transitions, magnetic field, inversion center, polarization, relativistic contributions, Hamiltonian function, resonance.

ФОТОГАЛЬВАНИЧЕСКИЙ ЭФФЕКТ СПИНОВОГО РЕЗОНАНСА В КВАНТОВАННОМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Н.Н. Чернышов, Н.И. Слипченко, А.М. Цимбал, К.Т. Умяров, В.Л. Лукьяненко

В статье исследована теория фотогальванического эффекта в оптических переходах между спинами вокруг уровней Ландау в пределах ультраквантового предела. Рассматривается геометрия, когда поляризация перпендикулярна и электрический ток направлен вдоль магнитного поля. Эффект вызван в соответствии с кубическими членами в гамильтониане, которые существуют из-за отсутствия центра инверсии. Рассмотренное уравнение магнитного поля имеет характер резонанса и имеет два четных и нечетных полевых вклада. Такой характер эффекта связан с резонансом в промежуточном состоянии и использовании вторых амплитуд перехода порядка в релятивистских вкладах в гамильтониане.

Ключевые слова: фотогальванический эффект, оптические переходы, магнитное поле, центр инверсии, поляризация, релятивистские вклады, гамильтониан, резонанс.

ФОТОГАЛЬВАНИЧНИЙ ЕФЕКТ СПІНОВОГО РЕЗОНАНСУ В КВАНТОВАНОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ

М.М. Чернишов, М.І. Слипченко, О.М. Цимбал, К.Т. Умяров, В.Л. Лук'яненко

У статті досліджена теорія фотогальванічного ефекту в оптичних переходах між спінами навколо рівнів Ландау в межах ультраквантової межі. Розглядається геометрія, коли поляризація перпендикулярна та електричний струм спрямований уздовж магнітного поля. Ефект викликаний відповідно до кубічних членів у гамільтоніані, які існують через відсутність центру інверсії. Розглянуте рівняння магнітного поля має характер резонансу та має два парні й непарні польові внески. Такий характер ефекту пов'язаний з резонансом у проміжному стані та використанні других амплітуд переходу порядку в релятивістських внесках у гамільтоніані.

Ключові слова: фотогальванічний ефект, оптичні переходи, магнітне поле, центр інверсії, поляризація, релятивістські внески, гамільтоніан, резонанс.

INTRODUCTION

The paper compares theory with experiment. Since the publication of the work by Rashba and [1], the phenomenon of combined resonance (light absorption at the expense of the electric component of electromagnetic wave that is conditioned by electronic transitions with a spin flip) has remained in the sphere of solid-state physics interests. Thus, the phenomenon of interference of magnetic dipole and electric

dipole resonances in the Vogt configuration in crystals without inversion center has been found and studied. The research of the photo-galvanic effect (PGVE) has been of particular interest in this case as both light absorption and PGVE are defined by non-center inversion state of a medium. The dependence on light polarization and crystal orientation helps to single it out among other photoelectric effects. The PGVE in a magnetic field was studied in

a number of works [2–4], but the case of quantizing field has not been considered prior to our paper. The aim of the paper is to investigate the PGVE within spin resonance as well as construction of mathematical model for calculating zone parameters, as the same components in the Hamiltonian can result both electric dipole transitions and PGVE current. The problems which are solving in the paper describe observed polarization relations in the considered magnetic field orientations related to crystallographic directions. The comparison of theoretical and experimental values of signals for an even resonance contribution to the PGVE allows to determine the parameters. The values of these parameters are in good agreement with their values calculated in Kane’s model. The theoretical value of the contribution that is odd in Δ is almost by three orders of magnitude greater than the experimentally observed one. Partially it may be due to the fact that the nonuniformity of the magnetic field in the volume, occupied by a sample leads to the suppression of alternating signal and has a slight effect on the value of constant sign contribution. Other contributions are possible which are not taken into account by theory and which describe a peak, even in Δ . The impurity pears shown in Fig. 1 behave almost in the same way as the peak of spin resonance on free carriers does. According to the rules of choice only intracenter transitions between bound states are allowed. Therefore free electrons emerge at the expense of autoionization processes in such transitions.

DISTRIBUTION OF ELECTRIC CURRENT

We will consider an electric current flowing along the direction of a magnetic field H at spreading light along the same direction (Faraday geometry). Light polarization and orientation H with respect to crystallographic axes are considered random. Assume that the conditions are fulfilled which confirm to the superquantum limit: $\omega_s \gg T$; $\omega > E_f$, where $\omega_s = |q|\mu_B H$ – is energy of a spin transition, E_f – is the Fermi level counted from the lower spin subzone, $q - q$ is – factor, μ_B – is Bohr’s magneton, $\hbar = 1$. $A_0, A(t) = \text{Re}Ae^{-i\omega t}$ – be vector potentials of a magnetostatic homogeneous field and electromagnetic wave, respectively

$$U(r) = \sum_i u(r - r_i) \tag{1}$$

– is the potential energy of interaction of electrons with chaotically distributed impurities (r_i – is a coordinate of r -th impurity center).

The Hamiltonian function of the considered system has the form

$$H = H_0 + H_1 + H_2 + H_U + U + F, \tag{2}$$

where H_0 is the Hamiltonian of a free electron in a parabolic approximation

$$\begin{cases} H_0 = \frac{k^2}{2m} + \frac{1}{2} q\mu_B H_i \sigma_i; \\ k = p + \frac{e}{c} A_0. \end{cases} \tag{3}$$

The components H_1, H_2, H_U correspond to three possible mechanisms with a spin flip [3–4]. The component $H_1 = \delta_0 \sigma \Phi \Omega$ – is related with the absence of the center of inversion in the main axes of the crystal

$$\begin{cases} \Omega_1 = k_2 k_1 k_2 - k_3 k_1 k_3; \\ \Omega_2 = k_3 k_2 k_3 - k_1 k_2 k_1; \\ \Omega_3 = k_1 k_3 k_1 - k_2 k_3 k_2. \end{cases}$$

$$H_2 = \bar{q}\mu_B \{ (Hk)(\sigma k) + (\sigma k)(Hk) \}, \tag{4}$$

with the function of q -factor of a pulse, and the component

$$H_U = \alpha_s ([\nabla U, k] \sigma) \tag{5}$$

– is a spin-orbital interaction of an electron with impurities. The terms in the Hamiltonian denoted by the letter F define the interaction of electrons with an electromagnetic wave, at that

$$F = F_0 + F_1 + F_2 + F_3 + F_U + U + F; \tag{6}$$

where

$$\begin{cases} F_0 = (e/mc)(kA); \\ F_1 = i(e\delta_0/c)(\sigma\Omega)rA; \\ F_2 = 2q(e/c)\mu_B(\sigma A)Hk; \\ F_U = \alpha_s(e/c)(\sigma[\nabla UA]). \end{cases} \tag{7}$$

