



**Журнал фізики
та інженерії
поверхні**

**Журнал фізики
и инженерии
поверхности**

Том 2, № 2-3

Vol. 2, No. 2-3

**Journal of
Surface Physics
and Engineering**

**55 років фізико-технічному факультету
Харківського національного
університету імені В.Н. Каразіна**



2017

ISSN 2519-2493(Online)

ISSN 2519-2485(Print)

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

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

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

Журнал фізики та інженерії поверхні

Журнал фізики и инженерии поверхности

ЗАСНОВАНИЙ У 2016 РОЦІ

ВИДАЄТЬСЯ 4 РАЗИ НА РІК

Journal of Surface Physics and Engineering

Том 2, № 2–3, квітень – вересень 2017

ХАРКІВ

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

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

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

Редакційна колегія

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

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

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

Редакционная коллегия

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

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

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

Editorial Board

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

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

Затверджено до друку рішенням

Вченої ради Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, (протокол № 9 від 27 жовтня 2017 р.)

Вченої ради Наукового фізико-технологічного центру, (протокол № 7 від 25 жовтня 2017 р.)

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.

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

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

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

Копилиць І. А., Кондратенко В. В. Особливості формування і вплив нагріву на структуру багатошарових композицій Sb/B ₄ C з кристалічними шарами сурми.....	74
Столбовой В. А. Влияние толщины слоев многослойного покрытия TiN/MoN и глубины азотирования на структурные и механические характеристики стали 12X18H10T.....	80
Турбін П. В. Вплив прискорюючої дії напруги імпульсного ВЧ генератора на властивості нанокompозитних нітридних покриттів.....	86
Джабуа З., Туркадзе Н., Гизинеишвили А. Оптические и механические свойства плёнок TbSb.....	99
Гончаров А. А., Юнда А. Н., Зыков А. В., Фареник В. И., Шелест И. В., Буралич В. В. Анализ условий синтеза сверхтвердых пленок диборида тантала в магнетронных распылительных системах.....	105
Гранкін Д. В., Бажин А. І., Гранкін В. П. Генерація високоенергетичних електронів у металі під впливом теплових атомів водню і дейтерію із плазми.....	115
Азаренков М. О., Дудін С. В., Зиков О. В., Фареник В. І., Яковін С. Д. Іонно-плазмові системи з комбінованими електричними і магнітними полями для мікро- і нанотехнологій.....	119
Удовицкий В. Г., Слипченко Н. И., Кропотов А. Ю., Чичков Б. Н. Физические, химические и плазмо-химические методы функционализации и диспергирования углеродных нанотрубок для их применения в электронике.....	143
Казачкова Н. О. Найкращі вчителі Європи зустрілися на освітньому фестивалі в Угорщині.....	164
Сосипатров М. В. Первые.....	168
Фареник В. И. Плазменный феномен физтеха.....	183
<i>Правила оформлення статей.....</i>	189
<i>Правила оформления статей.....</i>	190
<i>Information for authors.....</i>	191

УДК 539.216.2: 536.42

PACS numbers: 68.65.Ac, 64.70.Nd, 61.05.Cm, 68.60.Dv, 07.85.Fv, 61.46.-w, 81.40.Ef

ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ І ВПЛИВ НАГРІВУ НА СТРУКТУРУ БАГАТОШАРОВИХ КОМПОЗИЦІЙ Sb/B₄C З КРИСТАЛІЧНИМИ ШАРАМИ СУРМИ

І. А. Копилець, В. В. Кондратенко

*Національний технічний університет «Харківський політехнічний інститут»,
Харків, Україна*

Надійшла до редакції 07.06.2017

Описані особливості змін в структурі багатошарової композиції Sb/B₄C з кристалічним шаром Sb при нагріванні до 450 °С. Композиція Sb/B₄C виготовлена методом магнетронного розпилення і мала товщину шарів 7 нм (Sb) і 8,5 нм (B₄C). Дослідження проводилося за допомогою рентгенівської дифрактометрії на малих і великих кутах. Дані моделювання малокутових дифрактограм вказують на наявність перемішаних зон на межах чистих сурм'яних і B₄C шарів. Ці перемішані зони, з неоднорідним складом по товщині, при нагріванні розшаровуються та істотно зменшуються. Аморфний стан шарів B₄C і початкова текстура шарів Sb зберігаються в ході відпалів. Багатошарові періодичні композиції Sb/B₄C з періодом 15,6 нм і кристалічними шарами сурми демонструють досконалу шарувату будову до температури 350 °С.

Ключові слова: багатошарова композиція, наночасти, сурма, карбід бору, рентгенівська дифракція.

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ И ВЛИЯНИЕ НАГРЕВА НА СТРУКТУРУ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ Sb/B₄C С КРИСТАЛЛИЧЕСКИМИ СЛОЯМИ СУРЬМЫ

И. А. Копылец, В. В. Кондратенко

Описаны особенности изменений в структуре многослойной композиции Sb/B₄C с кристаллическими слоями Sb при нагревании до 450 °С. Композиция Sb/B₄C изготовлена методом магнетронного распыления и имела толщины слоев 7 нм (Sb) и 8,5 нм (B₄C). Исследование проводилось с помощью рентгеновской дифрактометрии на малых и больших углах. Данные моделирования малоугловых дифрактограмм указывают на наличие перемешанных зон на границах чистых сурьмяных и B₄C слоев. Эти перемешанные зоны, с неоднородным составом по толщине, при нагревании расслаиваются и существенно уменьшаются. Аморфное состояние слоев B₄C и начальная текстура слоев Sb сохраняются в ходе отжига. Многослойные периодические композиции Sb/B₄C с периодом 15,6 нм и кристаллическими слоями сурьмы демонстрируют совершенное слоистое строение до температуры 350 °С.

Ключевые слова: многослойная композиция, нанослои, сурьма, карбид бора, рентгеновская дифракция.

FEATURES OF FORMATION AND EFFECT OF HEATING ON THE STRUCTURE OF Sb/B₄C MULTILAYER COMPOSITION WITH THE CRYSTALLINE ANTIMONY LAYERS

I. A. Kopylets, V. V. Kondratenko

Details of structure changes in the Sb/B₄C multilayer composition with crystalline Sb layers under heating up to 450 °С are described. The Sb/B₄C composition was made by magnetron sputtering and had layers' thicknesses of 7 nm (Sb) and 8,5 nm (B₄C). The research was conducted using X-ray diffractometry at small and large angles. Computer modeling of the small-angle diffractograms indicates the presence of mixed zones at borders between the layers of pure antimony and B₄C. These mixed zones, with an inhomogeneous composition in thickness, delaminated and diminished substantially under heating. Amorphous state of the B₄C layers and the initial crystalline texture of the Sb layers saved during annealing. The Sb/B₄C multilayer periodic composition with a period of 15.6 nm, and with the layers of crystalline antimony, demonstrates the perfect stratified structure up to a temperature of 350 °С.

Keywords: multilayer composition, nanoscale layers, antimony, boron carbide, X-ray diffraction.

1. ВСТУП

Випробування показали, що багатошарові періодичні композиції (БПК) $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ мають одну з найкращих відбивну здатність в діапазоні довжин хвиль 6,7–10 нм [1, 2]. Це говорить про перспективність таких багатошарових покриттів для створення рентгено-оптичних елементів в цьому діапазоні.

Нанотовщинні багатошарові композиції $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ є новими і малодослідженими. Питання про їхню термічну стійкість важливе для багатьох застосувань, де є інтенсивні потоки випромінювання, таких як синхротрони, плазмові джерела та інші.

В попередніх роботах [1, 3] було встановлено, що у БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ у залежності від товщини шарів сурма може бути в аморфному, або в кристалічному стані. У таких композиціях шари сурми знаходяться в кристалічному стані, якщо їхня товщина більша 5 нм. В різних структурних станах сурма має різну густину. Густина аморфної сурми — 5,3 г/см³, а таблична густина кристалічної сурми — 6,7 г/см³. Величина густини сильно впливає на відбивну здатність БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ на робочих довжинах хвиль [1].

В роботі [4] було проведено дослідження термічної стійкості і структурних змін в короткоперіодних БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ (з періодом 4,4 нм) і аморфними шарами сурми. В таких БПК вже при відпалі 200 °C розвивається шорсткість і зменшується відбивна здатність. А після 290 °C період різко зменшується (на 13,9 %) і знижується в 100 разів інтенсивність піків малокутової рентгенівської дифракції, пов'язаних з періодичністю шарів у покритті. При відпалі 290 °C в багатошаровій композиції $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ відбувається кристалізація шарів сурми, яка й супроводжується об'ємними змінами цих шарів через значну відмінність густини аморфної та кристалічної сурми. Це призводить до пошкодження і вигинання шарів покриття, розвитку міжшарової шорсткості та до утворення сурм'яних глобул.

Тобто причиною втрати експлуатаційних характеристик багатошарових дзеркал $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з тонкими шарами була кристалізація аморфних шарів сурми та процеси пошкодження шаруватої будови, що її

супроводжували. Очевидно, слід очікувати більшої термічної стійкості БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$, якщо шари сурми будуть кристалічними вже у вихідному стані.

Задачею даної роботи було вивчити особливості змін в структурі багатошарових композицій $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з кристалічними шарами Sb при термічній дії.

2. МЕТОДИКА

Виготовлення БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ відбувалося методом прямогочного магнетронного розпилення. Два магнетрони джерела розпиляли Sb і V_4C в середовищі аргону за тиску $2 \cdot 10^{-3}$ мм рт. ст. Скляна підкладка кріпилася на висоті 3 см над магнетронами на карусель, яка переміщувалася над магнетронами з контрольованою швидкістю.

Відпал робився у вакуумній камері за тиску $1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст. Зразок витримувался при кожній потрібній температурі 60 хв, після чого його охолоджували і виймали з камери для дослідження.

Рентгеноструктурні дослідження виконувалися на дифрактометрі ДРОН-3М у випромінюванні мідного анода за геометрії θ – 2θ . Зйомки на великих кутах здійснювалися з графітовим монохроматором перед лічильником. У зйомках на малих кутах використовувався кремнієвий монохроматор на первинному пучку, який виділяв $\text{Cu-K}\alpha_1$ випромінювання з довжиною хвилі $\lambda = 0,154059$ нм. Для послаблення інтенсивних піків застосовували ослаблювач з алюмінієвої фольги.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для проведення дослідження методом магнетронного розпилення був зроблений зразок багатошарової композиції $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з періодом (сумою товщин шарів Sb і V_4C) 15,6 нм і кількістю періодів 10. В ньому шари сурми у кристалічному структурному стані. Підтвердженням цьому є дані рентгенівської дифрактометрії на великих кутах (рис. 1). На рис. 1 для порівняння наведено також дифрактограми БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з періодом 4,4 нм (з тонкими аморфними шарами сурми). У досліджуваному зразку на відміну від покриття $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з меншим періодом добре видно дифракційні піки. Ці піки відповідають

площинам (003) і (006) кристалічної решітки сурми. Відсутність інших дифракційних максимумів говорить про те, що кристалічна структура шарів сурми має виражену текстуру з площинами (003), паралельними поверхні покриття.

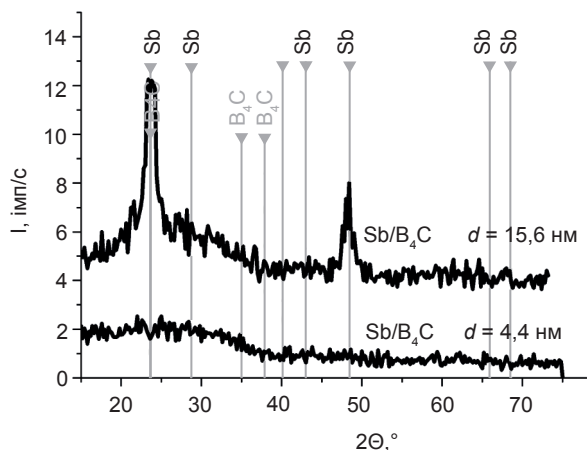


Рис. 1. Рентгенівські дифрактограми БПК Sb/B_4C з періодами 15,6 нм та 4,4 нм, зняті в $Cu-K\alpha$ випромінюванні. На рисунку також нанесені мітки кутів, на яких за табличними даними ICDD Powder Diffraction File повинні знаходитись піки кристалічних Sb і B_4C

Період БПК Sb/B_4C визначався за кутовим положенням піків на малокутовій рентгенівській дифрактограмі в геометрії $\Theta-2\Theta$ (рис. 2). Значна кількість дифракційних піків від шаруватої структури і те, що піки вузькі та мають симетричну форму, говорить, що композиція має високу періодичність шарів і придатна до використання у рентгенівській оптиці.

Була проведена серія годинних відпалів даної багатошарової періодичної композиції

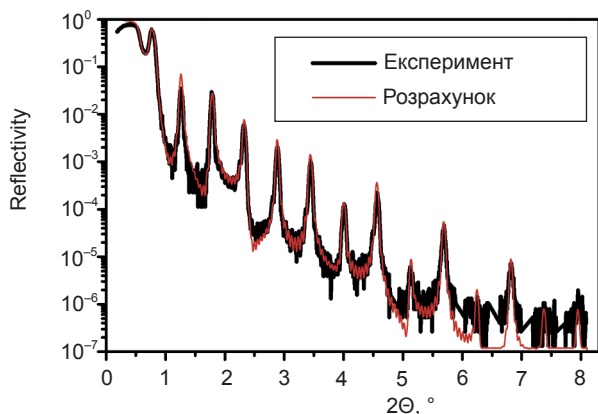


Рис. 2. Експериментальна і розрахункова малокутові рентгенівські дифрактограми БПК Sb/B_4C з періодом 15,6 нм і з кристалічними шарами Sb в $Cu-K\alpha_1$ випромінюванні

Sb/B_4C при температурах у діапазоні 100–450 °C з кроком 50 °C. Після кожного відпалу знімалась рентгенівська дифрактограма на малих і великих кутах.

На рис. 3 наведена частина цих малокутових рентгенівських дифрактограм зразка Sb/B_4C .

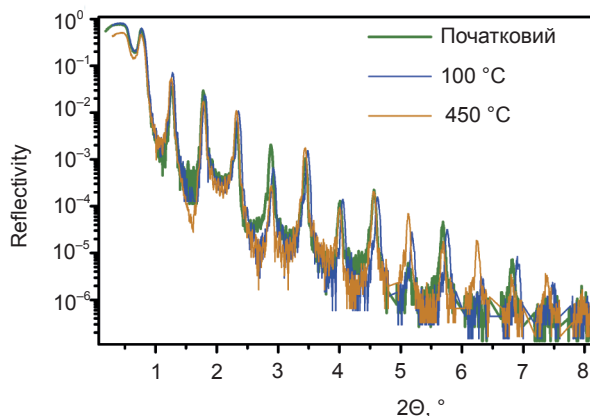


Рис. 3. Малокутові рентгенівські дифрактограми в $Cu-K\alpha_1$ випромінюванні ($\lambda = 0,154059$ нм) в геометрії $\theta-2\theta$ зразка багатошарової періодичної композиції Sb/B_4C (період 15,6 нм) у початковому стані і після відпалу при 100 та 450 °C

Як видно з рис. 3, на малокутових дифрактограмах відбувалися значні зміни співвідношення висот дифракційних піків різних порядків. Так після першого відпалу при 100 °C зменшилась висота п'ятого порядку, а висота другого і дев'ятого — зросла, при подальших відпалах зростала висота одинадцятого і тринадцятого піків і т. д. Цей перерозподіл інтенсивності гармонік свідчить, що під час відпалів змінювалось співвідношення товщин шарів, які складають кожен період [5].

На рис. 4 показано, як з температурою відпалу змінювався період БПК Sb/B_4C , визначений за положенням дифракційних піків на малокутових рентгенівських дифрактограмах.

Відпал при 100 °C призвів до зменшення періоду БПК на 0,2 нм, а при подальших відпалах величина періоду поступово повернулася до приблизно початкового значення.

Числову інформацію про деталі будови БПК дає комп'ютерне моделювання малокутових рентгенівських дифрактограм. Таке моделювання для БПК Sb/B_4C було зроблено за допомогою програми XRayCalc [6]. У цій програмі міняючи

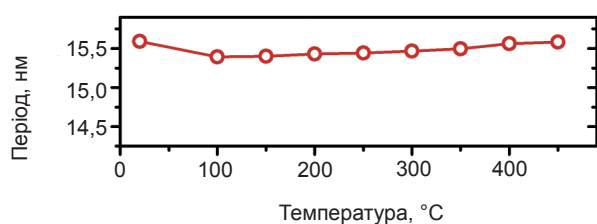


Рис. 4. Залежність величини періоду багат шарової періодичної композиції $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ від температури відпалу

параметри моделювання (товщину шарів, щільність, шорсткість), досягаємо, щоб розрахункова дифрактограма збіглася з експериментальною. На рис. 2 наведені експериментальна і розрахункова дифрактограми після закінчення підгонки для зразка БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ у початковому стані. Добрий збіг теоретичної і експериментальної дифрактограм свідчить про близькість параметрів моделювання до реальних. За даними моделювання у досліджуваній БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ до відпалу наявні шари сурми товщиною 5,22 нм і шари V_4C товщиною 8,59 нм з густинами, близькими до табличних для кристалічної сурми ($6,7 \text{ г/см}^3$) і V_4C ($2,5 \text{ г/см}^3$) відповідно. Шорсткість меж цих шарів становить 0,4 нм. Важливою деталлю будови цієї БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ у початковому стані, виявленою моделюванням, є наявність значних (товщиною 1,8 нм) перемішаних зон на межах, де V_4C осаджувався на сурму (межі V_4C -на-Sb). Ці перемішані зони мають досить велику густину $5,1 \text{ г/см}^3$ і мають розміту межу з шарами чистої сурми (моделюються шорсткістю 1,4 нм).

Моделювання малокутових дифрактограм відпаленої БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ показало, що після першого відпалу (при $100 \text{ }^\circ\text{C}$) товщина перемішаних зон значно зменшилася до 0,95 нм, а товщини шарів чистих Sb і V_4C збільшилися до 5,82 нм і 8,64 нм відповідно. При відпалах з вищими температурами перемішані зони далі плавно стоншувалися, майже повністю зникаючи після відпалу при $450 \text{ }^\circ\text{C}$, а товщини шарів V_4C і Sb зростали до 9,07 нм і 6,52 нм. Саме цей процес поступового дифузійного розшарування перемішаної зони і збільшення товщини шарів чистих компонентів у кожному періоді БПК відповідальний за зміну співвідношення висот піків, яка спостерігалась на малокутових рентгенівських дифрактограмах у ході відпалів.

Виникнення перемішаних зон на межах V_4C -на-Sb у ході виготовлення БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ пов'язано з летючістю сурми — вона легко сублимує і має високий коефіцієнт розпилення. Так для досягнення зіставної швидкості розпилення при магнетронному методі на мішень сурми треба подавати іонний струм у 5 разів менший ніж на мішені Cr, Ni, Mo, Cu. Вважаємо, що при виготовленні БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ при осадженні V_4C на шар Sb спочатку відбувається перерозпилення сурми і відбувається осадження суміші атомів Sb, V і C. У міру збільшення товщини перемішаного шару концентрація сурми у ньому зменшується, і на певній стадії починає рости вже шар чистої V_4C .

Сурма не утворює сполук і не розчиняється ні в V, ні в C [7, 8]. Тому є логічним розшарування і зникнення перемішаних шарів при підвищених температурах, коли атоми компонентів стають достатньо дифузійно-рухливими. У наслідок особливостей свого формування, очевидно, перемішані зони неоднорідні за складом по глибині. Після першого відпалу (при $100 \text{ }^\circ\text{C}$) розшарувалась частина перемішаної зони, збагачена сурмою, судячи з більшого нарощення товщини шарів чистої сурми. Тобто при різних температурах відпалу відбувалось розшарування перемішаних шарів різного хімічного складу і різної густини. Цим можна пояснити складну залежність періоду досліджуваної БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ від температури (рис. 4) — його зменшення і зростання на різних ділянках графіка.

При $450 \text{ }^\circ\text{C}$ руйнування багат шарової композиції $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ не відбулося (піки на малокутових рентгенівських дифрактограмах залишаються високими). Подальші відпали були припинені із-за нетерmostійкості скла, яке використовувалося в якості підкладки.

На рис. 5 наведені дані рентгенівської дифрактометрії на великих кутах.

У зразку БПК $\text{Sb}/\text{V}_4\text{C}$ з періодом 15,6 нм вже у початковому стані спостерігаються піки від кристалічної сурми на $2\theta = 23,7^\circ$ від кристалічних площин (003) і на $2\theta = 48,3^\circ$ від площин (006). Після відпалу до $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ці піки стали дещо вищими і при подальших відпалах змінювались мало. Початкова текстура шарів сурми (003) також зберігається у ході відпалів.

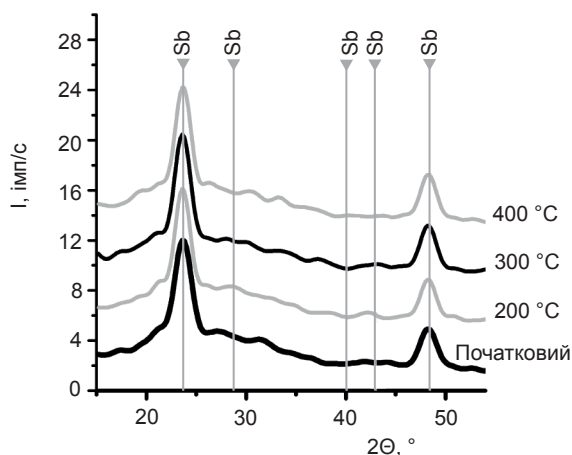


Рис. 5. Рентгенівські дифрактограми в $\text{Cu-K}\alpha$ випромінюванні на великих кутах для БПК $\text{Sb/B}_4\text{C}$ в вихідному стані і після відпалів при температурах 200 °C, 300 °C та 400 °C

4. ВИСНОВКИ

В ході роботи за допомогою рентгенівської дифрактометрії досліджені зміни в структурі багатошарових композицій $\text{Sb/B}_4\text{C}$ з кристалічними шарами сурми при нагріванні до 450 °C.

Можно зробити наступні висновки:

1. При відпалі БПК $\text{Sb/B}_4\text{C}$ з кристалічними шарами сурми змінюється її період: до температури 100 °C період зменшується на 0,2 нм, а в інтервалі температур 100–450 °C період зростає і повертається до приблизно початкового значення. Це пов'язано з розшаруванням неоднорідних за складом перемішаних зон на межах чистих сурм'яних і B_4C шарів.

2. БПК $\text{Sb/B}_4\text{C}$ з періодом 15,6 нм і кристалічними шарами сурми здатна працювати як рентгенооптичний елемент без втрати експлуатаційних характеристик до температури 350 °C. Нагрівання до 450 °C спричинює розвиток шорсткості, можливо пов'язаний з нестійкістю скляної підкладки.

3. Попередній відпал БПК $\text{Sb/B}_4\text{C}$ з кристалічними шарами сурми при 350 °C дозволить уникнути зміни періоду при подальшій експлуатації в умовах термічного навантаження, зберігаючи при цьому високий коефіцієнт відбиття рентгенівського дзеркала. Така обробка багатошарових рентгенівських дзеркал $\text{Sb/B}_4\text{C}$ з кристалічними шарами сурми підвищить їхню термічну стійкість при роботі у інтервалі температур до 350 °C.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kopylets I. A., Kondratenko V. V., Zubarev E. N., Voronov D. L., Gullikson E. M., Vishnyakov E. A., Ragozin E. N., Fabrication and characterization of $\text{Sb/B}_4\text{C}$ multilayer mirrors for soft X-rays // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 307. — P. 360–364.
2. Вишняков Е. А., Лугинин М. С., Пирожков А. С., Рагозин Е. Н. Аперриодические многослойные зеркала нормального падения в области $\lambda < 13$ нм // Труды 53-й научной конференции МФТИ «Современные проблемы фундаментальных и прикладных наук». Часть II. Общая и прикладная физика. — М.: МФТИ, 2010. — С. 232–234.
3. Вишняков Е. А., Воронов Д. Л., Gullikson E. M., Кондратенко В. В., Копылец И. А., Лугинин М. С., Пирожков А. С., Рагозин Е. Н., Шатохин А. Н. «Многослойные зеркала нормального падения на основе $\text{Sb/B}_4\text{C}$ для диапазона $80 \text{ \AA} < \lambda < 120 \text{ \AA}$ » // *Квант. электроника*. — 2013. — Т. 43, № 7. — С. 666–673.
4. Копылец И. А., Зубарев Е. М., Кондратенко В. В., Севрюкова В. А. Зміни у структурі багатошарових плівкових наноконпозицій $\text{Sb/B}_4\text{C}$ при нагріві до 360 °C // *Металлофиз. новейшие технол.* — 2016. — Т. 38, № 7. — С. 911–921.
5. Montcalm C., Sullivan B. T., Pepin H., Dobrowolski J. A., Sutton M. Extreme-ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors deposited by radio-frequency-magnetron sputtering // *Applied optics*. — 1994. — Vol. 33, No. 10. — P. 2057–2068.
6. <http://sci-progs.com/>
7. Okamoto H. B-Sb (Boron-Antimony) // *Journal of Phase Equilibria*. — 1991. — Vol. 12. — No. 3. — P. 391–393.
8. Диаграммы состояния двойных металлических систем: Справочник: В 3 т.: Т. 1 / Под общ. ред. Н. П. Лякишева. — М.: Машиностроение, 1996. — 992 с.

REFERENCES

1. Kopylets I. A., Kondratenko V. V., Zubarev E. N., Voronov D. L., Gullikson E. M., Vishnyakov E. A., Ragozin E. N., Fabrication and characterization of $\text{Sb/B}_4\text{C}$ multilayer mirrors for soft X-rays // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 307. — P. 360–364.

2. Vishnyakov E. A., Luginin M. S., Pirozhkov A. S., Ragozin E. N. Aperiodicheskie mnogoslojnye zerkala normal'nogo padeniya v oblasti $\lambda < 13$ nm // Trudy 53-j nauchnoj konferencii MFTI «Sovremennye problemy fundamental'nyh i prikladnyh nauk». Chast' II. Obschaya i prikladnaya fizika. — M.: MFTI, 2010. — P. 232–234.
3. Vishnyakov E. A., Voronov D. L., Gullikson E. M., Kondratenko V. V., Kopylets I. A., Luginin M. S., Pirozhkov A. S., Ragozin E. N., Shatohin A. N. «Mnogoslojnye zerkala normal'nogo padeniya na osnove Sb/B₄C dlya diapazona 80 Å < l < 120 Å» // Kvant. elektronika. — 2013. — Vol. 43, No. 7. — P. 666–673.
4. Kopylets I. A., Zubarev S. M., Kondratenko V. V., Sevryukova V. A. Zmini u strukture bagatosharovih plivkovih nanokompozicij Sb/B₄C pri nagrivi do 360 °C // Metallofiz. novejshe tehnol. — 2016. — Vol. 38, No. 7. — P. 911–921.
5. Montcalm C., Sullivan B. T., Pepin H., Dobrowolski J. A., Sutton M. Extreme-ultraviolet Mo/Si multilayer mirrors deposited by radio-frequency-magnetron sputtering // Applied optics. — 1994. — Vol. 33, No. 10. — P. 2057–2068.
6. <http://sci-progs.com/>
7. Okamoto H. B-Sb (Boron-Antimony) // Journal of Phase Equilibria. — 1991. — Vol. 12. — No. 3. — P. 391–393.
8. Diagrammy sostoyaniya dvojnnyh metallicheskih sistem: Spravochnik: V 3 t.: T. 1 / Pod obsch. red. N. P Lyakisheva. — M.: Mashinostroenie, 1996. — 992 p.

УДК 539.216.2: 536.42

ВЛИЯНИЕ ТОЛЩИНЫ СЛОЕВ МНОГОСЛОЙНОГО ПОКРЫТИЯ TiN/MoN И ГЛУБИНЫ АЗОТИРОВАНИЯ НА СТРУКТУРНЫЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛИ 12X18H10T

В. А. Столбовой

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

Поступила в редакцию 14.06.2017

В машиностроительной отрасли постоянно существуют проблемы связанные с упрочнением поверхности деталей машин и агрегатов. Упрочнение достигается за счет азотирования поверхности либо нанесения защитного износостойкого покрытия. В данной работе рассмотрена возможность нанесения многослойного покрытия TiN/MoN на предварительно азотированную поверхность в едином технологическом процессе на модернизированной вакуумно-дуговой установке типа «БУЛАТ-6».

Ключевые слова: азотирование, механические свойства покрытий, многослойные покрытия, нитрид молибдена, нитрид титана.

ВПЛИВ ТОВЩИНИ ШАРІВ БАГАТОШАРОВОГО ПОКРИТТЯ TiN/MoN І ГЛУБИНИ АЗОТУВАННЯ НА СТРУКТУРНІ ТА МЕХАНІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ СТАЛІ 12X18H10T

В. О. Столбовий

У машинобудівній галузі постійно існують проблеми пов'язані зі зміцненням поверхні деталей машин і агрегатів. Зміцнення досягається за рахунок азотування поверхні або нанесення захисного зносостійкого покриття. У даній роботі розглянута можливість нанесення багатошарового покриття TiN/MoN на попередньо азотовану поверхню в єдиному технологічному процесі на модернізованій вакуумно-дугової установці типу «БУЛАТ-6».

Ключові слова: азотування, механічні властивості покриттів, багатошарові покриття, нітрид молібдену, нітрид титану.

INFLUENCE OF THICKNESS OF LAYERS OF MULTILAYER COATING TiN/MoN AND DEPTH OF NITROGEN ON STRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF STEEL 12X18H10T

V. A. Stolbovoy

In the machine building industry, there are constant problems associated with hardening the surface of machine parts and aggregates. Hardening is achieved by nitriding the surface or applying a protective wear-resistant coating. In this paper, we consider the possibility of applying a multilayer coating of TiN/MoN to a previously nitrided surface in a single technological process on a modernized vacuum-arc device of the BULAT-6 type.

Keywords: nitriding, mechanical properties of coatings, multilayer coatings, molybdenum nitride, titanium nitride.

ВВЕДЕНИЕ

Современное развитие промышленности диктует новые требования по упрочнению и снижению степени износа деталей машин, узлов агрегатов, механизмов и инструментов. Зачастую поиск новых материалов заключается в разработке защитных износостойких покрытий на поверхности изделий. Поэтому эти покрытия должны удовлетворять жестким условиям работы и иметь

хорошую адгезию с материалом основы. Обычно ни один из используемых материалов покрытий не может удовлетворить всему комплексу выдвигаемых условий. Единственно возможный вариант решения проблемы это создание многослойных композиций, состоящих из различных элементов, позволяющих производить совершенно новые покрытия с улучшенными физико-механическими

свойствами, по сравнению с покрытиями, существующими на данный момент.

В настоящее время существуют всевозможные комбинации покрытий, но все они обладают высокими сжимающими напряжениями и большой твердостью [1]. Высокие сжимающие напряжения в покрытии приводят к появлению растягивающих напряжений в подложке, и следовательно к уменьшению ее прочности. Поэтому для улучшения физико-механических свойств системы «покрытие-подложка» необходимо снизить внутренние напряжения в покрытии при сохранении твердости отдельных его слоев и увеличить твердость подложки, т. е. ввести в поверхностных слоях сжимающие напряжения. Для этого необходимо применить методику, состоящую из определенной последовательности операций. На первом этапе производится нагрев, очистка ионной бомбардировкой и азотирование в газовой плазме вакуумно-дугового разряда, которое увеличивает твердость поверхностного слоя подложки. На втором этапе формируется многослойное нитридное покрытие из разных элементов с периодами слоев от 10 до 300 нм.

1. МАТЕРИАЛЫ, МЕТОДИКА ОБРАБОТКИ И ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве материалов для исследований в работе использовались высоколегированная сталь 12Х18Н10Т аустенитного класса с содержанием хрома 17–19 ат. % и Ni от 9 до 11 мас. %. Образцы с размерами 20 × 20 × 3 мм предварительно промывали щелочным раствором в ультразвуковой ванне и затем нефрасом С2-80/120. Образцы загружались в модернизированную установку типа «БУЛАТ-6» рис. 1. Вакуумную камеру (1) откачивали до давления $P = 1,3 \times 10^{-3}$ Па, и производили ионную очистку с активацией поверхности подложек бомбардировкой ионами азота в газовой плазме дугового разряда. Для создания газового разряда в рабочем объеме камеры необходимо включить испаритель (2), и в объеме до металлического экрана (3) будет создана газо-металлическая плазма, которая является эмиттером электронов для газового разряда в объеме рабочей

камеры (1) [1]. При подаче на корпус вакуумно-дугового испарителя 7 положительного потенциала переключателем 9 от источника питания дуги в присутствии азота при давлении 0,05–0,5 Па в рабочем объеме возникает газовый дуговой разряд. При подаче на подложку (4), а следовательно и на образцы (6) высокого отрицательного потенциала (–1000––1300 В) происходит ее разогрев за счет бомбардировки ионами азота до температуры 480–540 °С, что обеспечивает протекание процессов азотирования на поверхности образцов. Температура подложек в дальнейшем поддерживается изменением величины отрицательных потенциалов (постоянного 10 и импульсного 12). Длительность процесса азотирования зависит от требуемой толщины слоя и температуры подложки.