FUNCTION OF A LONGITUDINAL PULSE

The existence of a current along the field H direction requires the probability imparity of a transition as the function of a longitudinal pulse p_z . It is evident that it appears if the probability is calculated in a non-zero order defining the non-center inversion state. We will stem from of the quantum kinetic equation of the form the solution [5]

$$If_i + G_a = 0, \tag{8}$$

where f – is an addition to the equilibrium distribution function, I – is an integral of collisions of an electron with impurities, G_a – is the generation probability, $i = (n, p, \sigma)$ – are a set of quantum numbers characteristic of the eigenstates of the Hamiltonian function H_0 in the gage of $A_0 = (0, Hx, 0)$, $p = (p_x, p_y)$ – is an electron pulse, n – is the level number, $\sigma = \pm 1$ (we will use the signs “+” and “-” to denote a projected spin). As we are interested in electron transitions within the Landau level $n = 0$, in what follows we will omit this index in all the quantities.

The part of the distribution function that is potentially uneven in pulse and that makes an attribute to the current can appear as a result of the unevenness of the function of generalization and scattering probability. When neglecting the interaction with impurities in perturbation theory the asymmetric part of a transition probability can occur due to the interference of contributions F_1 and F_2

$$\omega_{i\beta}^{(1)} = \frac{\pi}{2} \text{Re} \left[(F_1)_{\beta}, (F_2)_{\beta} \right], \quad (9)$$

where $i = p, +, \beta = p', -$,

$$(F_1)_{\beta} = \frac{\sqrt{2}eE_0\delta_0}{i\omega a^2} e_B (a^2 p_z^2 - (1/2)) \delta_{pp'}. \quad (10)$$

Here E_0 – is the field amplitude of an electromagnetic wave, e – is a polarization vector, $a = \sqrt{c\hbar / eH}$ – the function of the direction of a magnetic field with reference to crystallographic axes lie in the coefficients B_{jk} (Φ – azimuth and Θ – polar angles with the axis (100))

$$\begin{cases} B_{133} = \cos 2\Phi \cos 2\Theta - \frac{i}{2} \sin 2\Phi \cos \Theta (3 \cos^2 \Theta - 1); \\ B_{233} = -\frac{3i}{2} \sin 2\Phi \sin \Theta \sin 2\Theta; \\ e_B = e_- B_{133} + e_+ B_{233}; \\ e_{\pm} = \frac{(e_x \pm ie_y)}{\sqrt{2}}. \end{cases}$$

ODDNESS OF SCATTERING PROBABILITY FUNCTION

The paper analyzes the components arising thanks to the oddness of the scattering probability on the basis of impurities in pulse. It was found that in the superquantum limit, unlike the case of the absence of a magnetic field, these components do not result

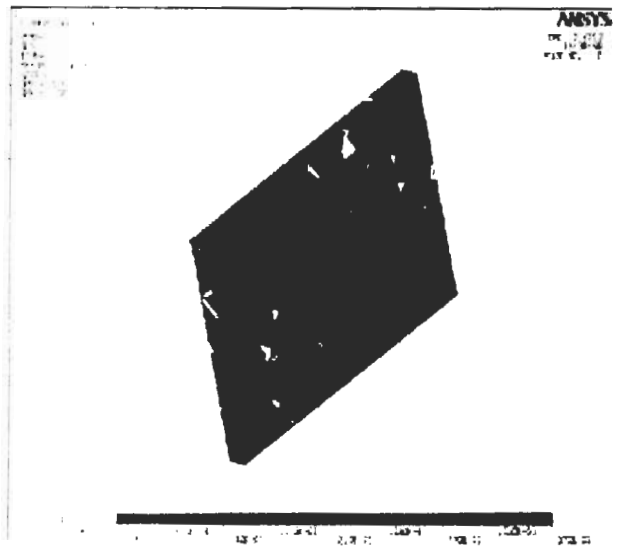


Fig. 1. Calculation of intensity of an electric field.

in a photovoltaic effect. Besides there is no oddness of generation function in the parabolic approximation for the spectrum of electrons. Taking into account the nonparabolic spectrum character we have calculated the space distribution of the current density (fig. 2).

$$j_z^{(1)} = -\frac{e^3 \delta_0 \tilde{q} \omega_B^2 E_0^2 m}{\pi a^4 |q| \epsilon_q \omega^2} \int dp_z f_{pz}^{(0)} + \frac{\partial}{\partial m} (\tau_{pz} + v_{pz}^-) \times p_z (a^2 p_z^2 - 1/2) P \delta_{\eta}(\Delta). \quad (11)$$

Here $P = \text{Re}(e_- e_+ B_{133})$, $\delta_{\eta}(\Delta) = (\eta/\pi)(\Delta^2 + \eta^2)$ – is the δ -function that is fuzzy in extension $\Delta = \omega - \omega_s$ – resonance component [6].

$$j_z^{(2)} + j_z^{(3)} = -\frac{4\pi\alpha_s e^3 n(\epsilon)}{\alpha^2 \omega^2} E_0^2 \times \left(\delta_{\eta}(\Delta) - \frac{\tilde{q}\omega_s}{\alpha_s |q|} \delta'_{\eta}(\Delta) \right) P'. \quad (12)$$

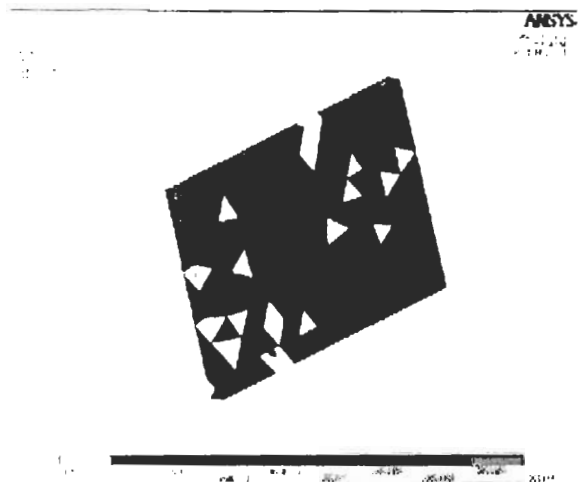


Fig. 2. Calculation of density of an electric current.