После процесса азотирования производится осаждение многослойных покрытий TiN/MoN. Ток дугового разряда на Ti = 100 А (8), ток дуги Мо = 125 А (13). Расстояние от катодов до образцов 500 мм. Командо-контроллером (11) регулируется длительность напыления каждого слоя, в частности, в работе она составляла 5 с на один слой

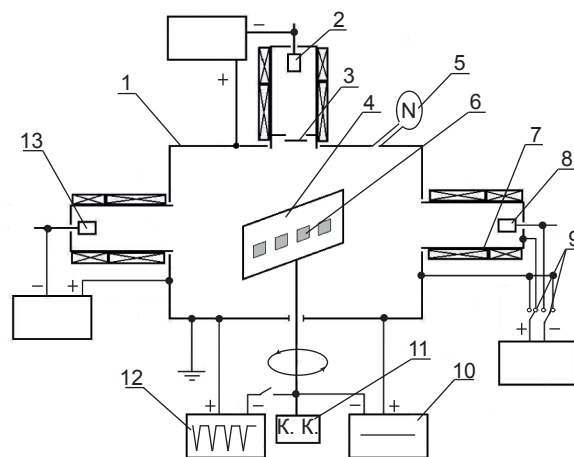


Рис. 1. Принципиальная схема вакуумно-дуговой установки типа «БУЛАТ-6» для азотирования с последующим нанесением многослойных покрытий: 1 — вакуумная камера, 2 — вакуумно-дуговой испаритель; 3 — металлический экран, не пропускающий ионы испаряемого металла, 4 — экран-держатель образцов, 5 — натекаль азота, 6 — напыляемые образцы, 7 — корпус вакуумно-дугового испарителя — анод для газового разряда, 8 — катод Ti, 9 — реле переключения, 10 — источник постоянного напряжения, 11 — командо-контроллер, 12 — источник импульсного напряжения, 13 — катод Мо

[2]. Осаждение покрытий осуществлялось при отрицательном потенциале -200 В (10) и импульсном потенциале с амплитудой -900 В, длительностью импульсов 10 мкс и частотой 5 кГц (12).

Фазовый состав и структурное состояние исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu-K_α с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съёмка осуществлялась по точечному режиму с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = 0,05\text{--}0,2^\circ$ и длительностью накопления импульсов в каждой точке $20\text{--}40$ с. Выделения дифракционных профилей в случае их наложения осуществлялось по программе разделения линий «New_profile».

Микрофрактографии поверхности покрытий исследовались на растровом электронном микроскопе JEOL JSM-840.

Анализ микроструктуры и морфологии покрытий проводился с помощью растровой электронной микроскопии (РЭМ) с использованием растровых электронных микроскопов Quanta 600 FEG и НаноСкан 450.

Исследование элементного состава образцов проводилось методом анализа спектров характеристического рентгеновского излучения, генерируемых электронным пучком в растровом электронном микроскопе. Спектры снимались с помощью энерго-дисперсионного спектрометра рентгеновского излучения системы PEGASUS фирмы EDAX, установленного в микроскопе. Разрешение по энергии этого метода составляет 120 эВ, а по концентрации до $0,1\%$ для Ag и более тяжелых элементов, порядка $0,5\%$ для C, N и O. Съёмка спектров проводилась в тех же условиях, при которых были проведены съёмки спектров от эталонов, а именно:

1. уровень сигнала составлял порядка $2500\text{--}3000$ импульсов в секунду,
2. мертвое время детектора составляло $20\text{--}30\%$.

Расчет содержания элементов в исследуемом материале проводился с помощью программы, прилагаемой к растровому электронному микроскопу.

2. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Определения фазово-структурного состояния азотированного слоя осуществлялось рентгено-дифрактометрическим методом. На рис. 2 приведен дифракционный спектр поверхности нержавеющей стали после азотирования. В образце наблюдается аустенитная γ -фаза, совместно с S фазой (более широкий спектр).

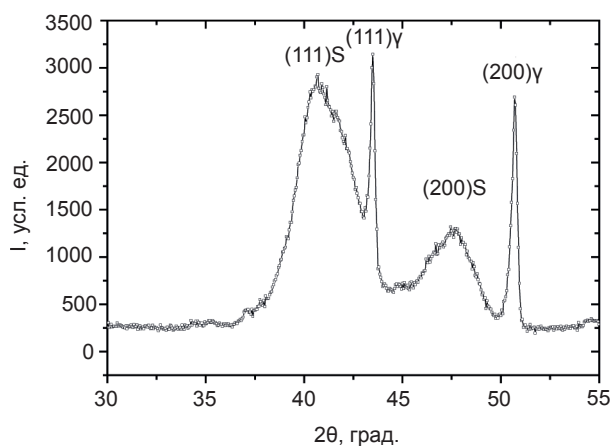


Рис. 2. Участок дифракционного спектра образца, азотированного при $P_N = 0,5$ Па, $U_m = -1300$ В

Исходя из зависимости периода решетки от содержания N полученный по положению максимумов рефлексов на рис. 2 период решетки S фазы $0,381$ нм соответствует формуле $\text{FeN}_{0,4}$. Размер кристаллитов составил в среднем $3,2$ нм [3].

Микротвердость нержавеющей стали составляет 2 ГПа, после азотирования модифицированный слой имеет микротвердость до 9 ГПа.

На рис. 3 показана фотография азотированного слоя стали 12X18H10T на глубину до 20 мкм.

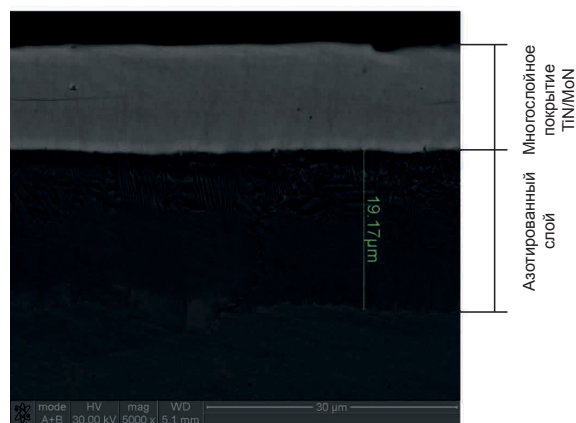


Рис. 3. Поперечный срез азотированного слоя с многослойным покрытием TiN/MoN

Для нержавеющей стали 12Х18Н10Т за время 30 минут глубина азотирования составляет 20 мкм. В нержавеющей сталях ионное азотирование значительно повышает эффективность нитридообразования с хромом, образуя фазу CrN в модифицированной области.

Затем на азотированные поверхности образцов наносили многослойное покрытие TiN/MoN. Модификация поверхности за счет азотирования позволяет осаждать сверхтвердые (до 50 ГПа) вакуумно-дуговые покрытия с толщиной до 20 мкм без сколов и растрескивания. Азотированный слой является переходной зоной от мягкой нержавеющей стали к сверхтвердому покрытию.

На рис. 4 показана поверхность многослойного покрытия TiN/MoN, где видна ячеистая структура покрытия, и присутствие небольшого количества капель от титанового испарителя.

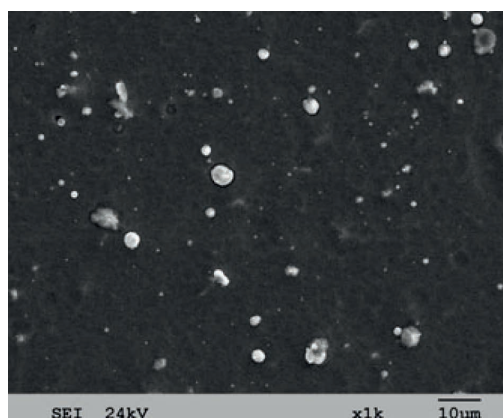


Рис. 4. Фотография поверхности многослойного TiN/MoN покрытия

Приведенный на рис. 5 энергодисперсионный спектр снятый с поверхности

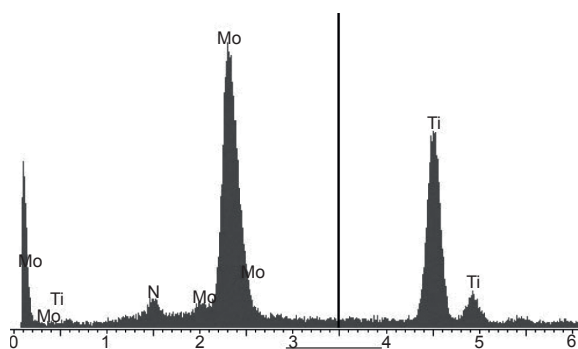


Рис. 5. Участок энергодисперсионного спектра и определенный по ним элементный состав многослойного покрытия системы TiN/MoN

покрытия, является характерным для покрытий TiN/MoN, что характеризует стехиометрию состава покрытия.

Осаждение покрытий TiN/MoN с толщиной периода 5 нм приводит к образованию двухфазного состояния γ -Mo₂N и TiN с кристаллической решеткой (ГЦК типа NaCl). Пример разделения дифракционных спектров представлен на рис. 6.

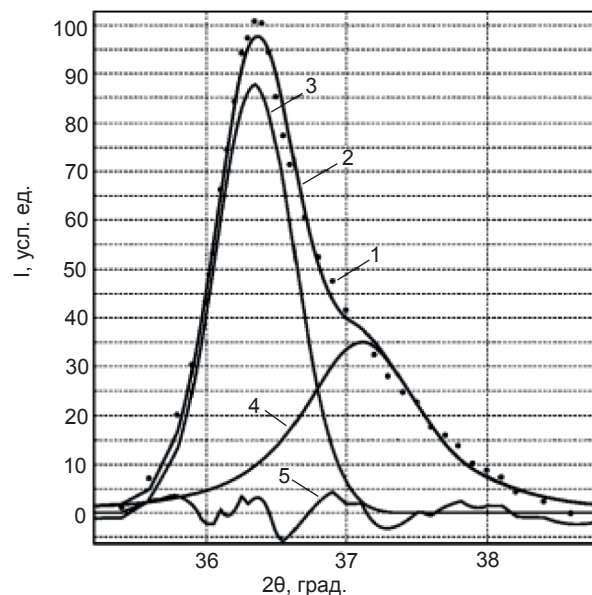


Рис. 6. Разделение дифракционных спектров на составляющие пики от двух фаз (111) TiN и (111) γ -Mo₂N: 1 — точки исходного массива данных; 2 — аппроксимирующая кривая; 3 — выделенный пик (111) TiN; 4 — выделенный пик (111) γ -Mo₂N; 5 — кривая невязки [4]

Одной из причин появления двухфазного состояния является интенсивная ионная бомбардировка за счет подачи на подложку как постоянного так и импульсного потенциала смещения (рис. 7), что способствует измельчению зеренной структуры и увеличению межфазных границ. Импульсное воздействие во время осаждения многослойного

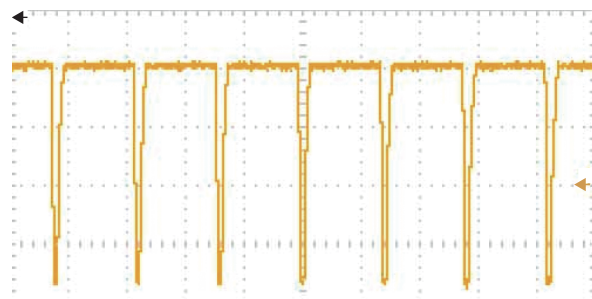


Рис. 7. Осциллограмма постоянного отрицательного потенциала 200 В и высоковольтного импульсного воздействия с амплитудой до 900 В при осаждении многослойного TiN/MoN покрытия

покрытия совместно с постоянным потенциалом приводит к снижению внутренних напряжений и росту микротвердости в покрытии.

Второй причиной образования двухфазного состояния, и она же основная является формирование роста покрытия с поочередным напылением двух разных нитридообразующих материалов TiN и MoN.

Для определения элементного состава по глубине производили поперечный срез образца рис. 8, где линией указано место вдоль которого производилась съемка.

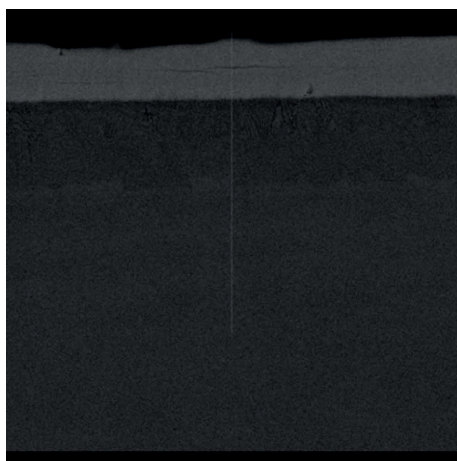


Рис. 8. Поперечный срез азотированного слоя с многослойным покрытием TiN/MoN

Было определено, что толщина многослойного покрытия составляет ~ 10 мкм (рис. 9). Уменьшения Ti с Mo в покрытии и одновременный рост Cr, Fe, Ni свидетельствует о диффузионных процессах протекающих между покрытием и подложкой на глубине 11–13 мкм.

Количество азота в вакуумно-дуговом TiN/MoN покрытии несколько выше, чем в азотированном слое нержавеющей стали 12X18H10T. Небольшое снижение

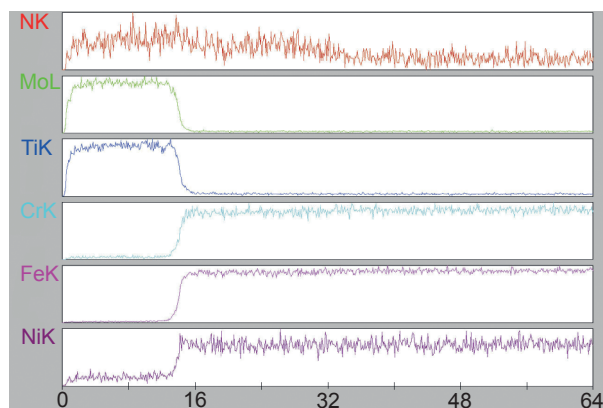


Рис. 9. Распределение элементов вдоль оси поперечного среза рис. 8

количества азота в стали происходит на уровне 35 мкм, однако реальная диффузия азота происходит и на глубину 64 мкм.

Разработка методики упрочнения поверхности за счет предварительного азотирования поверхности материала с последующим нанесением сверхтвердого многослойного покрытия позволяет повысить ресурс работы режущего инструмента и оснасток. В частности таким методом была упрочнена матрица (рис. 10) показавшая увеличение ресурса работы более чем в 10 раз.



Рис. 10. Фотография матрицы с многослойным покрытием с предварительно азотированным слоем

ВЫВОДЫ

1. Ионное азотирование в газовой плазме дугового разряда является наиболее быстрым и перспективным процессом упрочнения стальных изделий по сравнению со стандартным ионным и термическим азотированием.

2. Обнаружено, что период многослойного покрытия TiN/MoN в 5 нм приводит к образованию двухфазного состояния γ -Mo₂N и TiN с твердостью до 50 ГПа.

3. Метод азотирования сталей в вакуумно-дуговом разряде с последующим нанесением многослойных износостойких вакуумно-дуговых покрытий в едином технологическом процессе позволяет получить новые виды покрытий с улучшенными механическими характеристиками.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. — 318 с.

2. Руденко В. П., Столбовой В. А., Сердюк И. В., Картмазов К. Г. Система управления нанесением сверхтвердых нанослойных вакуумно-дуговых покрытий // Восточно-европейский журнал передовых технологий. — 2010. — Т. 6/1(48). — С. 66–69.
3. Соболев О. В., Андреев А. А., Столбовой В. А., Князев С. А., Бармин А. Е., Кривобок Н. А. Исследование влияния режимов ионного азотирования на структуру и твердость стали // Восточно-Европейский журнал передовых технологий ISSN 1729-3774. — 2016. — Т. 2/5 (80). — С. 63–68.
4. Андреев А. А., Соболев О. В., Горбань В. Ф., Столбовой В. А., Мамон В. В. Исследование фазового состава, структуры и свойств многослойных вакуумно-дуговых нанокристаллических покрытий Ti-Mo-N // ФИП. — 2010. — Т. 8, № 1. — С. 28–35.
2. Rudenko V. P., Stolbovoj V. A., Serdyuk I. V., Kartmazov K. G. Sistema upravleniya naneseniem sverhtverdyh nanoslojnyh vakuumno-dugovyh pokrytij // Vostochno-evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij. — 2010. — Vol. 6/1(48). — P. 66–69.
3. Sobol' O. V., Andreev A. A., Stolbovoj V. A., Knyazev S. A., Barmin A. E., Krivobok N. A. Issledovanie vliyaniya rezhimov ionnogo azotirovaniya na strukturu i tverdosť stali // Vostochno-Evropejskij zhurnal peredovyh tehnologij ISSN 1729-3774. — 2016. — Vol. 2/5 (80). — P. 63–68.
4. Andreev A. A., Sobol' O. V., Gorban' V. F., Stolbovoj V. A., Mamon V. V. Issledovanie fazovogo sostava, struktury i svojstv mnogoslojnyh vakuumno-dugovyh nanokristallicheskih pokrytij Ti-Mo-N // FIP. — 2010. — Vol. 8, No. 1. — P. 28–35.

REFERENCES

1. Andreev A. A., Sablev L. P., Grigor'ev S. N. Vakuumno-dugovye pokrytiya. — Har'kov: NNC HFTI, 2010. — 318 p.

УДК 621.793.1

ВПЛИВ ПРИСКОРЮЮЧОЇ ДІЇ НАПРУГИ ІМПУЛЬСНОГО ВЧ ГЕНЕРАТОРА НА ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ НІТРИДНИХ ПОКРИТТІВ

П. В. Турбін

*Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України,
Харків*

Надійшла до редакції 17.08.2017

В короткому огляді на прикладі вивчення особливостей формування наноструктурованих вакуумно-дугових нітридних покриттів проаналізовано вплив дії імпульсного ВЧ генератора на властивості покриттів. Встановлено, що застосування імпульсного ВЧ генератора впливає на підвищення якості наноконкомпозитних покриттів за рахунок оптимізації розмірів кристалітів, сприяє зниженню вмісту крапельної складової та поліпшенню властивостей покриттів.

Ключові слова: імпульсний ВЧ генератор, наноконкомпозитні покриття, прискорююча напруга.

ВЛИЯНИЕ УСКОРЯЮЩЕГО ВОЗДЕЙСТВИЯ НАПРЯЖЕНИЯ ИМПУЛЬСНОГО ВЧ ГЕНЕРАТОРА НА СВОЙСТВА НАНОКОМПОЗИТНЫХ НИТРИДНЫХ ПОКРЫТИЙ

П. В. Турбин

В кратком обзоре на примере изучения особенностей формирования наноструктурированных вакуумно-дуговых нитридных покрытий проанализировано влияние действия импульсного ВЧ генератора на свойства покрытий. Установлено, что применение импульсного ВЧ генератора влияет на повышение качества наноконкомпозитных покрытий за счет оптимизации размеров кристаллитов, способствует снижению содержания капельной составляющей и улучшению свойств покрытий.

Ключевые слова: импульсный ВЧ генератор, наноконкомпозитные покрытия, ускоряющее напряжение.

INFLUENCE OF ACCELERATING EFFECTS OF VOLTAGE OF THE PULSED HF GENERATOR ON THE PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE NITRIDE COATINGS

P. V. Turbin

In the brief overview on an example of the study of the peculiarities of the formation of nanostructured vacuum-arc nitride coatings, the effect of the pulsed RF generator on the properties of the coatings was analyzed. It is established that the use of a pulsed RF generator influences the improvement of the quality of nanocomposite coatings by optimizing the size of crystallites, helps to reduce the content of the droplet component and improves the properties of the coatings.

Keywords: pulse high-frequency generator, nanocomposite coatings, accelerating voltage.

ВСТУП

При дії від'ємного потенціалу зміщення що подається на основу, до якої спрямовується іонно-плазмовий потік, забезпечується прискорення іонів плазми вакуумно-дугового розряду. Однак, за умов підвищення енергії формуючих покриття іонів, зростає інтенсивність розпорошення матеріалу, що призводить до зниження швидкості нанесення покриттів. Оскільки керувати ступенем іонізації потоку розпорошеного матеріалу катоду у вакуумно-дуговому розряді неможливо, відповідно неможливо змінити швидкість формування покриття при фіксованій енергії іонів.

Додатковим параметром керування потоком іонізованого компонента на поверхню, яка обробляється, є подача імпульсного потенціалу зміщення на основу (підкладинку) під іонно-плазмовим потоком [1–2]. В залежності від шпаруватості імпульсів, можливо варіювати середній за часом потік прискорених іонів на поверхню зростання покриття. Слід зазначити, що цим способом можливо лише знизити прискорений потік іонів, але не можливо його збільшити. Потік прискорених іонів можливо знизити, шляхом подачі імпульсного потенціалу прискорення на поверхню синтезу покриття. Протягом

імпульсу іони прискорюються на поверхню зростання покриття до необхідних енергій. У паузах, при відсутності ВЧ напруги, іони прискорюються на поверхню синтезу покриття за рахунок перепаду напруги у приелектродному ВЧ шарі порядку різниці між потенціалом плазми і плаваючим потенціалом.

На основі аналізу літературних даних, розрахунків і математичного моделювання розроблено експериментальний зразок імпульсного ВЧ генератора для стимуляції процесу осадження наноструктурованих покриттів іонно-плазмовими методами [8–10]. Доведено вплив стимулюючого випромінювання на елементний склад і морфологію поверхні покриттів, що визначає фізико-механічні властивості конденсатів. Застосування імпульсного ВЧ генератора надає можливість здійснювати керування процесом осадження покриттів, що визначає досягнення програмованих властивостей покриттів.

1. ОБЛАДНАННЯ ДЛЯ ФОРМУВАННЯ НАНОСТРУКТУРОВАНИХ ПОКРИТТІВ

Експерименти, наведені в роботах [11, 13, 18] здійснювалися на установці типу «Булат» [3–5], що складається з вакуумної камери з джерелами плазми, поворотного пристрою, системи відкачування, гідросистеми охолодження, пристрою подачі легуючого газу, високовольтного випрямляча, джерел живлення дуги, панелі керування.

Для розширення технологічної можливості вакуумно-дугових методів нанесення покриттів необхідне створення додаткових джерел іонізації і активації, прискорення атомів і хімічно-активних радикалів робочої речовини. Завдяки чому створюються умови підвищення керованості потоків частинок на поверхню, яка оброблюється. В процесі нанесення складно-композиційних покриттів необхідно, з одного боку, забезпечити стехіометричність потоків речовини на поверхню матеріалу, а з іншого боку — забезпечити енергію частинок вище порога активації хімічної реакції на поверхні синтезу. Як параметр керування потоком іонізованої компоненти на оброблювану поверхню застосовується подача імпульсного

потенціалу зміщення на поверхню підкладки [6]. Схема технологічного комплексу синтезу покриттів на базі вакуумно-дугового розряду представлена на рис. 1.

Експериментальний технологічний комплекс [1, 7] створений на базі установки Булат-3Т. Заземлені металеві стінки вакуумної камери 1 служили одночасно анодом вакуумно-дугової розрядної системи. Негативний потенціал від джерела живлення дугового розряду подавався на катод 2, виконаний із матеріалу, необхідного для синтезу покриття. Напуск робочого газу через газотранспортну лінію здійснювався за допомогою наповнюючої системи.

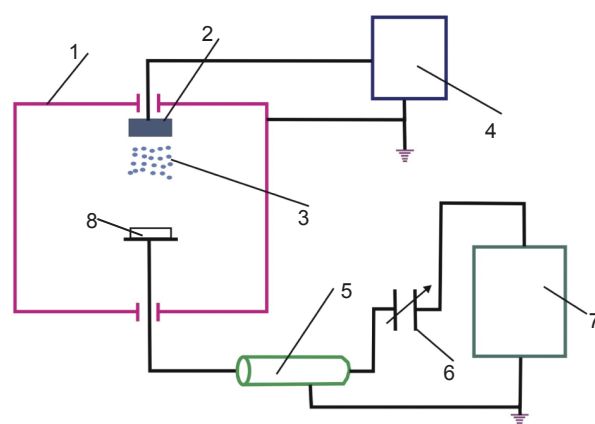


Рис. 1. Схема установки нанесення покриттів: 1 — вакуумна камера; 2 — катод; 3 — плазма; 4 — джерело живлення електродугового випаровувача; 5 — коаксіальний кабель; 6 — конденсатор змінної ємності; 7 — ВЧ генератор; 8 — основа [7]

Для розширення гнучкості технологічної системи було створено генератор стимулюючих імпульсів. За основу генератора вибрана схема генератора з ударним контуром [8, 9]. Принципова схема генератора зображена на рис. 2.

Основним призначенням генераторів з ударним контуром є формування одноразового імпульсу великої потужності найчастіше при низькому імпедансному навантаженні, тобто робота в режимі «короткого замикання». Перевагами даного типу генераторів є те, що робота подібних генераторів слабо залежить від змінювання імпедансу навантаження, що має принципове значення для роботи в імпульсному режимі при плазмовому навантаженні. Однак застосування подібного типу генераторів вимагає серйозної адаптації

електричної схеми для роботи при навантаженні у вигляді ВЧ розряду.

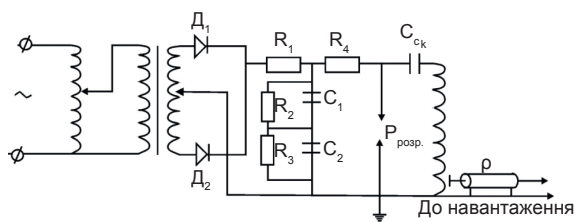


Рис. 2. Схема ВЧ генератора з ударним контуром

При застосуванні як навантаження електрода ВЧ ємнісного розряду, еквівалент імпедансу якого близький до імпедансу конденсатора, струм навантаження буде відмінний від нуля. Для встановлення на виході коаксіального кабелю необхідного співвідношення амплітуд ВЧ струму і напруги в розрив вихідного ланцюга генератора введений додатковий змінний конденсатор б (рис. 1).

При узгодженні ВЧ генератора з навантаженням забезпечується поглинання енергії плазмою, що призводить до зростання енергії її частинок. Проведена оцінка глибини δ проникнення ВЧ поля в плазму встановила, що:

$$\delta \approx \frac{c}{2\pi \cdot 10^4 \sqrt{n_e}} \approx 5 \text{ см}, \quad (1)$$

де c — швидкість світла; n_e — густина плазми [8].

Проведені дослідження довели, що при включенні ВЧ генератора через розділову ємність на навантаженні з'являється постійна складова детектована плазмою ВЧ напруги, яка забезпечує бомбардування поверхні підкладки, на яку формується покриття, іонами плазми [9, 10]. Це надає можливість вибрати оптимальний режим керування складом і структурою покриттів.

2. КОНСТРУКЦІЙНІ ОСОБЛИВОСТІ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНОГО ЗРАЗКА ІМПУЛЬСНОГО ВЧ ГЕНЕРАТОРА

Стандартні ВЧ генератори, розраховані на стаціонарну роботу, дають можливість застосовувати їх як імпульсні генератори, але з умовою, що ВЧ потужність в імпульсі не може сильно відрізнятись від гранично допустимої потужності в стаціонарному режимі [1, 8]. Іншими словами, збільшення

шпаруватості імпульсів призводить до істотного зниження максимально можливої середньої ВЧ потужності, що вкладається в розряд.

Для розширення гнучкості технологічної системи створено генератор, який надає можливість отримувати в імпульсі до 20 кВт ВЧ потужності при середньому значенні ВЧ потужності, що не перевищує 7,5 кВт. За основу імпульсного генератора була обрана схема генератора з ударним контуром [9]. Генератори з ударним контуром розраховані на роботу в режимі «короткого замикання», тобто в режимі з низькою вихідною напругою і високим вихідним струмом. Для підтримки ВЧ розряду необхідна висока напруга, яка має тенденцію до зростання зі збільшенням ВЧ потужності, що поглинається в розряді.

Для подолання невідповідності вихідних характеристик генератора і плазмового навантаження ВЧ розряду, а також для перетворення вихідної ВЧ напруги були використані резонансні властивості ВЧ передавальної лінії (коаксіального кабелю). Вихідний контур ВЧ генератора з'єднався з плазмовим навантаженням коаксіальним кабелем з хвильовим опором 50 Ом. Якщо залишити вільним вихідний кінець коаксіального кабелю, то в результаті коаксіальний кабель буде мати неузгоджене вихідне навантаження, відмінне від 50 Ом. При цьому в кабелі поряд з прямою хвилею поширюється і відбита хвиля, яка рухається від генератора до навантаження. В результаті взаємодії прямої і відбитої хвиль у коаксіальному кабелі утворюється стояча хвиля. На виході генератора для його нормальної роботи необхідні пучність струму і вузол напруги. Якщо тепер вибрати довжину кабелю, відповідну чверті довжини хвилі, то на іншому кінці кабелю буде створена пучність напруги і вузол струму, тобто завдяки цьому ми маємо своєрідний підвищувальний трансформатор напруги. Відповідно до цього довжина кабелю вибиралася з умови:

$$l_k = \frac{\lambda_k}{4} (2n-1) = \frac{\lambda_0}{4\sqrt{\epsilon}} (2n-1), \quad (2)$$

де l_k — довжина кабелю; λ_k — довжина хвилі в кабелі; λ_0 — довжина хвилі у вакуумі;

ε — відносна діелектрична проникність середовища передавальної лінії; n — числа 1, 2, 3...

Для встановлення на виході коаксіального кабелю необхідного співвідношення амплітуд ВЧ струму і напруги в розрив вихідного ланцюга генератора введений додатковий змінний конденсатор [8].

При узгодженні ВЧ генератора з навантаженням забезпечується поглинання енергії плазмою, що призводить до зростання енергії її частинок.

Принцип роботи ВЧ генератора заснований на збудженні згасаючих автоколивань у ланцюзі резонансного контуру після пробією розрядника. Опір розрядника було розраховано за формулою Теплера-Швеця:

$$R_p = 2,5 \cdot 10^{-8} 1/C, \quad (3)$$

де C — величина ємності, яка розряджається через розряд, пФ [9].

Розрахунок доводить, що при розряді ємності $C = 60 \cdot 10^3$ пФ опір розрядника складає $R_p = 0,4$ Ом. Недоліком є шум при роботі, яскраве світіння, при високій напрузі — м'яке рентгенівське випромінювання [9].

У тестовому включенні ВЧ генератора при напрузі 5–7 кВ в коливальному контурі повторюваність спрацьовування розрядника була не гірше 0,1 кВ. Розігрів розрядника при безперервній роботі за 8 годин склав не більше 150 °С (тобто не потрібне додаткове охолодження). Тести були виконані при наступних значеннях параметрів коливального контуру: ємність в коливальному контурі $C_0 = 60 \cdot 10^3$ пФ, індуктивність $L_0 = 4,0$ мкН, частота автоколивань контуру $f_0 = 300$ кГц, частота повторення імпульсів 10 кГц. При цьому добротність ВЧ контуру без навантаження склала $Q > 20$ [9].

Оцінка середньої вихідної ВЧ потужності генератора і вихідної потужності в імпульсі здійснювалася за формулою:

$$P_{\text{імп}} \approx \frac{C(U_2^2 - U_1^2)}{2 \cdot t_{\text{імп}}}; P_{\text{ср}} \approx P_{\text{імп}}/\gamma, \quad (4)$$

де γ — шпаруватість повторення імпульсів; C — повна ємність резонансного контуру; U_2, U_1 — напруги на ємності коливального контуру в момент спрацьовування розрядника і в момент згасання ВЧ напруги відповідно; $t_{\text{імп}}$ — тривалість імпульсу.

Здійснена оцінка $P_{\text{імп}}$ і $P_{\text{ср}}$ довела, що середня потужність ВЧ генератора порівнянна з потужністю дуги в установках «Булат», проте потужність в імпульсі може досягати 60 кВт при тривалості 10 мкс.

З метою оцінити внесок ВЧ потужності в процеси іонізації робочого газу в об'ємі робочої камери були проведені порівняльні експерименти. Для цього постійна напруга і ВЧ напруга подавалися по черзі на підкладинку, і проводилося порівняння параметрів плазми дугового розряду і самостійного ВЧ розряду [2, 11].

Як впливає з табл. 1, ступінь іонізації плазми ВЧ розряду за порядком величини дорівнює ступеню іонізації у вакуумно-дуговому розряді, хоча потужність, що розсіюється в плазмі ВЧ розряду, на порядок нижче. Очевидно, що при збільшенні потужності ВЧ розряду можна значно підвищити ступінь іонізації. Для придушення крапельної фази матеріалу катода в покриттях необхідно підвищувати також температуру електронного газу. Одна з важливих властивостей ВЧ розряду полягає в тому, що зі зростанням ВЧ потужності електронна температура підвищується.

Таблиця 1

Мікроскопічні характеристики титанової плазми, газ — азот

Тип розряду	Температура T_e , eВ	Густина, N_e , см ⁻³	Тиск P , Па	Примітка
Дуга	2,4	$8,0 \cdot 10^{10}$	2	100 мм від катода
ВЧ	2,6	$4,0 \cdot 10^{10}$		
Дуга	2,7	$4,5 \cdot 10^{10}$	0,5	100 мм від катода
ВЧ	4,2	$3,5 \cdot 10^{10}$		

Застосуванням високочастотного ємнісного (ВЧЄ) розряду можна стабілізувати і активізувати процеси взаємодії атомів металу і реакційного газу. У вакуумно-дуговому розряді іони утворюються переважно в катодній плямі дугового розряду, причому іонізуються, в основному, лише атоми металу — азот через вищий потенціал іонізації практично не іонізований [10]. Застосування ВЧЄ розряду дозволяє створити потік двох різнорідних атомів і тим самим дозволяє ефективно управляти процесами синтезу матеріалів на поверхні виробів.

Затухаючі ВЧ коливання протягом одного імпульсу створюють умови для очищення (бомбардування) оброблюваної поверхні енергетичними іонами на початку імпульсу, а потім і осадження їх на поверхню при відповідній, протягом імпульсу, величині спадаючої напруги (рис. 3).