Besides the considered contribution to the current there may be components depending on the interaction of electrons and impurities, the spin of electrons changing.

CONCLUSION

The scientific novelty of the work consists in the model of photovoltaic and increasing effect showed on spin transitions in GaAs. The analysis of calculations showed that the distribution of electric current density does not depend on the angle between the vector of linear polarization and crystallographic directions. It was made a conclusion, that at the opposite directions of wave vector q light component photovoltaic effect does not depend on the sign of wave vector of the radiation. It was considered a symmetric combination of signals received at the opposite direction of light distribution. The practical significance of work consists in the obtained dependences of parameters of photovoltaic effect from magnetic field of circular polarizations. The change of the sign of the magnetic field does not influence

the value of this parameter received from an even contribution to the orientations $H \parallel [001]$. It's possible to get the parameter value of the electromotive force for an odd contribution.

REFERENCE

1. Bloh M.D., Magarill L.I. Teoriya fotogal'vanicheskogo 'effekta na svobodnyh nositelyah v magnitnom pole//FTT. – 1980. – Vol. 22, № 8. – S. 2279-2284.
2. Rashba 'E.I., Sheka V.I.//FTT. – 1961. – Vol. 3. – S. 1735-1743.
3. Chern Y.F., Dobrovolska M., et al. Interference of electric-dipole and magnetic-dipole interactions in conduction-electron-spin resonance in InSb// Phys. Rev. B. – 1985. – Vol. 32. – P. 890-902.
4. Sheka V.I., Hazan L.S. Zavisimost' intensivnosti spinovogo rezonansa 'elektrona ot impul'sa fotona //Pis'ma v Zh'ETF. – 1985. – Vol. 41. – S. 61-63.
5. Ivchenko E.L., Pikus G.E., Rasulov R.Ya.//FTP. – 1984. – Vol. 18. – S. 93.
6. Ivchenko E.L., Pikus Yu.B., Rasulov R.Ya.//FTT. – 1988. – Vol. 30. – S. 99.

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОГО СОСТОЯНИЯ В ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ КОНДЕНСАТАХ СИСТЕМЫ TiC-WC

О. А. Шовкопляс¹, О. В. Соболев²

¹*Сумский государственный университет*

Украина

²*Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”*

Украина

Поступила в редакцию 24.11.2013

Методом рентгеновской дифрактометрии, включающим рентгенотензиометрию (“ $a\text{-sin}^2\psi$ ”-метод), проанализировано фазово-структурное и напряженно-деформированное состояния ионно-плазменных покрытий квазибинарной системы TiC-WC в зависимости от соотношения TiC/WC составляющих и температуры осаждения. Выявлено расширение (по сравнению с равновесным) границ области существования кристаллического состояния с кубической решеткой структурного типа NaCl. Установлено, что TiC составляющая с сильной ковалентной связью между металлом и углеродом приводит к повышению величины остаточных напряжений сжатия в покрытии, которые при температуре осаждения 530 К и составе 25 мол.% WC – 75 мол.% TiC достигли – 7.7 ГПа. Определено, что в нанокристаллическом состоянии покрытий коэффициент Пуассона близок к 0.24, а коэффициент термического расширения – $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Ключевые слова: квазибинарная система, магнетронное распыление, покрытие, нанокристаллическое состояние, рентгеновская дифрактометрия

ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНОГО СТАНУ В ЙОННО-ПЛАЗМОВИХ КОНДЕНСАТАХ СИСТЕМИ TiC-WC

О. А. Шовкопляс, О. В. Соболев

Методом рентгенівської дифрактометрії, включно із рентгенотензиометрією (“ $a\text{-sin}^2\psi$ ”-метод), проаналізовано фазово-структурний й напружено-деформований стани йонно-плазмових покриттів квазібінарної системи TiC-WC у залежності від співвідношення TiC/WC складових і температури осадження. Виявлено розширення (в порівнянні з рівноважним) меж області існування кристалічного стану з кубічною решіткою структурного типу NaCl. Визначено, що TiC складова із міцним ковалентним зв'язком між металом та вуглецем приводить до збільшення величини залишкових напружень стиснення в покритті, що при температурі осадження 530 К і складі 25 мол.% WC – 75 мол.% TiC досягли – 7.7 ГПа. Встановлено, що в нанокристалічному стані покриттів коефіцієнт Пуассона складає близько 0.24, а коефіцієнт термічного розширення – $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Ключові слова: квазібінарна система, магнетронне розпилення, покриття, нанокристалічний стан, рентгенівська дифрактометрія.

REGULARITIES FORMATION OF STRESS-STRAIN STATE ION-PLASMA CONDENSATES OF TiC-WC SYSTEM

O. A. Shovkoplyas, O. V. Sobol'

By X-ray diffraction, including X-ray tensometry (“ $a\text{-sin}^2\psi$ ”-method) analyzed phase-structural and stress-strain state of the ion-plasma coatings quasi-binary system TiC-WC depending on the ratio of TiC/WC components and the deposition temperature. Extension installed (compared to the equilibrium) region of existence of the crystalline state with a cubic lattice structure type NaCl. Determined that the TiC component with a strong covalent bond between the metal and the carbon increases the magnitude of the residual compressive stresses in the coating which, when a deposition temperature 530 K and the composition of 25 mol.% WC – 75 mol.% TiC reached – 7.7 GPa. It was determined that the nanocrystalline coatings Poisson's ratio close to 0.24, and the coefficient of thermal expansion – $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.

Keywords: Quasi-binary system; Magnetron sputtering; Coating; Nanocrystalline state; X-ray diffraction.

ВВЕДЕНИЕ

Большой удельный объем границ с нарушением кристалличности и деформированным состоянием приграничных областей в наноструктурных материалах определяет структурную неравновесность и является основой их уникальных свойств.

Формируясь в большинстве случаев наноструктурными [1 – 5], покрытия, полученные ионно-плазменными методами, относятся к системам с сильно неравновесными структурными состояниями, для которых фазовые диаграммы существенно отличаются от равновесных. Изменения диаграмм состояния обуславливаются, прежде всего, увеличением взаимной растворимости элементов в наноструктурном состоянии, а значит, и существенным расширением границ области твердых растворов. При создании необходимых условий происходят процессы перехода такой системы из неравновесного метастабильного состояния в более равновесное. При этом необходимо отметить устойчивость в нанокристаллическом состоянии структуры с кристаллической решеткой типа NaCl. Эта устойчивость обусловлена возможностью удерживать такую систему упаковки, противодействуя напряжениям неравномерного сжатия, вызываемого прямыми обменными связями Me-Me [6] при образовании “пустых” октаэдров вокруг углеродных вакансий. Предельная концентрация углеродных вакансий, которую “выдерживает” упаковка, зависит от соотношения прочности связи Me-C и связи Me-Me (Me – переходной металл, C – углерод).