Таким чином, протягом одного імпульсу автоматично з'являються умови для нанесення покриттів, незалежно від робочих характеристик установки (парціального тиску робочого газу, режиму роботи джерела плазми і т. п.) [10].

Вибір максимальної амплітуди напруги на початку ВЧ імпульсу визначається величиною енергії, яка надається конкретним іонам у цьому електричному полі та відповідної ефективності розпорошення ними матеріалу, який покривається. Кожен наступний імпульс повторює процес очищення і осадження, протягом кожного імпульсу відбувається самоузгоджене накопичення речовини, нанесеної при оптимальній енергії іонів. При цьому очищення відбувається лише від того шару покриття, який утворився при неоптимальній напрузі (енергії іонів) [8].

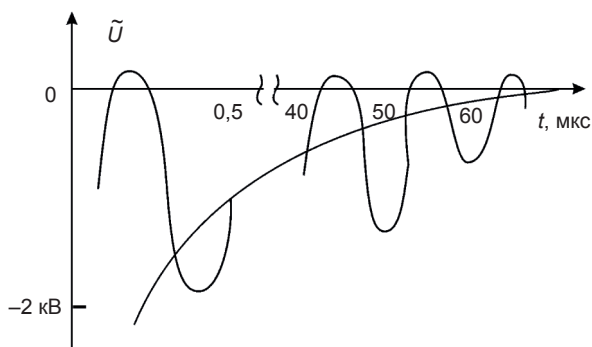


Рис. 3. Напруга при підключенні ВЧ генератора до навантаження через розділову ємність [8]

Таким чином, при роботі зі спадаючою напругою протягом кожного імпульсу поєднуються дві основні технологічні операції нанесення покриттів (очищення і осадження), які традиційно в установках вакуумно-дугового осадження виконувалися роздільно. Це дозволяє здійснювати вибір фізичних параметрів осадження, від яких істотно залежать фізико-механічні властивості покриттів, а також скорочує тривалість процесу нанесення покриттів і, в цілому, підвищує продуктивність роботи установок типу «Булат».

3. АНАЛІЗ РЕЗУЛЬТАТІВ ЗАСТОСУВАННЯ ІМПУЛЬСНОГО ВЧ ГЕНЕРАТОРА ПРИ ФОРМУВАННІ НІТРИДНИХ ВАКУУМНО-ДУГОВИХ ПОКРИТТІВ

Методом вакуумно-дугового осадження при застосуванні імпульсної ВЧ стимуляції, на поліровані поверхні зразків зі сталі 45 діаметром 10 мм і товщиною 3 мм шляхом розпорошення відлитого катоду (Ti + Hf) з прямого пучка та при застосуванні магнітної сепарації отримані покриття на основі: Ti-Hf в середовищі аргону, товщиною 1,4 мкм; (Ti-Hf)N і (Ti-Hf-Si)N, товщиною 1,5 мкм [11, 12]. Потенціал зміщення подавався на підкладинку від ВЧ генератора, який генерував імпульси згасаючих коливань з частотою <math>< 1</math> МГц, тривалістю кожного імпульсу ~60 мілісекунд, з частотою повторення ~10 КГц. Величина негативного автозміщення потенціалу на підкладинці, завдяки ВЧ діодному ефекту, становила 2 кВ на початку імпульсу (після спрацьовування розрядника) і знижувалася на кінцевій ділянці імпульсу (перед спрацьовуванням розрядника). Технологічні параметри осадження наведені в табл. 2.

Елементний склад покриттів, отриманих методом вакуумно-дугового осадження, аналізувався енергодисперсійним методом і методом Резерфордівського зворотного розсіювання іонів 4He^+ . Зазначені методи в деякому сенсі доповнюють один одного. Результати дослідження елементного складу покриттів наведені на рис. 4–6 [19].

Із мікроаналізу (рис. 4) випливає, що на поверхні покриття концентрація титану становить близько 53,06 ат. %, кисню

**Фізико-технологічні параметри осадження покриттів на основі твердого розчину
(Ti, Hf)N і системи (Ti-Hf-Si)N**

Матеріал, який розпорошується	Покриття	I_a , А	P_N , Па	$U_{вч}$, В	Примітка
Ti + Hf	(Ti-Hf)N	110	0,3	100	Імпульсна ВЧ стимуляція
				200	
			0,7	100	
				200	
Ti + Hf + Si	(Ti-Hf-Si)N	110	0,3	100	Імпульсна ВЧ стимуляція
				200	
			0,7	100	
				200	
Ti + Hf	(Ti-Hf) у середовищі аргону	110	0,7	200	Імпульсна ВЧ стимуляція

~10,19 ат. %, гафнію ~32,5 ат. %, заліза ~4,25 ат. %. Наявність кисню, очевидно, пов'язана з недостатньою чистотою аргону, а заліза з малою товщиною покриття.

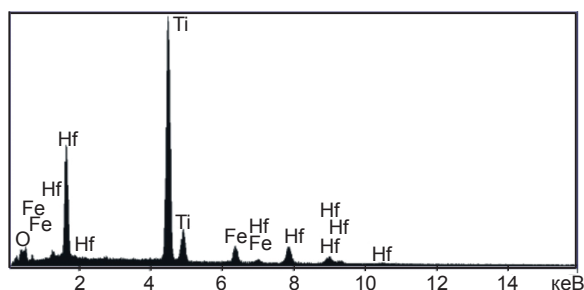


Рис. 4. Енергодисперсійний спектр покриттів на основі (Ti-Hf), отриманих методом вакуумно-дугового осадження у середовищі аргону: $U = -200$ В, $P_{Ar} = 0,7$ Па

Аналіз спектру покриття на основі (Ti-Hf-Si)N, наведеного на рис. 5 свідчить про відсутність кисню, кількість азоту становить 43,0 ат. %, титану 35,55 ат. %, кремнію 8,0 ат. %, гафнію 9,0 ат. %. Присутність заліза становить 4,45 ат. % і пояснюється дифузією від сталевієї підкладки.

З іншого боку аналіз, проведений за допомогою резерфордівського зворотного розсіювання (РЗР) іонів 4He^+ (рис. 6) показує, що склад покриття дещо відрізняється від складу, отриманого попереднім мікроаналізом.

Добре відомо, що метод РЗР є еталоном для визначення концентрації елементів з високим атомним номером, а також для визначення товщини плівки. Крім того, даний метод є неруйнівним, і в цьому його перевага.

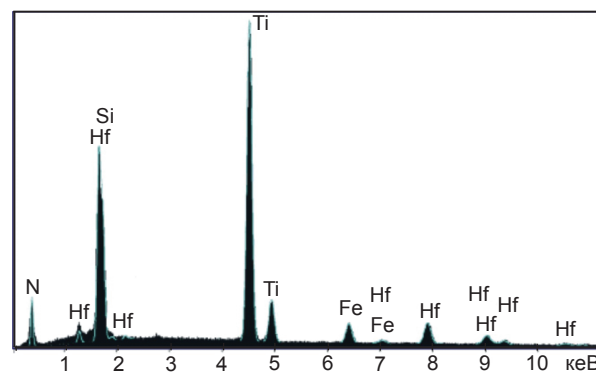


Рис. 5. Енергодисперсійний спектр покриттів на основі (Ti-Hf-Si)N, отриманих методом вакуумно-дугового осадження: $U = -100$ В, $P_N = 0,7$ Па

Метод вторинної іонної маспектроскопії (ВІМС) чутливіший метод аналізу у порівнянні з наведеними вище методами (поріг виявлення $\approx 10^{-6}$ ат. %). Тому порівняння результатів, отриманих за допомогою методів РЗР, ВІМС і ВІМС з тліючим розрядом, дозволяє створити реальнішу картину елементного складу за глибиною шару синтезованих покриттів.

Це дало можливість проаналізувати склад за глибиною всієї плівки від поверхні до міжфазної межі плівка-підкладка, включаючи неконтрольовані домішки O і C, що з'являються із залишкової атмосфери в камері, в якій здійснювалося осадження плівок. На рис. 7а і рис. 7б представлені профілі елементів, що входять до складу покриття (Ti-Hf-Si)N, отримані за допомогою методу РЗР (включаючи неконтрольовані домішки).

Аналіз глибини проникнення утворюючих покриття елементів характеризує вплив ВЧ потенціалу зміщення на прискорений рух іонів в процесі формування покриття.

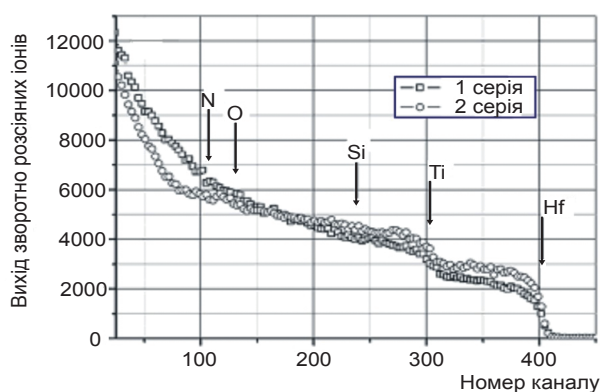


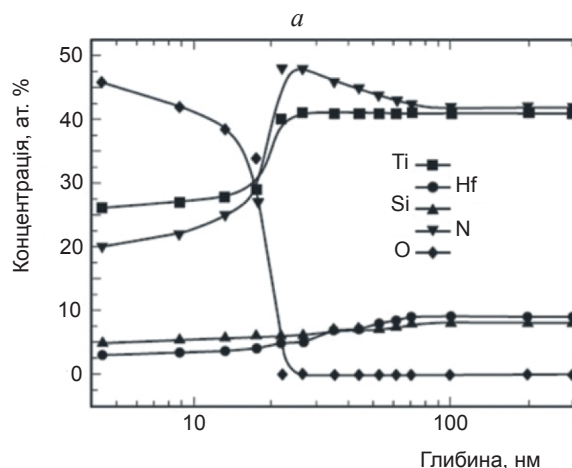
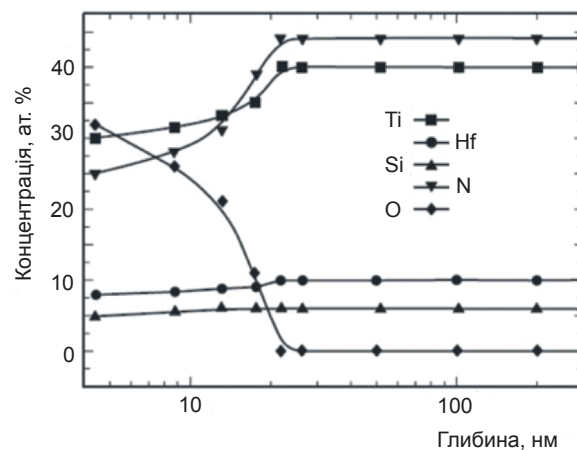
Рис. 6. Енергетичний спектр зворотного розсіювання іонів He⁺ з енергією 1,3 MeV, отриманий від зразка сталі з плівкою (Ti-Hf-Si)N: 1 — потенціал зміщення -100 В, P_N = 0,3 Па; 2 — потенціал зміщення -200 В, P_N = 0,7 Па Вихід зворотно розсіяних іонів

Для зразків з покриттям (Ti-Hf-Si)N (P_N = 0,3 Па, U = -100 В) отримана перша серія (рис. 6) з наступною стехіометрією плівки Ti — 40 ат. %; Hf — 9,0 ат. %; Si — 8,0 ат. %; N — 43 ат. % при товщині плівки (1 ± 0,012) мкм (рис. 8).

За умов потенціалу зміщення U = -200 В та P_N = 0,7 Па формувалася друга серія зразків із плівками на основі (Ti-Hf-Si)N (Ti — 28 ат. %; Hf — 18,0 ат. %; Si — 9,0 ат. %; N — 45 ат. %).

Наведені на рис. 7 профілі побудовані без урахування результатів ВІМС аналізу. З наведених результатів випливає, що кисень у покритті знаходиться лише в поверхневому шарі товщиною до 10–12 нм при товщині покриття понад мікрон. Концентрація Hf знаходиться на рівні 9–10 ат. %, Si міститься 5–6 ат. %. За глибиною концентрація гафнію і кремнію стабільна. На глибині понад 12 нм

суттєво зростає концентрація титану та азоту. Результати ВІМС аналізу, отримані для цього ж покриття представлені на рис. 8. Отримані за цим методом результати концентрації елементів – складових покриття суттєво корелюють з наведеними вище результатами.



б

Рис. 7. Профілі елементів за глибиною покриття системи (Ti-Hf-Si)N, отримані зі спектрів РЗР, з урахуванням того, що атомна щільність шару близька до атомної щільності нітриду титану: а — P_N = 0,3 Па, U = -100 В; б — P_N = 0,7 Па, U = -200 В

Наведений експериментальний результат пояснюється збільшенням тиску робочого газу (азоту), що викликає плавне зниження концентрації кремнію, обумовлене з одного боку тим, що середня кінетична енергія емітуючих з катода іонів титану (122 eV) вища, ніж у іонів кремнію (97 eV) [12]. Таким чином, в результаті зіткнень з газовою мішенню, відбувається «збіднення» плазмового потоку менш енергійними частинками. З іншого боку, цьому процесу також сприяє селективне розпорощення кремнію налітаючим потоком частинок [13]. При подальшому збільшенні

тиску азоту відбувається досить круте підвищення вмісту Si в покритті. Підвищення значення потенціалу зміщення на підкладинці, також впливає на величину енергії конденсації частинок і на концентрацію кремнію.

Дослідження морфології поверхні покриттів (Ti-Hf-Si)N при концентрації Ti — 25 ат. %; Hf — 12,5 ат. %; Si — 12,5 ат. %; N — 50 ат. % (товщина покриття 4,0 мкм) довели, що на поверхні покриттів присутня крапельна складова (рис. 9а) [14]. Відомо, що покриття, осаджені при різних тисках азоту, мають різний рівень внутрішніх напружень: висока мікротвердість, як правило, супроводжується вищими внутрішніми напруженнями, які активно релаксують (рис. 9б). Високу внутрішню напруженість у покритті визначає сильно нерівноважний стан що виникає у процесі формування покриття. Підвищений радіаційний стан, який стимулюється застосуванням імпульсного ВЧ зміщення сприяє умовам утримання сильно нерівноважного стану і таким чином впливає на фізико-механічні властивості сформованого покриття.

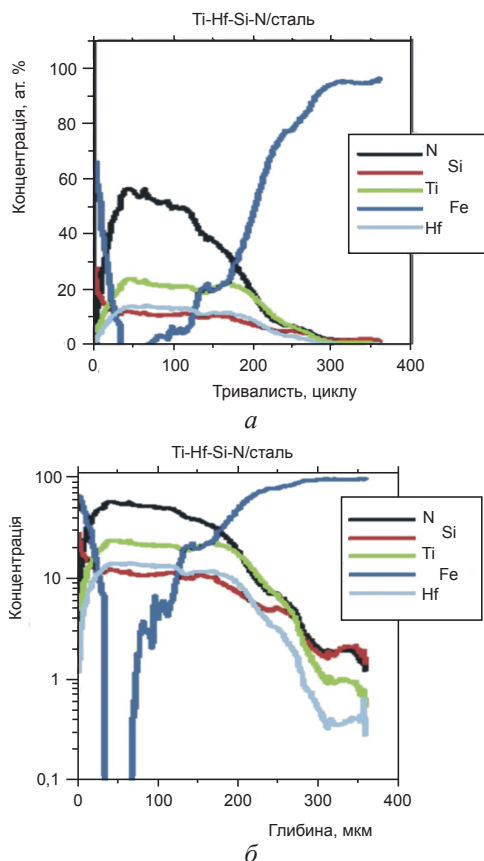


Рис. 8. Профілі елементів у плівці (Ti-Hf-Si)N, отримані за допомогою ВІМС аналізу при концентрації Ti — 40 ат. %; Hf — 9,0 ат. %; Si — 8,0 ат. %; N — 46 ат. %: а — в ат. %, звичайна шкала концентрації; б — в логарифмічній шкалі концентрації

Якщо провести порівняння морфології поверхні для зразків, отриманих при різному парціальному тиску азоту, то видно, що в порівнянні з покриттями, отриманими при тиску азоту $P_N = 0,3$ Па кількість крапельної складової при $P_N = 0,7$ Па зменшується (рис. 10). Збільшення тиску реакційного азотного середовища призводить до того, що кількість і розмір макрочастинок зменшується. Даний факт пов'язаний з утворенням нітридів у поверхневому шарі матеріалу, який випаровується, і таким чином з його теплофізичними властивостями.

На концентрацію крапельної фракції суттєво впливає застосування імпульсного потенціалу зміщення. Враховуючи те, що при наростанні імпульсу зростає енергія іонів, які бомбардують поверхню покриття, що формується, тим самим здійснюючи радіаційний вплив на елементи крапельної фракції. Краплі або зменшуються за розміром, або розпорошуються. Таким чином імпульсний ВЧ потенціал зміщення сприяє придушенню крапельної фракції у покритті.

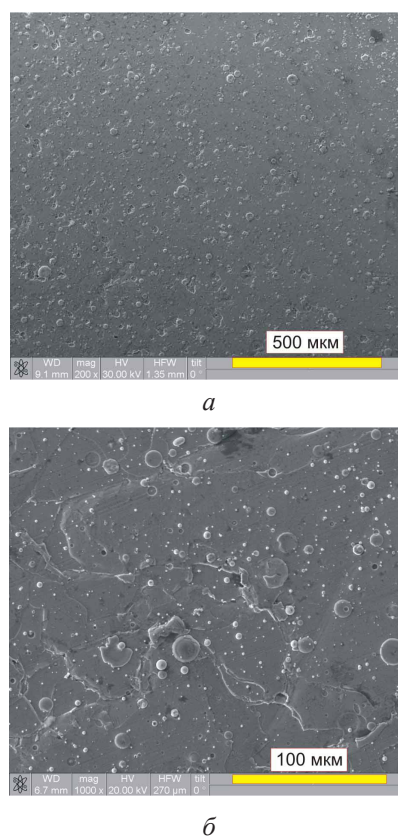
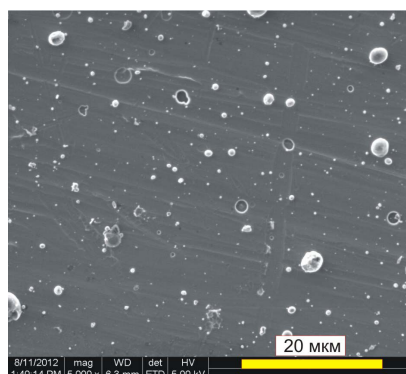
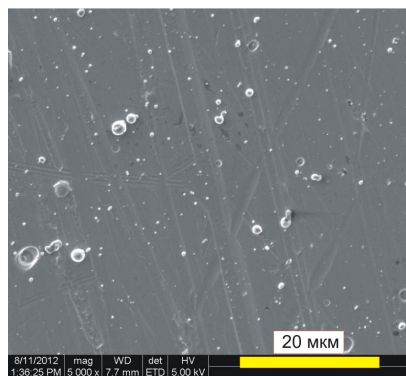


Рис. 9. Морфологія поверхні покриттів, отриманих при парціальному тиску азоту $P_N = 0,3$ Па: а — структура поверхні покриття; б — ділянки з міжшаровим відшаруванням покриття

Прискорення утворюючих покриття іонів також сприяє зменшенню розмірів кристалітів шляхом пришвидшення процесу сегрегації квазіаморфної фази на межі кристалітів твердого розчину, у даному випадку (Ti-Hf)N.



а



б

Рис. 10. Топографія поверхні покриттів на основі (Ti-Hf-Si)N: а — $P_N = 0,3$ Па, імпульсний потенціал зміщення $U_{ВЧ} = -200$ В; б — $P_N = 0,7$ Па, $U_{ВЧ} = -200$ В

Наведені вище результати свідчать, що в разі невисокої теплопровідності розпоршених матеріалів, властивої як титану, так і гафнію ($\lambda_{400}(\text{Ti}) = 20$ Вт/(м × К), $\lambda_{400}(\text{Hf}) = 22$ Вт/(м × К)) [14] посилюється генерація макрочастинок, що призводить до високої щільності в покриттях крапельної фракції.

Застосування сепарованого іонно-плазмового потоку з метою мінімізації крапельної складової в покритті [15–17] відкриває широкі можливості з нанесення покриттів на прецизійні деталі машин. Сепарація потоку призводить до зменшення кількості макрочастинок (рис. 11), що надає виробам з покриттям досконаліші фізико-механічні властивості, тим самим, підвищуючи його функціональні характеристики.

Застосування імпульсної ВЧ стимуляції в умовах сепарації іонно-плазмових потоків

при вакуумно-дуговому осадженні покриттів за рахунок підвищення радіаційного впливу на процес формування сприяє підвищенню швидкості осадження покриття та усуненню з покриття крапельної фракції. Однак високі значення потенціалу зміщення можуть негативно впливати на якісні характеристики іонно-плазмових покриттів.

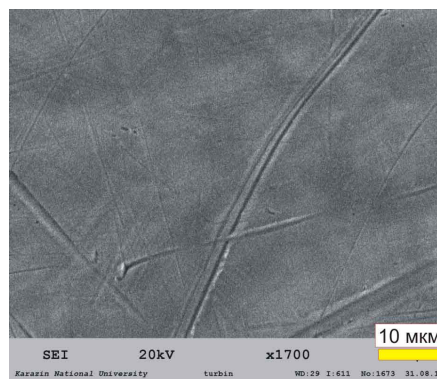


Рис. 11. Морфологія поверхні покриття на основі (Ti-Hf-Si)N, отриманого за допомогою сепарованого плазмового потоку при $P_N = 0,7-0,8$ Па, $U = -200$ В (товщина покриття $\sim 1,0$ мкм)

У роботі [20] з використанням комплексу взаємодоповнюючих методик досліджено вплив негативного потенціалу зміщення, що подається на підкладку при осадженні, на елементний склад, структурний стан і механічні властивості вакуумно-дугових нітридних покриттів системи (Ti-Al-Si-Y)N. Виявлено радіаційно-стимульований вплив високих потенціалів зміщення (до -500 В), що призводить до селективного розпоршення матеріалу мішені, високої мікрореформації покриття, малого розміру кристалітів і їх переважної орієнтації з віссю [110]. Значені характеристики покриттів визначають їх невисоку твердість ($H = 6,95$ ГПа) і схильність до інтенсивного зношування при скретч-тестових і трибологічних випробуваннях. При потенціалах зміщення приблизно -200 В реалізуються умови для формування кристалітів стехіометричного складу із середнім розміром 140 нм і переважною орієнтацією з віссю [111], перпендикулярної поверхні зростання, покриття переходить у надтвердий стан з $H = 49,5$ ГПа, характеризується високою стійкістю до стирання і низьким рівнем зношування при трибологічних випробуваннях. На рис. 12 зображено морфологію

поверхні покриттів системи (Ti-Al-Si-Y)N, отриманих при потенціалах зміщення $U = -200$ В та $U = -500$ В. Морфологія поверхні покриттів системи (Ti-Al-Si-Y)N, отриманих при різних потенціалах зміщення U відрізняється за однорідністю поверхневих утворень (рис. 12). Після полірування для видалення крапельної фази видно, що порівняно однорідна структура полірованої частини покриття, отриманого при потенціалі зміщення $U = -200$ В (рис. 12а) переходить в різномірну структуру для покриття, отриманого при $U = -500$ В (рис. 12б). В останньому випадку спостерігаються ділянки з явно вираженим плавленням, що може бути пов'язано з високою локальною температурою в умовах розвитку каскадного дефектоутворення в умовах високих енергій частинок, які осаджуються [21].

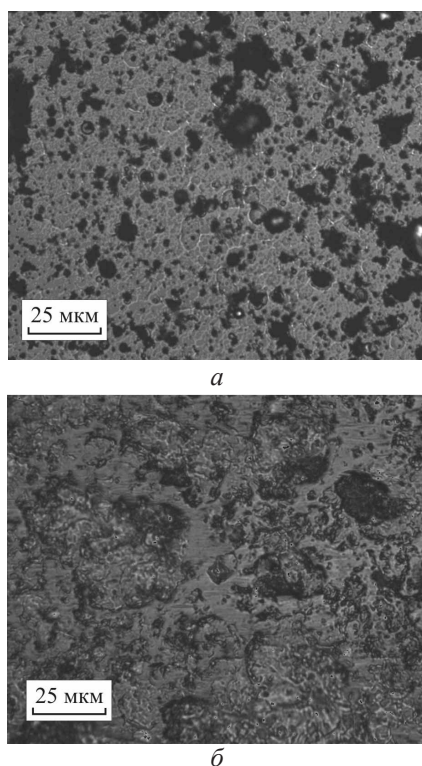


Рис. 12. Морфологія поверхні полірованих покриттів системи (Ti-Al-Si-Y)N, отриманих вакуумно-дуговим методом при потенціалі зміщення U , В: а — 200, б — 500 [20]

Радіаційно-стимульовані процеси в умовах бомбардування поверхні покриття, що осаджується за умов потенціалу зміщення $U = -500$ В позначаються на елементному складі покриття через селективне розпорошення легких і слабозв'язаних частинок з поверхні. На рис. 13 наведені характерні енергодисперсійні спектри.

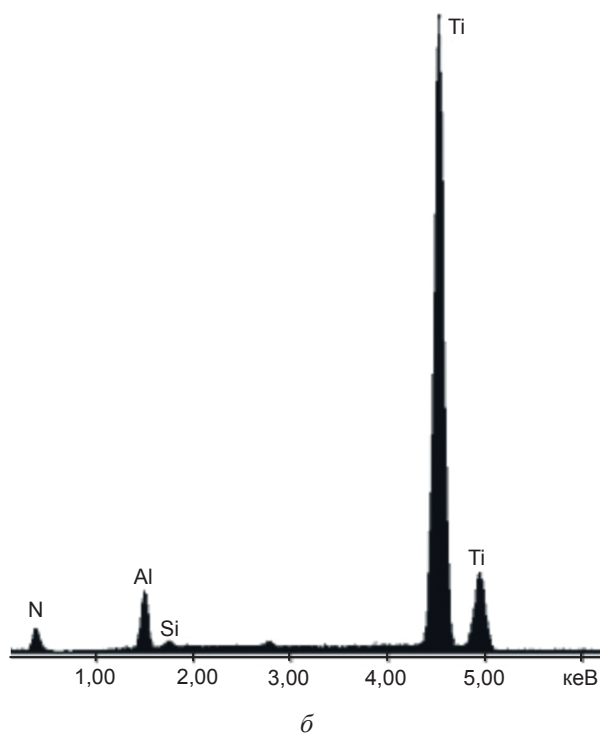
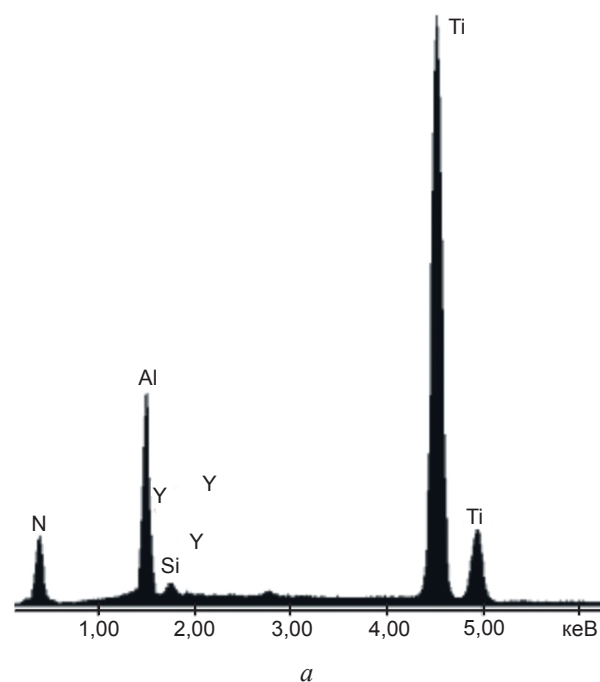


Рис. 13. Енергодисперсійні спектри покриттів системи (Ti-Al-Si-Y)N: а — $U = -200$ В, б — $U = -500$ В

Видно, що для покриттів, отриманих при потенціалі зміщення $U = -200$ В, виявляється весь елементний склад катода (Ti — 58 ат. %; Al — 38 ат. %; Si — 3 ат. %, Y — 1 ат. %), а вміст азоту близький до 50 %. Це свідчить про стехіометрію мононітриду.

Для покриттів, отриманих при $U = -500$ В спостерігається значне збіднення покриття за легкими елементами Al і Si, ітрій не виявляється, а також значно зменшується

вміст атомів азоту. Такі зміни можуть бути пов'язані з балістичним розпорошенням при якому переважно з поверхні видаляються легкі слабозв'язані атоми.

Таким чином змінюючи фізико-технологічні параметри осадження (імпульсний ВЧ потенціал зміщення, парціальний тиск азоту) можливо впливати на морфологію поверхні при формуванні покриттів, а також змінювати вміст компонентів покриттів [17, 18].

ВИСНОВКИ

Досліджено вплив застосування експериментального зразок імпульсного ВЧ генератора у вакуумно-дуговій установці на фізико-механічні властивості сформуванних наноструктурованих покриттів на основі системи (Ti-Hf-Si)N та (Ti-Al-Si-Y)N.

Встановлено, що при роботі ВЧ імпульсного генератора зі спадаючою напругою протягом кожного імпульсу поєднуються дві основні технологічні операції нанесення покриттів (очищення і осадження), які раніше в установках вакуумно-дугового осадження виконувалися окремо. Це дозволяє здійснювати вибір фізичних параметрів осадження, від яких істотно залежать фізико-механічні властивості покриттів, а також скорочує тривалість процесу нанесення покриттів і, в цілому, підвищує продуктивність роботи установок типу «Булат».

Експериментально доведено, що застосування імпульсного ВЧ генератора при стимулюванні осадження покриттів іонно-плазмовими методами впливає на розмір кристалітів отриманих покриттів, що визначає фізико-механічні характеристики покриттів.

Варіюванням значень імпульсного ВЧ потенціалу зміщення на підкладинці, можливо керувати енергією конденсованих частинок, що визначає концентрацію формуючих покриття елементів.

Застосування імпульсного ВЧ генератора в процесі формування наноструктурованих покриттів сприяє зменшенню вмісту крапельної фракції в покриттях. Таким чином значення імпульсного потенціалу зміщення впливають на морфологію поверхні осаджених покриттів і на триботехнічні характеристики: коефіцієнт тертя та адгезійну міцність.

Робота виконана за фінансової підтримки Міністерством освіти і науки України за НДР 0115U000477, 0115U003166. Автор вдячний професору кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна В. М. Бересневу за обговорення роботи та важливі зауваження.

ЛІТЕРАТУРА

1. Гриценко В. И., Береснев В. М., Швеце О. М. Использование ВЧ разряда в методе вакуумно-дугового осаждения покрытий // Физическая инженерия поверхности. — 2003. — Т. 1, № 1. — С. 37–44.
2. Береснев В. М., Толлок В. Т., Гриценко В. И., Демьяненко Ю. В., Чунадра А. Г. Получение соединения AlN, Al₂O₃ из потоков плазмы вакуумной дуги с использованием ВЧ напряжения // Вестник ХНУ, серия «Ядра, частицы, поля». — 2003. — Вып. (22), № 601. — С. 101–105.
3. Падалка В. Г., Гутник Г. Н., Аксенов И. И. и др. Опыт эксплуатации и повышение эффективности использования установок «Булат». Обзор. — М.: ЦНИИАтоминформ, 1986. — 56 с.
4. Андреев А. А., Саблев Л. П., Григорьев С. Н. Вакуумно-дуговые покрытия. — Харьков: ННЦ ХФТИ, 2010. — 317 с.
5. Береснев В. М., Перлов Д. Л., Федоренко А. И. Экологически безопасные вакуумно-плазменное оборудование и технологии нанесения покрытий. — Харьков: ХИСПИ, 2003. — 292 с.
6. Beresnev V. M., Gritsenko V. I., Tolok V. T., Shvets O. M. High-frequency charged gas plasma activation of material surface in process of coating // Intern. Confer. Modification of Properties of Surface Layers MPSL-93. — 1993. — Sumy (Ukraine). — P. 44–45.
7. Пат. 2363 Украина, МКИ С23 С14/00. Устройство для нанесения покрытий в вакууме / В. Т. Толлок, О. М. Швеце, В. Ф. Лымарь, В. М. Береснев, В. И. Гриценко, М. Г. Кривонос. — № 4824783/21. Заявлено 11.05.90; Опубл. 15.07.94. Бюл. № 13. — 10 с.
8. Береснев В. М., Швеце О. М., Беляева Т. Н. Особенности ввода высокочастотной энергии в потоке плазмы // Физическая инженерия поверхности. — 2005. — Т. 3,