Отметим, что уменьшение статистического веса стабильных d^5 -электронных конфигураций при переходе от металлов VI-й к металлам IV-й группы приводит к значительному ослаблению взаимодействия Me-Me, что обуславливает большую стабильность структуры к описанному выше смещению атомов металла при появлении смежных углеродных вакансий. Сжатию пустых октаэдров препятствуют силы связи Me-C, стремящиеся удержать соседние атомы металла в своих положениях. Это неизбежно приводит к возникновению упругих напряжений, которые при достижении определенной величины вызывают нарушение упруго-механической устойчивости решетки.

Таким образом, объединение карбидов металлов IV-й (TiC) и VI-й (WC) групп в квазибинарную систему WC-TiC позволяет получить уникальное сочетание компонент с сильными Me-C (для TiC) и Me-Me (для WC) связями, что может быть положено в основу получения материалов с уникальным структурным состоянием и высокими функциональными, прежде всего механическими, свойствами.

Целью данной работы является анализ влияния состава на фазово-деформационное состояние ионно-плазменных покрытий квазибинарной системы TiC-WC.

МЕТОДИКА ПОЛУЧЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ

Покрытия получались ионным распылением мишени – катода. Для распыления использовалась планарная магнетронная схема.

Мишени для распыления изготавливались методом горячего прессования при температуре $T_{hp} \approx 1900$ К [7]. Мишени для случая квазибинарных систем были двухфазные и содержали фазы TiC с кубической решеткой структурного типа NaCl и WC фазу с простой гексагональной решеткой. В работе использовались мишени составов 85 мол.% WC – 15 мол.% TiC, 80 мол.% WC – 20 мол.% TiC, 70 мол.% WC – 30 мол.% TiC, 25 мол.% WC – 75 мол.% TiC, 10 мол.% WC – 90 мол.% TiC, а также состоящие только из TiC или WC.

Распыление осуществлялось в среде инертного газа Ar при давлении $0.2 \div 0.3$ Па. Подаваемое распыляющее напряжение $320 \div 400$ В обеспечивало плотность потока осаждаемых металлических атомов $j_{Me} \approx (2 \div 9) \cdot 10^{15}$ см⁻²·с⁻¹. Температура осаждения (T_s) менялась в интервале $350 \div 1200$ К путем контролируемого нагрева специально сконструированного столика для образцов. Толщина покрытий составляла $1.0 \div 1.4$ мкм. В качестве подложек использовались алюминиевая фольга, бериллий, пластины из никеля, меди и ситалла, полированный монокристаллический кремний.

Рентгендифракционные исследования образцов осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3 в излучении Cu-K $_{\alpha}$ при регистрации рассеяния в дискретном режиме съемки с ша-

гом сканирования, изменяющимся в интервале $\Delta(2\theta) = 0.01 \div 0.05$ град. в зависимости от полуширины и интенсивности дифракционных линий. Время экспозиции в точке составляло $20 \div 100$ с. Объемная доля фаз в пленке рассчитывалась по стандартной методике, учитывающей интегральную интенсивность и отражательную способность нескольких линий каждой из фаз. Анализ фазового состава покрытий проводился с использованием картотеки ASTM. Субструктурные характеристики определялись методом аппроксимации [8].

Определение остаточного макронапряженно-деформированного состояния в покрытиях с кубической (структурный тип NaCl) кристаллической решеткой осуществлялось методом рентгеновской тензометрии (“ $a\text{-}\sin^2\psi$ ”-метод) и его модификацией в случае сильной текстуры аксиального типа [9, 10]. Модифицированный “ $a\text{-}\sin^2\psi$ ”-метод основан на том, что измерение межплоскостных расстояний производится от различных плоскостей при определенных, кристалло-графически заданных углах наклона ψ образца [9, 10]. В качестве базисных для определения упругой макродеформации помимо плоскостей текстуры использовались отражения от плоскостей (420), (422) и (511) под соответствующими к плоскостям текстуры углами ψ [9, 10].

Процентное содержание элементов определялось методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА). В качестве первичного возбуждающего излучения использовалось излучение рентгеновской трубки прострельного типа с Ag анодом при возбуждающем напряжении 42 кВ.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Результаты рентендифракционных исследований показали, что для всего интервала составов при температуре осаждения ниже 1000 К характерно образование наноструктурного (размер кристаллитов от 3 до 150 нм) однофазного состояния с решеткой кристаллитов структурного типа NaCl. Это определяется тем, что характерному диапазону энергий осаждаемых из ионно-плазменного потока частиц – от единиц до десятков электрон-вольт [2], соответствует высокая эквивалент-

ная температура, что приводит к уменьшению локализации d -электронов за счет d - s -возбуждения [6]. При этом появляется возможность стабилизации октаэдрических валентных конфигураций углерода с образованием карбида со структурой типа NaCl, хотя и с довольно высокой концентрацией углеродных вакансий.

При относительно невысокой температуре осаждения (менее 700 К) характерным для всего исследуемого концентрационного интервала по металлической составляющей для WC-TiC системы, является формирование однофазного твердого раствора (Ti, W)C в нанокристаллическом структурном состоянии с малым размером кристаллитов (3 – 15 нм). При этом происходит формирование похожего структурного состояния на всех типах подложек, используемых в работе. На рис. 1 приведены типичные дифракционные спектры покрытий, осажденных на разные типы подложек.

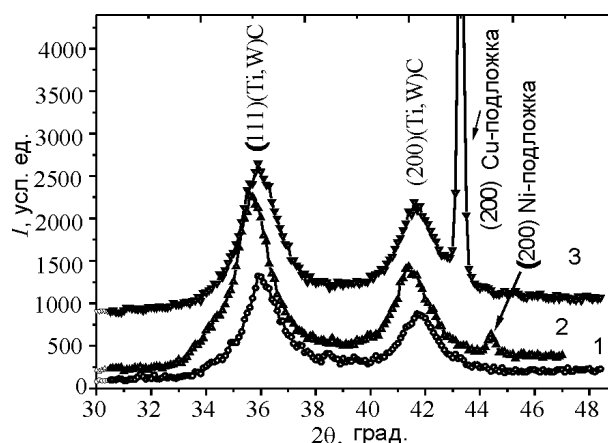


Рис. 1. Участки дифракционных спектров покрытий, полученных распылением мишени состава 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC. Температура осаждения 550 К; подложки: 1 – полированный монокристаллический кремний, 2 – никель, 3 – медь.