- № 1–2. — С. 71–73.
9. Швец О. М., Береснев В. М., Турбин П. В., Грудницкий В. В., Немченко У. С., Колесников Д. А. Применение импульсного ВЧ генератора с ударным контуром в методе вакуумно-дугового осаждения при синтезе наноструктурированных покрытий // Физическая инженерия поверхности. — 2011. — Т. 9, № 1. — С. 32–39.
 10. Демиденко И. И., Ломино Н. С., Овчаренко В. Д. и др. О механизме ионизации реакционного газа в вакуумно-дуговом разряде // ЖТФ. — 1984. — Т. 54, вып. 8. — С. 1534–1538.
 11. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Береснев В. М., Кирик Г. В., Колесников Д. А., Комаров Ф. Ф., Конарский П., Махмудов Н. А., Каверин М. В., Грудницкий В. В. Стехиометрия, фазовый состав и свойства сверхтвердых наноструктурных пленок Ti-Hf-Si-N, полученных с помощью вакуумно-дугового источника в высокочастотном разряде // ПЖТФ. — 2011. — Т. 37, № 13. — С. 91–97.
 12. Yushkov G. Yu., Anders A., Oks E. M., Brown I. G. Ion velocities in vacuum arc plasmas // Journal of Applied Physics. — 2000. — Vol. 88, No. 10. — P. 5618–5622.
 13. Береснев В. М., Погребняк А. Д., Соболев О. В., Грудницкий В. В., Маликов Л. В. Получение методом вакуумно-дугового осаждения и исследование структурно-фазового состояния пленок (Ti-Hf-Si)N // Материалы 4-ой Международной научной конференции «Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур, ФММН'2010» [6–8 октября, 2010]. — Харьков, Украина. — С. 500–502.
 14. Ho C. Y., Powel R. W., Liley P. E. Thermal Conductivity of the Elements // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1972. — Vol. 1, No. 2. — P. 279–421.
 15. Anders A. Cathodic Arcs. — New York; Springer Science + Business Media, 2008. — 540 p.
 16. Аксенов И. И. Вакуумная дуга в эрозионных источниках плазмы. — Харьков: ННЦ «ХФТИ», 2005. — 212 с.
 17. Турбин П. В. Эволюция морфологии поверхности покрытий (Ti-Hf-Si)N при термическом воздействии // Физическая инженерия поверхности. — 2015. — Т. 13, № 3. — С. 406–412.
 18. Beresnev V. M., Klimenko S. A., Toryanik I. N., Pogrebnyak A. D., Sobol O. V., Turbin P. V., Grankin S. S. Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow // Journal of Superhard Materials. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 29–34.
 19. Grudnitskiy V. V., Beresnev V. M., Drobyshevskaya A. A., Turbin P. V., Toryanik I. N., Grankin S. S., Kolesnikov D. A., Nemchenko U. S. Elemental and phase analysis of nanocomposite coatings on basis Ti-Hf-Si-N system received by the vacuum-arc deposition method // Physical surface engineering. — 2012. — Vol. 10, No. 3. — P. 286–294.
 20. Береснев В. М., Соболев О. В., Погребняк А. Д., Литовченко С. В., Клименко С. А., Столбовой В. А., Сребнюк П. А., Манохин А. С., Ковалёва М. Г., Новиков В. Ю., Мейлехов А. А., Немченко У. С., Бармин А. Е., Турбин П. В. Структура и механические свойства вакуумно-дуговых покрытий системы TiAlSiY, осажденных в азотной атмосфере // Физика и химия обработки материалов. — 2017, № 2. — С. 34–43.
 21. Sobol' O. V., Andreev A. A., Grigoriev S. N., Gorban' 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, No. 3. — P. 195–203.

REFERENCES

1. Gricenko V. I., Beresnev V. M., Shvec O. M. Ispol'zovanie VCh razryada v metode vakuumno-dugovogo osazhdeniya pokrytij // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2003. — Vol. 1, No. 1. — P. 37–44.
2. Beresnev V. M., Tolok V. T., Gricenko V. I., Dem'yanenko Yu. V., Chunadra A. G. Poluchenie soedineniya AlN, Al₂O₃ iz potokov plazmy vakuumnoj dugi s ispol'zovaniem VCh napryazheniya // Vestnik HNU, seriya «Yadra, chasticy, polya». — 2003. — Vyp. (22), No. 601. — P. 101–105.
3. Padalka V. G., Gutnik G. N., Aksenov I. I. i dr. Opyt ekspluatatsii i povyshenie effektivnosti ispol'zovaniya ustanovok «Bulat». Obzor. — M.: CNIIatominform, 1986. — 56 p.
4. Andreev A. A., Sablev L. P., Grigor'ev S. N.

- Vakuumno-dugovye pokrytiya. — Har'kov: NNC HFTI, 2010. — 317 p.
5. Beresnev V. M., Perlov D. L., Fedorenko A. I. Ekologicheski bezopasnye vakuumno-plazmennoe oborudovanie i tehnologii naneseniya pokrytij. — Har'kov: HISPI, 2003. — 292 p.
 6. Beresnev V. M., Gritsenko V. I., Tolok V. T., Shvets O. M. High-frequency charged gas plasma activation of material surface in process of coating // Intern. Confer. Modification of Properties of Surface Layers MPSL-93. — 1993. — Sumy (Ukraine). — P. 44–45.
 7. Pat. 2363 Ukraina, MKI S23 S14/00/. Ustrojstvo dlya naneseniya pokrytij v vakuume / V. T. Tolok, O. M. Shvec, V. F. Lyamar', V. M. Beresnev, V. I. Gricenko, M. G. Krivonos. — № 4824783/21. Zayavleno 11.05.90; Opubl. 15.07.94. Byul. № 13. — 10 p.
 8. Beresnev V. M., Shvec O. M., Belyaeva T. N. Osobennosti vvoda vysokochastotnoj energii v potoke plazmy // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2005. — Vol. 3, No. 1–2. — P. 71–73.
 9. Shvec O. M., Beresnev V. M., Turbin P. V., Grudnickij V. V., Nemchenko U. S., Kolesnikov D. A. Primenenie impul'snogo VCh generatora s udarnym konturom v metode vakuumno-dugovogo osazhdeniya pri sinteze nanostrukturirovannyh pokrytij // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2011. — Vol. 9, No. 1. — P. 32–39.
 10. Demidenko I. I., Lomino N. S., Ovcharenko V. D. i dr. O mehanizme ionizacii reakcionnogo gaza v vakuumno-dugovom razryade // ZhTF. — 1984. — Vol. 54, vyp. 8. — P. 1534–1538.
 11. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M., Kirik G. V., Kolesnikov D. A., Komarov F. F., Konarskij P., Mahmudov N. A., Kaverin M. V., Grudnickij V. V. Stehiometriya, fazovyj sostav i s Ti-Hf-Si-N, 2011. — Vol. 37, No. 13. — P. 91–97.
 12. Yushkov G. Yu., Anders A., Oks E. M., Brown I. G. Ion velocities in vacuum arc plasmas // Journal of Applied Physics. — 2000. — Vol. 88, No. 10. — P. 5618–5622.
 13. Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Sobol' O. V., Grudnickij V. V., Malikov L. V. Poluchenie metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniyai issledovanie strukturno-fazovogo sostoyaniya plenok (Ti-Hf-Si)N // Materialy 4-uj Mezhdunarodnoj nauchnoj konferencii «Fiziko-himicheskie osnovy formirovaniya i modifikacii mikro- i nanostruktur, FMMN'2010» [6–8 oktyabrya, 2010]. — Har'kov, Ukraina. — P. 500–502.
 14. Ho C. Y., Powel R. W., Liley P. E. // Thermal Conductivity of the Elements // J. Phys. Chem. Ref. Data. — 1972. — Vol. 1, No. 2. — P. 279–421.
 15. Anders A. Cathodic Arcs. — New York; Springer Science + Business Media, 2008. — 540 p.
 16. Aksenov I. I. Vakuumnaya duga v erozionnyh istochnikah plazmy. — Har'kov: NNC «HFTI», 2005. — 212 p.
 17. Turbin P. V. Evolyuciya morfologii poverhnosti pokrytij (Ti-Hf-Si)N pri termicheskom vozdeystvii // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2015. — Vol. 13, No. 3. — P. 406–412.
 18. Beresnev V. M., Klimenko S. A., Toryanik I. N., Pogrebnyak A. D., Sobol' O. V., Turbin P. V., Grankin S. S. Superhard coatings of the (Zr-Ti-Si)N and (Ti-Hf-Si)N systems produced by vacuum-arc deposition from a separated flow // Journal of Superhard Materials. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 29–34.
 19. Grudnitskiy V. V., Beresnev V. M., Drobysheskaya A. A., Turbin P. V., Toryanik I. N., Grankin S. S., Kolesnikov D. A., Nemchenko U. S. Elemental and phase analysis of nanocomposite coatings on basis Ti-Hf-Si-N system received by the vacuum-arc deposition method // Physical surface engineering. — 2012. — Vol. 10, No. 3. — P. 286–294.
 20. Beresnev V. M., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Litovchenko S. V., Klimenko S. A., Stolbovoj V. A., Srebnyuk P. A., Manohin A. S., Kovaleva M. G., Novikov V. Yu., Mejlehev A. A., Nemchenko U. S., Barmin A. E., Turbin P. V. Struktura i mehanicheskie svojstva vakuumno-dugovyh pokrytij sistemy TiAlSiY, osazhdennyh v azotnoj atmosfere // Fizika i himiya obrabotki materialov. — 2017, No. 2. — P. 34–43.
 21. Sobol' O. V., Andreev A. A., Grigoriev S. N., Gorban' 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, No. 3. — P. 195–203.

ОПТИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПЛЁНОК TbSb

З. Джабуа, Н. Туркадзе, А. Гигинеишвили

*Грузинский технический университет, Департамент физики,
Тбилиси, Грузия*

Поступила в редакцию 27.09.2017

Методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников компонентов и методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала приготовлены тонкие поликристаллические плёнки TbSb. При комнатной температуре исследованы спектры отражения и поглощения в области энергии фотонов 0,08–5 Эв. Вычислены энергетические зависимости действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, функции потерь. Проанализировано поведение спектральной зависимости оптических параметров. Методом полного истирания исследована относительная механическая прочность приготовленных плёнок.

Ключевые слова: отражение, поглощение, диэлектрическая проницаемость, функция потерь, механическая прочность.

ОПТИЧНІ І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПЛІВОК TbSb

З. Джабуа, Н. Туркадзе, А. Гігінеішвілі

Методом вакуумно-термічного випаровування з двох незалежних джерел компонентів і методом дискретного вакуумно-термічного випаровування попередньо синтезованого матеріалу приготовлені тонкі полікристалічні плівки TbSb. При кімнатній температурі досліджені спектри відображення і поглинання в області енергії фотонів 0,08–5 еВ. Обчислені енергетичні залежності дійсної та уявної частини діелектричної проникності, функції втрат. Проаналізовано поведінку спектральної залежності оптичних параметрів. Методом повного стирання досліджена відносна механічна міцність приготованих плівок.

Ключові слова: відображення, поглинання, діелектрична проникність, функція втрат, механічна міцність.

THE OPTICAL AND MECHANICAL PROPERTIES OF TbSb

Z. Jabua, N. Turkadze, A. Giginishvili

A processes has been developed for growth of thin crystalline thin films TbSb by thermal evaporation using Tb and Sb separate sources and by discrete thermal evaporation of preliminary synthesized volume material TbSb. The room-temperature optical spectra reflectivity and absorption have been studied at photon energy 0.08–5 eV. Power dependences of the real and imaginary part of dielectrical permittivity, lost punction are calculated. By the method of the complete attrition mechanical strength of prepared films is defined. It is shown that mechanical strength of the films prepared by method of discrete evaporation is higher than durability of the films prepared by the evaporation method from two independent sources.

Keywords: film, refraction, absorption, dielectrical permittivity, lost-punction, complete attrition durability.

ВВЕДЕНИЕ

Моноантимониды редкоземельных элементов (РЗЭ) имеют интересные физические свойства и привлекают внимание, как с практической, так и теоретической точки зрения [1–5]. Они являются удобными объектами для изучения фундаментальных явлений физики и химии твёрдого тела. Однако не все соединения изучены достаточно полно.

К таким мало изученным соединениям относится моноантимонид тербия.

Целью настоящей работы являлась разработка технологии приготовления тонких кристаллических плёнок TbSb; рентгенографическое и электронографическое изучение и микрозондовый рентгеновский анализ приготовленных плёнок; исследование спектральных зависимостей коэффициентов

отражения и поглощения, спектров действительной и мнимой части диэлектрической проницаемости, функции потерь и исследование механической прочности.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Тонкие плёнки TbSb были приготовлены двумя методами: методом испарения из двух независимых источников компонентов и методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного объемного материала. При первом методе испарение Tb происходило при температуре ~1800 К а Sb — при 795 К. Температура подложки варьировалась в пределах 700–1200 К. При втором методе температура испарителя изменялась в пределах 2350–2400 К, а подложки — в пределах 1100–1250 К. Подложками служили пластины, изготовленные из монокристаллического кремния с ориентацией плоскости (111), ситалла и лейкосапфира.

На пленках TbSb при комнатной температуре в области энергии фотонов 0,08–5 эВ снимали спектры отражения и пропускания. Спектры поглощения вычисляли с помощью измеренных спектров отражения и поглощения. Иногда плёнки, имеющие интересные физические свойства, характеризуются низкой механической прочностью, что мешает их практическому применению, поэтому изучение механической прочности плёнок является актуальной задачей.

В представленной работе методом полного истирания определена относительная механическая прочность плёнок TbSb, приготовленных на различных подложках (монокристаллический кремний, ситалл, лейкосапфир). Сущность метода заключается в том, что о механической прочности плёнки и о степени её адгезии к подложке можно судить по той работе, которую нужно затратить для того, чтобы полностью стереть плёнку с поверхности подложки [6]. Таким образом, прочность плёнки при постоянной нагрузке практически измеряется числом проходов, которые требуются для полного истирания плёнки с подложки. Поскольку для описанной методики решающим фактором является толщина, плёнки все исследуемые нами плёнки имели одинаковую

толщину — 0,7 мкм, а нагрузка также была одинаковой и составляла 250 г.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Многочисленные эксперименты показали, что при приготовлении плёнок методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников оптимальными температурными режимами являются $T_{\text{Yb}} = 1800$ К, $T_{\text{Sb}} = 795$ К и $T_{\text{подл.}} = 1230$ К, а при напылении методом дискретного вакуумного испарения — $T_{\text{исп.}} = 2370$ К, $T_{\text{подл.}} = 1240$ К.

Согласно анализу рентгенодифрактограмм и электронограмм все плёнки имели кубическую структуру типа NaCl. Параметр решетки, вычисленный по рентгенодифрактограммам составляет $a = 6,16 \pm 0,04$ Å, что хорошо согласуется с литературными данными для объемных кристаллов [7]. Согласно рентгеновскому микроанализу пленки содержат $49 \pm 0,1$ ат % Tb и $50,1 \pm 0,1$ % Sb и по снимкам поверхности пленки, снятых во вторичных рентгеновских лучах, Tb и Sb распределены достаточно равномерно.

На рис. 1 приведена спектральная зависимость отражения и поглощения и, рассчитанные на их основе показатели отражения и поглощения. Как видно из рисунка, спектр отражения имеет четыре особенности: глубокий минимум около 0,30 эВ, который сопровождается ярко выраженным длинноволновым краем отражения; хорошо сформированная полоса отражения с максимумом при 0,48 эВ; минимум при 0,23 эВ и структура при 1,63 эВ. На спектральной зависимости поглощения выделяется область относительной прозрачности вблизи 0,43 эВ, структура при 0,24 эВ и резкое увеличение коэффициента поглощения при энергиях ниже 0,14 эВ.

Объяснение поведения оптических спектров TbSb затруднено, поскольку в научной литературе нет данных об энергетической зонной структуре. Единственное, что можно утверждать достаточно уверенно, глубокий минимум отражения и связанное с ним длинноволновое увеличение отражения связано с плазменными колебаниями носителей заряда. Трудно интерпретировать также структурные особенности спектров при энергиях близких 0,48 эВ. С одной стороны

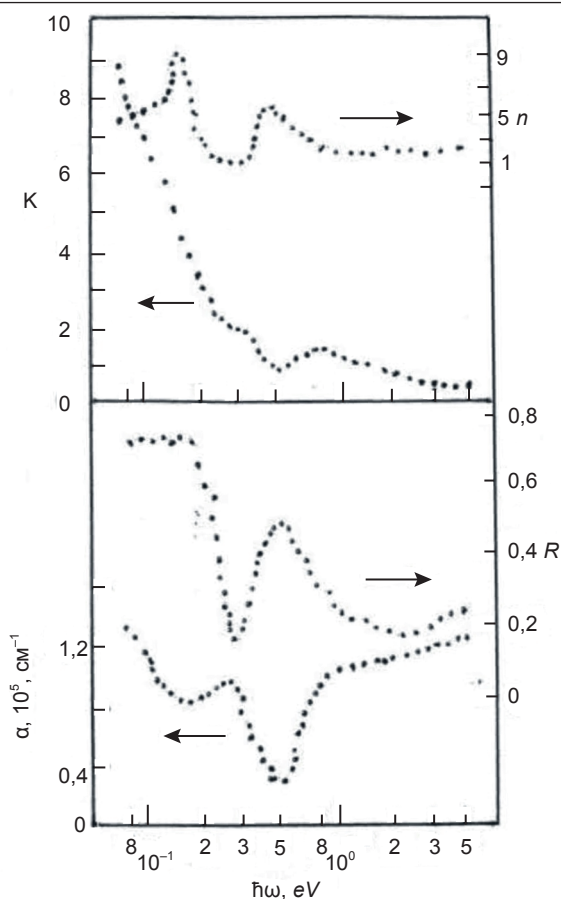


Рис. 1. Спектральные зависимости отражения (R), поглощения (α), показателей отражения (K) и поглощения (n) пленок TbSb

можно допустить, что аналогично спектрам отражения кристаллов моноантимонида самария [8] в данной области спектра определяющую роль играет фундаментальное поглощение с энергией межзонных переходов 0,50 эВ. Для оценки ширины запрещённой зоны обязательно нужно учесть поправку, связанную с положением уровня Ферми, которая соответствует полному перерождению. С другой стороны существуют несколько возражений против такого объяснения: когда концентрация носителей заряда высока $\sim 3 \cdot 10^{21} \text{ см}^{-3}$ и эффективная масса порядка массы свободного носителя заряда m_0 (в точке X зоны Бриллюэна имеется d зона проводимости), энергия Ферми (0,75 эВ) уже в полтора раза больше возможной энергии межзонных переходов; если в металлоподобных соединениях трёхвалентных редкоземельных элементов наблюдается широкая полоса отражения (шириной в несколько эВ), связанная с межзонными переходами, для моноантимонида тербия, как это видно из рис. 2, полуширина полосы отражения, которую можно

отнести к межзонным переходам электронов, составляет лишь 0,41 эВ.