С увеличением температуры до 800 К сохраняется как тенденция формирования преимущественной ориентации роста в направлении падения пучка [111], так и сохранение однофазного состояния (рис. 2).

При более высокой температуре осаждения ($T_s \geq 700$ К) и малом содержании TiC составляющей (менее 40 мол.%), на гладких шлифованных подложках из никеля и полированных подложках из ситалла и кремния наблюдается формирование преимущественно ори-

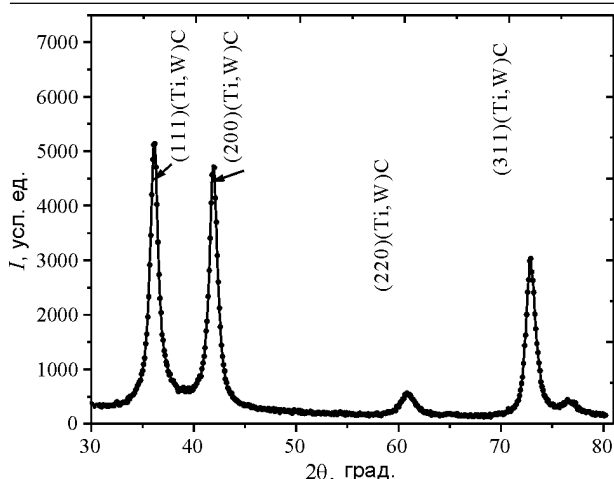


Рис. 2. Участки дифракционного спектра покрытия, полученного распылением мишени состава 20 мол.% TiC – 80 мол.% WC. Температура осаждения 840 К.

ентированных кристаллитов с осью [100], перпендикулярной плоскости роста. При температуре осаждения 800 ÷ 1000 К происходит резкое уменьшение полуширины дифракционных пиков при ψ -сканировании, что свидетельствует об уменьшении угловой разориентации кристаллитов относительно оси текстуры [100] (повышение степени совершенства текстуры). При этом в направлении падения пленкообразующих частиц повышается размер кристаллитов до 120 нм.

Как следует из приведенного выше обзора, с увеличением сложности системы, для которой рассматривается неравновесное нанокристаллическое состояние понимание конечного равновесного состояния приобретает все более необходимый характер. Поэтому при рассмотрении структурно-фазового состояния многокомпонентных систем, к которым относятся и квазибинарные, в нанокристаллическом состоянии ионно-плазменных конденсатов необходимым является построение тройной (из трех составляющих компонент квазибинарной системы – Ti, W и C) равновесной диаграммы. Особое значение это построение приобретает в случае формирования высокого уровня напряженно-деформированного состояния, т.к. такое состояние создает дополнительную, к концентрационной и структурной, еще и деформационную неравновесность [1, 5, 11].

На рис. 3 приведен концентрационный треугольник Ti-W-C с тремя составляющими бинарными системами. Видно, что для би-

нарной Ti-W составляющей при низких температурах формируется область твердых растворов на основе α -Ti или β -Ti с расслоением на составы β_1 и β_2 . Для бинарных Me-C диаграмм характерно образование карбидных фаз. Если для системы Ti-C такой фазой является δ -TiC с кубической решеткой структурного типа NaCl и сравнительно большой областью гомогенности по углероду, то для системы W-C в концентрационном интервале по углероду 0 – 50% обнаружено образование 3-й фаз: β -W₂C (в варианте более ранних обозначений [12]: на диаграммах обозначалась, как α -W₂C-фаза) с гексагональной кристаллической решеткой 3-х модификаций (β , β' , β''), γ -WC (с решеткой структурного типа NaCl, в варианте более ранних обозначений [12]: на диаграммах обозначалась, как β -WC-фаза) и δ -WC с гексагональной решеткой структурного типа WC и отношением периодов $c/a < 1$ (в варианте более ранних обозначений [12]: на диаграммах обозначалась как α -WC-фаза).

На рис. 3б приведена имеющаяся на сегодня равновесная диаграмма состояния для квазибинарного сечения TiC-WC [13]. Видно, что при температурах ниже 2800 К и содержании WC менее 45 мол.% устойчивым состоянием является однофазный твердый раствор (Ti,W)C, в котором атомы W замещают атомы Ti в решетке δ -TiC.

При большем содержании WC устойчивым состоянием является смесь двух фаз (Ti, W)C и δ -WC (с гексагональной кристаллической решеткой).

Таким образом, как свидетельствуют данные рентгеноструктурного анализа, приведенные выше, вместо характерного для высокого содержания WC составляющей двухфазного состояния (рис. 3б) наблюдается однофазное на основе кубической кристаллической решетки.

В нанокристаллических материалах с неравновесным фазовым состоянием особое значение для структурно-фазовой устойчивости и работоспособности приобретает макронапряженно-деформированное состояние [1, 2].

В работе для изучения макронапряженно-деформированного состояния использовался

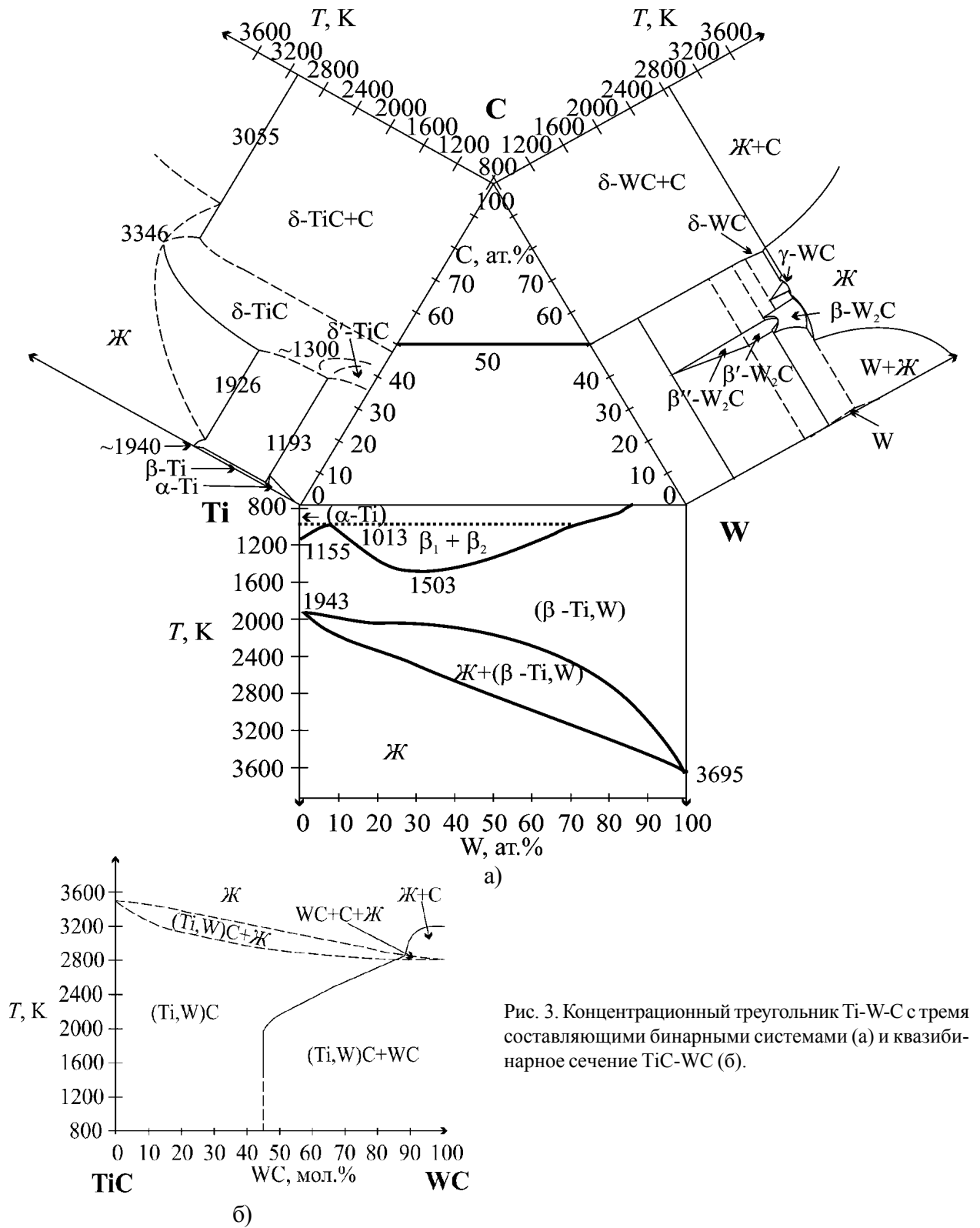


Рис. 3. Концентрационный треугольник Ti-W-C с тремя составляющими бинарными системами (а) и квазибинарное сечение TiC-WC (б).

Таблица 1
Макродеформация и макронапряжения в покрытиях разного состава системы WC-TiC, осажденных на полированную кремниевую подложку

T_s, K	WC		80 мол.% WC - 20 мол.% TiC		870 мол.% WC - 30 мол.% TiC		25 мол.% WC - 75 мол.% TiC		210 мол.% WC - 90 мол.% TiC	
	$\epsilon, \%$	$\sigma, ГПа$	$\epsilon, \%$	$\sigma, ГПа$	$\epsilon, \%$	$\sigma, ГПа$	$\epsilon, \%$	$\sigma, ГПа$	$\epsilon, \%$	$\sigma, ГПа$
530	-1,3	-3,22	-1,6	-4,1	-1,8	-4,7	-2,9	-7,7	-2,1	-5,4
850 ÷ 1050	-0,15	-0,45	-0,1	-0,34	-0,3	-0,87	-0,37	-1,1	-	-

метод многократных наклонных съемок ($\sin^2\psi$ -метод).

На рис. 4 показан типичный для покрытий, полученных при низкой температуре, вид “ a - $\sin^2\psi$ ”-графика. Уменьшение периода с увеличением угла ψ свидетельствует о развитии в покрытии напряжений сжатия, приводящих к уменьшению периода решетки в плоскости роста покрытия. Определенные из тангенсов углов наклона величины макродеформации для разных составов покрытий и температур осаждения обобщены в табл. 1.

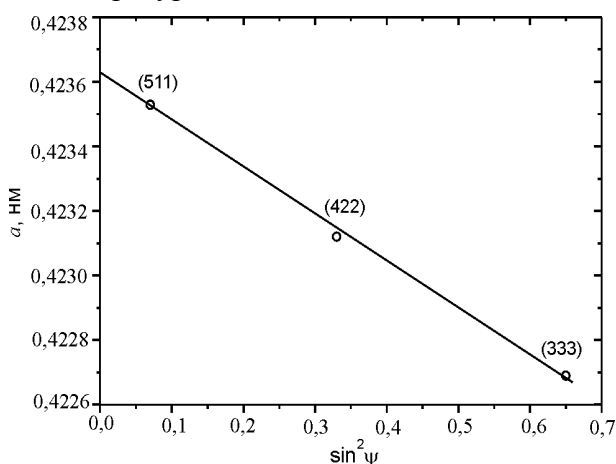


Рис. 4. “ a - $\sin^2\psi$ ”-график 80 мол.% WC – 20 мол.% TiC. Температура 530 К.

Видно, что при низкой температуре осаждения покрытия находятся под действием сжимающих напряжений (обозначаются знаком “-”), что сопровождается развитием деформации сжатия кристаллической решетки.

Полученное по пересечению “ a - $\sin^2\psi$ ”-графиков для покрытий, осажденных на разные подложки (бериллий, кремний, никель), значение $\sin^2\psi_0 = 0.39$ для кубической решетки из соотношения $\sin^2\psi_0 = 2\nu/(1 + \nu)$ определяет величину коэффициента Пуассона (Ti, W)С твердого раствора в конденсированном состоянии $\nu \approx 0.24$. Поэтому для расчета из экспериментальной макродеформации напряженного состояния использовались упругие характеристики: определенный из данных рентгензаметрических исследований коэффициент Пуассона $\nu \approx 0.24$ и модуль упругости $E \approx 400$ ГПа, определенный из данных по наноиндентированию.

Как видно из табл. 1, величина напряженно-деформированного состояния покрытий, осажденных при 530 К значительно превы-

шает соответствующие значения при более высокой температуре осаждения 850 ÷ 1050 К. Такая разница в уровне напряжений при низкой и высокой температурах осаждения объясняется частичной релаксацией сжимающих напряжений при высокой температуре осаждения покрытий из-за разницы коэффициентов термического расширения покрытия α_c и подложки α_s [5].

Зная значение α_s , можно оценить величину α_c для разных составов квазибинарной системы из соотношения [8]:

$$\sigma_{\text{терм}} = \frac{E}{1 - \nu} (\alpha_c - \alpha_s) \Delta T.$$

Проведенная оценка величины КТР покрытия дает величину около $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$, что близко к соответствующей величине для металлов IV-й группы, к которым относится Ti.

Отметим, что получаемый в этом случае разброс значений определяется не только различием по составу, но и разным размером кристаллитов.

Влияние TiC составляющей на макродеформированное состояние покрытия, как следует из полученных данных (табл. 1), проявляется в увеличении значения упругой остаточной макродеформации выдерживаемой покрытием при повышении содержания TiC. Как при низкой температуре нанесения покрытия 530 К, так и при высокой 1070 К, максимальная упругая макродеформация выдерживаемая покрытием соответствует составу 75 мол.% TiC-25 мол.% WC и при осаждении на хрупкую кремниевую подложку составляет -7.7 ГПа и -1.1 ГПа соответственно.

Следует отметить, что определенный для сечения $\sin^2\psi_0 = 0.39$ период решетки в ненапряженном сечении для систем одного состава оставался практически неизменным при температурах конденсации в интервале 530 ÷ 1070 К. Так для состава 75 мол.%TiC-25 мол.%WC он составил 0.43320 нм при температуре осаждения 530 К и изменялся только в 5-м знаке до 0.43317 нм при температуре подложки при осаждении - 1070 К, что свидетельствует о достаточно высокой устойчивости конденсатов к потере углерода, которая должна была сказаться на резком уменьшении периода решетки (на рис. 5 на базе данных [6] приведены результаты

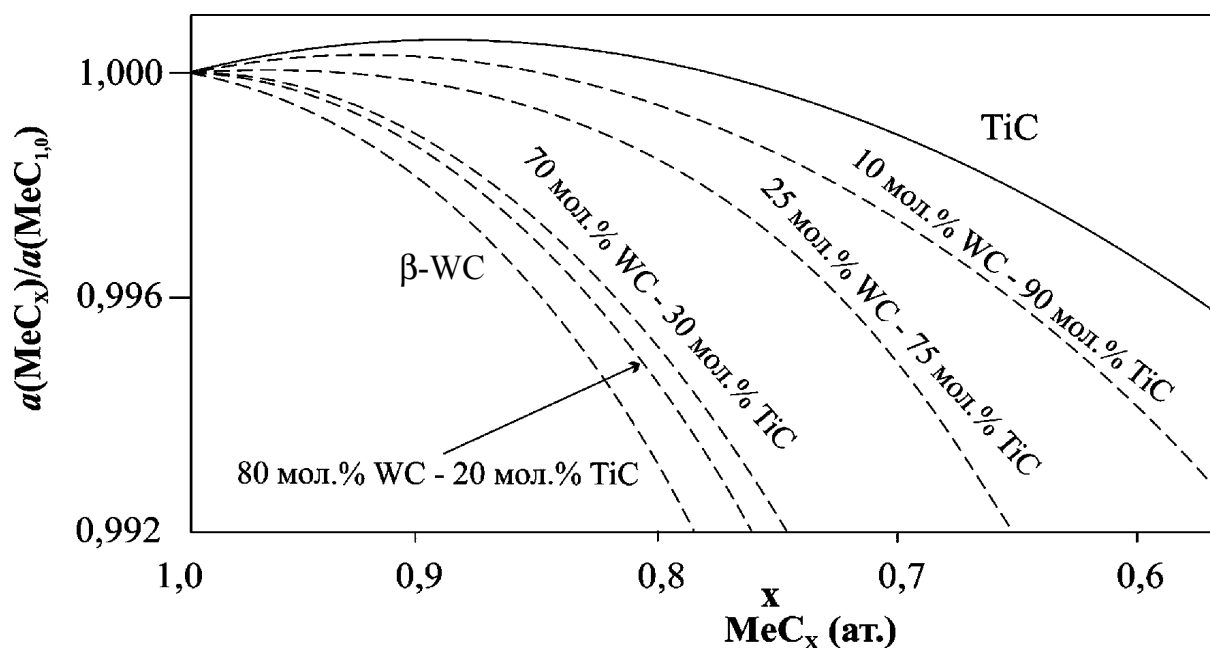


Рис. 5. Относительное изменение периода решетки $a(\text{MeC}_x)/a(\text{MeC}_{1,0})$ от содержания углерода (X) для карбидов различного состава MeC_x .

расчета по правилу аддитивности изменения периода решетки $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ твердого раствора для составов использованных в данной работе).

ВЫВОДЫ

1. Установлено значительное увеличение концентрационной области существования в конденсированном состоянии $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ твердого раствора с кубической кристаллической решеткой структурного типа NaCl .
2. Размер кристаллитов в полученных конденсатах $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ твердого раствора находится в нанометровом диапазоне.
3. При формировании покрытий в условиях относительно невысокой температуры осаждения 570 К, в них развиваются сжимающие напряжения, величиной до -7.7 ГПа. Влияние TiC составляющей на макродеформированное состояние покрытия проявляется в увеличении значения упругой остаточной макродеформации, выдерживаемой покрытием.
4. Различие в напряженно-деформированном состоянии покрытий при температурах 550 К и $850 \div 1050$ К определяется вкладом термических напряжений из-за разности коэффициентов термического расширения покрытия и подложки. Проведенная оценка величины КТР $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ покрытия дает среднее значение $2 \cdot 10^{-5} \text{ K}^{-1}$.
5. Определенная из данных рентгеновской тензометрии величина коэффициента Пуассона ионно-плазменных наноструктурных покрытий $(\text{Ti}, \text{W})\text{C}$ твердого раствора составила $\nu \approx 0.24$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Наноструктурные покрытия/Под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. – М.: Техносфера, 2011. – 792 с.
2. Берлин Е.В., Сейдман Л.А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. – М.: Техносфера, 2010. – 528 с.
3. Sobol' O.V., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Effect of the Preparation Conditions on the Phase Composition, Structure, and Mechanical Characteristics of Vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N Coatings// Physics of Metals and Metallography. – 2011. – Vol. 112 (2). – P. 188-195.
4. Sobol' O.V., Andreev A.A., Grigoriev S.N., Gorbun' V.F., Volosova M.A., Aleshin S.V., Stolbovoi V.A. Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings//Metal Science and Heat Treatment. – 2012. –Vol. 54 (3-4). – P. 195-205.
5. Азаренков Н.А., Соболев О.В., Погребняк А.Д., Литовченко С.В., Иванов О.Н. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. – Сумы: Сумской гос. универ., 2012. – 683 с.

6. Самсонов Г.В., Упадхая Г.Ш. Нешпор В.С. Физическое материаловедение карбидов. – К.: Наукова думка, 1974. – 455 с.
7. Михайлов И.Ф., Григор'ев О.М., Гогоці Ю.Г., Пугачов А., Соболев О., Колупаева З. Розробка фізичних основ створення керамічних композитів із високою контактною міцністю (Фундаментальні орієнтири науки (ФОН))//Хімія та наукові основи перспективних технологій. – К.: Академперіодика. – 2005. – С. 327-343.
8. Палатник Л.С., Фукс М.Я., Косевич В.М. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
9. Genzel C., Reinmers W. A Study of X-ray Residual-Stress Gradient Analysis in Thin-Layers with Strong Filer Texture//Phys. Stat. Solidi: A Appl. Res.–1998. – Vol. 166 (2). – P. 751-762.
10. Gargaud P., Labat S., Thomas O. Limits of validity of the crystallite group method in stress determination of thin film structures//Thin Solid Films. – 1998. – Vol. 319. – P. 9-15.
11. Detor A.J., Hodge A.M., Chason E., Wanga Y., Xu H., Conyers M., Nikroo A., Hamz A. Stress and microstructure evolution in thick sputtered ыlms//Acta Materialia. – 2009. – Vol. 57. – P. 2055-2065.
12. Самсонов Г.В., Витрянюк В.К., Чаплыгин Ф. Карбиды вольфрама.– К.: Наукова думка, 1974. – 176 с.
13. Mas-Guindala M., Contrerasa L., Turrillasb X., Vaughanc G.B.M., Kvick A., Rodrręuez M.A. Self-propagating high-temperature synthesis of TiC-WC composite materials//J. of Alloys and Compounds.– 2006.– Vol. 419. – P. 227-233.
4. Sobol' O.V, Andreev A.A., Grigoriev S.N., Gorbani V.F, Volosova M.A., Aleshin S.V., Stolbovoi V.A. Effect of high-voltage pulses on the structure and properties of titanium nitride vacuum-arc coatings//Metal Science and Heat Treatment. – 2012. –Vol. 54 (3-4). – P. 195-205.
5. Azarenkov N.A., Sobol' O.V., Pogrebnyak A.D., Litovchenko S.V., Ivanov O.N. Materialovedenie neravnovesnogo sostoyaniya modifitsirovannoj poverhnosti. – Sumy: Sumskoj gos. univer., 2012. – 683 s.
6. Samsonov G.V., Upadhaya G.Sh. Neshpor V.S. Fizicheskoe materialovedenie karbidov. – K.: Naukova dumka, 1974. – 455 s.
7. Mihajlov I.F., Grigor'ev O.M., Gogoci Yu.G., Pugachov A.T., Sobol' O.V., Kolupaeva Z.I. Rozrobka fizichnih osnov stvorenniya keramichnih kompozitiv iz visokoyu kontaktnoyu micnistyu (Fundamental'ni orientiri nauki (FON))//Himiya ta naukovi osnovi perspektivnih tehnologij. – K.: Akademperiodika. – 2005. – S. 327-343
8. Palatnik L.C., Fuks M.Ya., Kosevich V.M. Mehanizm obrazovaniya i substruktura kondensirovaniyh plenok. – M.: Nauka, 1972. – 320 s.
9. Genzel C., Reinmers W. A Study of X-ray Residual-Stress Gradient Analysis in Thin-Layers with Strong Filer Texture//Phys. Stat. Solidi: A Applied Research. – 1998. – Vol. 166 (2). – P. 751-762.
10. Gargaud P., Labat S., Thomas O. Limits of validity of the crystallite group method in stress determination of thin film structures//Thin Solid Films. – 1998. – Vol. 319. – P. 9-15.
11. Detor A.J., Hodge A.M., Chason E., Wanga Y., Xu H., Conyers M., Nikroo A., Hamz A. Stress and microstructure evolution in thick sputtered ыlms//Acta Materialia. – 2009. – Vol. 57. – P. 2055-2065.
12. Samsonov G.V., Vitryanyuk V.K., Chaplygin F.I. Karbidy vol'frama. – K.: Naukova dumka, 1974. – 176 s.
13. Mas-Guindala M.J., Contrerasa L., Turrillasb X., Vaughanc G.B.M., Kvick A., Rodrręuez M.A. Self-propagating high-temperature synthesis of TiC-WC composite materials//J. of Alloys and Compounds. – 2006. – Vol. 419. – P. 227-233.

LITERATURA

1. Nanostrukturnye pokrytiya/Pod red. A. Kavalejro i D. de Hossona.– М.: Tehnosfera, 2011.– 792s.
2. Berlin E.V., Sejdman L.A. Ionno-plazmennye processy v tonkoplenochnoj tehnologii. – М.: Tehnosfera, 2010. – 528 s.
3. Sobol' O.V., Pogrebnyak A.D., Beresnev V.M. Effect of the Preparation Conditions on the Phase Composition, Structure, and Mechanical Characteristics of Vacuum-Arc Zr-Ti-Si-N Coatings//Physics of Metals and Metallography. – 2011. – Vol. 112 (2). – P. 188-195.

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., Hileret 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 нанoeлектроніка;
- 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 нанoeлектроника;
- 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, № 4, 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 28.10.2013 р. Формат 60×84/8. Папір офсетний. Друк ризографічний.
Ум. друк. арк. 10.5. 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

В 82 (12) номере за 2013 год журнала «Успехи химии», издаваемого Институтом органической химии имени Н.Д. Зелинского Российской академии наук опубликована обзорная статья «Эффект памяти формы и сверхэластичность сплавов никелида титана, имплантированных высокими дозами ионов» украинских ученых А.Д. Погребняка и С.Н. Братушки (Сумской государственной университет), В.М. Береснева (Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина) в сотрудничестве с польским ученым N. Levintant-Zayonts (Институт фундаментальных технологических исследований Польской академии наук).

В работе проанализировано современное состояние исследований по нонной имплантации сплавов NiTi, обладающих эффектом памяти формы и сверхэластичностью. Показана возможность успешного использования эффекта памяти формы в различных отраслях производства. Описаны принципы и техника нонной имплантации, а также особенности ее применения в инженерии поверхности как метода модификации поверхностного слоя. Обсуждены наиболее важные свойства сплавов с эффектом памяти формы и проблемы использования нонной имплантации для улучшения таких характеристик их поверхностей, как коррозионная стойкость, коэффициент трения, стойкость к износу и др.