Эти замечания в какой то степени могут быть отвергнуты, если при интерпретации оптических спектров в близости уровня Ферми допустим возможность существования подзон с очень высокой плотностью состояния — не только d , но и f и $f-d$ состояния. В этом случае, по видимому, структуры оптических спектров около 0,48 эВ определяются переходами типа f и $f-d$.

На основе спектральных зависимостей отражения и поглощения были рассчитаны спектры действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) части диэлектрической проницаемости и функции потерь $\text{Im}\epsilon^{-1}$ (рис. 2). Из рис. 2 следует, что в глубокой инфракрасной области ϵ_1 стремится к очень большим отрицательным значениям, что указывает на то, что в оптических процессах существенную роль играют свободные носители заряда. После этого ϵ_1 трижды меняет знак: дважды с положительным наклоном ($d\epsilon_1/d\omega > 0$) — 0,14 эВ и 0,37 эВ, с этим последним значением хорошо согласуется энергетическое положение максимума функции потерь.

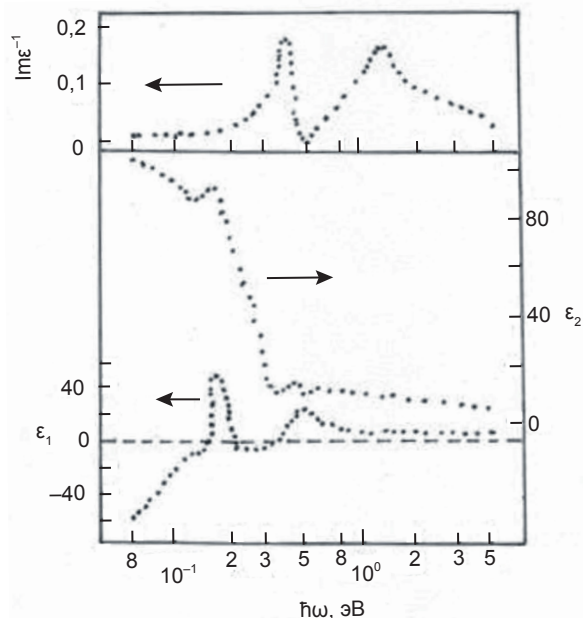


Рис. 2. Спектральные зависимости действительной (ϵ_1) и мнимой (ϵ_2) части диэлектрической проницаемости и функции потерь ($\text{Im}\epsilon^{-1}$) пленок TbSb

Соответственно энергия 0,38 эВ вероятно соответствует плазменному резонансу. В плёнках моноантимонида тербия из-за близости этой энергии и энергии полосы

поглощения затухание велико, возбуждённые плазменные колебания демпфированы и «истинная» плазменная частота должна быть выше оценённой частоты. Оптические свойства моноантимонидов изучены слабо. Характерное относительно низкоэнергетическое положение основной полосы поглощения хорошо видно и на спектрах показателя поглощения и мнимой части диэлектрической проницаемости. Вместе с тем довольно резкое увеличение показателя поглощения и мнимой части диэлектрической проницаемости в длинноволновой части спектра, существование хорошо сформированной структуры в спектрах показателя преломления и действительной части диэлектрической проницаемости, изменение знака действительной части диэлектрической проницаемости с отрицательным наклоном ($d\varepsilon_1/d\omega < 0$) говорят о значительном вкладе внутризонных переходов и сложном строении зоны.

Результаты измерений относительной механической прочности приготовленных плёнок приведены в табл. 1. Как видно из табл. 1, относительная механическая

прочность увеличивается в зависимости от материала подложки с последовательностью: монокристаллический кремний-ситалл-лейкосапфир для всех плёнок вне зависимости от метода получения. Этот факт может быть связан с тем, что коэффициент теплового расширения лейкосапфира ближе коэффициенту теплового расширения ТЬСБ, в то время как разность этих параметров для кремния больше, а для ситалла занимает промежуточное положение (табл. 2). Чем больше разность коэффициентов теплового расширения подложки и плёнки, тем большее напряжение возникает в плёнке, что в конечном счёте уменьшает механическую прочность.

Вместе с тем механическая прочность плёнок, приготовленных методом дискретного испарения, у всех подложек выше механической прочности плёнок, приготовленных испарением из двух независимых источников компонентов, что по-видимому вызвано тем, что плёнки, приготовленные дискретным испарением, имеют более совершенную кристаллическую структуру.

Таблица 1

Относительная механическая прочность плёнок ТЬСБ

Число проходов для полного истирания, при различных материалах подложки		
Плёнки получены вакуумно-термическим испарением из двух независимых источников		
Монокристаллический кремний	Ситалл	Сапфир
32–46	50–55	68–74
Плёнки получены методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала		
Монокристаллический кремний	Ситалл	Сапфир
48–51	65–70	81–86

Таблица 2

Значения коэффициентов теплового расширения

Соединение	Коэффициент теплового расширения α, 10^{-6} град$^{-1}$	Среднее значение для температурного интервала, К	Литература
ТЬСБ	12,0	300–980	[7]
Кремний	2,54	300–1050	[9]
Ситалл	4,1	298–573	[9]
Лейкосапфир	8,1	298–573	[9]

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом термического испарения в вакууме из двух независимых источников и методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного объемного материала выращены тонкие кристаллические плёнки TbSb на различных подложках (монокристаллический кремний, ситалл, лейкосапфир). Плёнки имели кубическую кристаллическую решётку типа NaCl с параметром решётки $a = 6,16 \pm 0,04 \text{ \AA}$.

В области энергии фотонов 0,08–5 эВ измерены спектры отражения и поглощения, на основе которых вычислены спектры реальной и мнимой части диэлектрической проницаемости и функции потерь. Сделано предположение, что сложный характер спектральных зависимостей оптических параметров связан с межзонными переходами.

Методом полного истирания измерена относительная механическая прочность плёнок, приготовленных методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников компонентов и методом дискретного вакуумно-термического испарения предварительно синтезированного материала. Установлено, что механическая прочность плёнок, приготовленных дискретным испарением, выше прочности плёнок, полученных испарением из двух источников. Приводится возможный механизм этого различия.

Авторы благодарны Г. Недбай и Т. Малофеевой за помощь в проведении оптических исследований.

ЛИТЕРАТУРА

1. Nakane H., Yamazaki S., Fujishiro H., Yamaguchi T., Yosizawa S., Numazava T., Okamura M. Low temperature properties of HoSb, DySb and GdSb // *Cryocoolers*. — 2002. — Vol. 10. — P. 443–448.
2. Norris K. J., Lohn A. J., Onishi T., Coleman E., Wong V., Shakouri A., Tompa G. S., Kobayashi N. P. MOCVD Growth of Erbium Monoantimonide Thin Film and Nanocomposites for Thermoelectrics // *J. of Electronic Materials*. — 2012. — Vol. 41, No. 5. — P. 971–976.
3. Nakane H., Yamazaki T., Yosizawa S., Numazava T. Specific heat and magnetic properties of GdSb // *Cryocoolers*. — 2002. — Vol. 12. —

P. 467–471.

4. Singh S., Singh R. K., Gour A. High pressure phase transition and stability of CeSb, LaSb and LuSb with NaCl-type structure // *International Journal of Modern Physics B(INMPB)*. — 2010. — Vol. 24, No. 18. — P. 3543–3550.
5. Singh S., Bhardwaj P. Study of effect covalency in heavy rare-earth monoantimonides up to 31 Gpa // *J. of Alloys and Compounds*. — 2011. — Vol. 509, No. 25. — P. 7047–7051.
6. Джабуа З. У., Гигинеишвили А. В. Механическая прочность тонких плёнок TmSe, TmS и LaBi // *Nano Studies*. — 2015. — № 11. — С. 151–154.
7. Кост М. Е., Шилов А. Л., Михеева В. И. и др. Соединения редкоземельных элементов // «Наука», М., 1983. — 272 с.
8. Jabua Z. U., Giginishvili A. V., Dadiani T. O. Electrophysical and optical properties of SmSb and TmSb thin films // *Abstracts. Spin electronics: novel physical phenomena and materials. International Conference. Tbilisi, Georgia, October, 22–24.* — 2007. — 62 p.
9. Новикова С. И. Тепловое расширение твёрдых тел. М.: «Наука», 1974. — 202 с.

REFERENCES

1. Nakane H., Yamazaki S., Fujishiro H., Yamaguchi T., Yosizawa S., Numazava T., Okamura M. Low temperature properties of HoSb, DySb and GdSb // *Cryocoolers*. — 2002. — Vol. 10. — P. 443–448.
2. Norris K. J., Lohn A. J., Onishi T., Coleman E., Wong V., Shakouri A., Tompa G. S., Kobayashi N. P. MOCVD Growth of Erbium Monoantimonide Thin Film and Nanocomposites for Thermoelectrics // *J. of Electronic Materials*. — 2012. — Vol. 41, No. 5. — P. 971–976.
3. Nakane H., Yamazaki T., Yosizawa S., Numazava T. Specific heat and magnetic properties of GdSb // *Cryocoolers*. — 2002. — Vol. 12. — P. 467–471.
4. Singh S., Singh R. K., Gour A. High pressure phase transition and stability of CeSb, LaSb and LuSb with NaCl-type structure // *International Journal of Modern Physics B(INMPB)*. — 2010. — Vol. 24, No. 18. — P. 3543–3550.
5. Singh S., Bhardwaj P. Study of effect covalency in heavy rare-earth monoantimonides up to 31 Gpa // *J. of Alloys and Compounds*. — 2011. —

- Vol. 509, No. 25. — P. 7047–7051.
6. Dzhabua Z. U., Gigineishvili A. V. *Mehani-cheskaya prochnost' tonkih plenok TmSe, TmS i LaBi // Nano Studies.* — 2015. — No. 11. — P. 151–154.
 7. Kost M. E., Shilov A. L., Miheeva V. I. i dr. *Soedineniya redkozemel'nyh elementov // «Nauka», M., 1983.* — 272 p.
 8. Jabua Z. U., Gigineishvili A. V., Dadiani T. O. *Electrophysical and optical properties of SmSb and TmSb thin films // Abstracts. Spin electronics: novel physical phenomena and materials. International Conference. Tbilisi, Georgia, October, 22–24.* — 2007. — 62 p.
 9. Novikova S. I. *Teplovoe rasshirenie tverdyh tel. M.: «Nauka», 1974.* — 202 p.

**АНАЛИЗ УСЛОВИЙ СИНТЕЗА
СВЕРХТВЕРДЫХ ПЛЕНОК ДИБОРИДА ТАНТАЛА
В МАГНЕТРОННЫХ РАСПЫЛИТЕЛЬНЫХ СИСТЕМАХ**

**А. А. Гончаров¹, А. Н. Юнда¹, А. В. Зыков², В. И. Фареник³,
И. В. Шелест¹, В. В. Буранич¹**

¹*Сумской государственной университет,
Сумы, Украина*

²*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина,
Харьков, Украина*

³*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,
Харьков, Украина*

Поступила в редакцию 09.10.2017

В данной работе проведены исследования параметров синтеза тонких пленок диборида тантала, полученных в системах ВЧ- и ПТ-магнетронного распыления. Сделан сравнительный анализ энергетических условий синтеза этих пленок. Показано, что в зависимости от метода, используемого для получения пленки (ВЧ или ПТ), существенно меняется количество и энергия ионов и нейтральных частиц, которые принимают участие в осаждении и формировании пленки на поверхности подложки, что приводит к формированию покрытий в различных структурных состояниях от аморфноподобного до нанокристаллического с текстурой роста перпендикулярной плоскости (00.1).

Ключевые слова: магнетронные распылительные системы, пленки диборида тантала, условия осаждения, структура, потенциал смещения.

**АНАЛІЗ УМОВ СИНТЕЗУ
НАДТВЕРДИХ ПЛІВОК ДИБОРИДУ ТАНТАЛУ
У МАГНЕТРОННИХ РОЗПИЛЮВАЛЬНИХ СИСТЕМАХ**

**О. А. Гончаров, А. М. Юнда, О. В. Зыков, В. І. Фаренік,
І. В. Шелест, В. В. Бураніч**

У даній роботі проведено дослідження параметрів синтезу тонких плівок дибориду танталу, отриманих в системах ВЧ і ПТ-магнетронного розпилення. Зроблено порівняльний аналіз енергетичних умов синтезу цих плівок. Показано, що в залежності від методу, використуваного для отримання плівки (ВЧ або ПТ), істотно змінюється кількість і енергія іонів та нейтральних частинок, які беруть участь в осадженні і формуванні плівки на поверхні підкладки, що призводить до формування покриттів в різних структурних станах від аморфноподібного до нанокристалічного з текстурою зростання перпендикулярною площині (00.1).

Ключові слова: магнетронні розпилювальні системи, плівки дибориду танталу, умови осадження, структура, потенціал зсуву.

**ANALYSIS OF SYNTHESIS
CONDITION OF HARD TANTALUM DIBORIDE
COATINGS IN MAGNETRON SPUTTERING SYSTEMS**

**A. A. Goncharov, A. N. Yunda, A. V. Zykov, V. I. Farenik,
I. V. Shelest, V. V. Buranich**

Study of the synthesis parameters of tantalum diboride thin films obtained in RF and DC magnetron sputtering systems was carried out in this paper. A comparative analysis of the synthesis energy conditions of these films was performed. It was shown that the amount, energy of the ions and neutral particles, participating in the deposition and formation of film on the surface of substrate, changes significantly depending on the method (RF or DC) used for film obtaining, which leads to the formation of coatings in different structural states from an amorphous to nanocrystalline with growth texture perpendicular to the plane (00.1).

Keywords: magnetron sputtering systems, tantalum diboride films, deposition conditions, structure, bias potential.

ВВЕДЕНИЕ

Тонкие пленки боридов переходных металлов, имеющие высокую температуру плавления и твердость, находят разнообразное применение в качестве коррозионно-стойких, термостойких и износостойких защитных покрытий в различных отраслях промышленности. Наиболее широкое распространение при нанесении таких покрытий получил метод нереактивного магнетронного распыления композиционных мишеней с участием ионной бомбардировки (nonreactive magnetron sputtering (NMS) of composite target with ion assistant bombardment) [1]. Изменяя внешние параметры процессов магнетронного распыления (рабочее давление, мощность разряда, температуру подложки, расстояние между мишенью и подложкой, потенциал смещения на подложке), можно изменять в широком диапазоне параметры плазмы в пространстве массопереноса. Соответственно, изменяются потоки заряженных и нейтральных частиц, которые принимают участие в осаждении и формировании пленок на поверхности подложки, что дает возможность получать покрытия различной структуры и состава с различными физико-механическими свойствами [1–3].

В работах [4–7] методом нереактивного распыления композиционных мишеней были получены покрытия из боридов хрома, титана, тантала, гафния. Систематическое исследование структуры и механических свойств этих пленок показало, что пленки с текстурой роста (00.1), состоящие из зерен с размерами ~20 нм, были сверхтвердыми с высокими значениями нанотвердости: $Hv = 44$ ГПа (CrB_2), 44 ГПа (HfB_2), 48,5 ГПа (TiB_2), 44 ГПа (TaB_2). Исследования состава по бору для TiB_2 , TaB_2 и HfB_2 показали увеличение отношения концентраций бор/металл = 2,2–2,6, что по мнению авторов связано с особенностями электронной структуры этих пленок. В работе [5] пленки TiB_2 были получены при отношении потоков ион/металл $I_{\text{Ar}} + I_{\text{Ti}} = 0,4$ и энергии ионов аргона 30 эВ.

В предыдущих наших работах [8–12] были получены плёночные покрытия из боридов тантала и гафния (структурный тип AlB_x) методом нереактивного распыления композиционных мишеней

в ВЧ и ПТ (постоянного тока) магнетронных системах. Морфология и фазовый состав полученных пленок также были тесно связаны с параметрами распыления и технологическими условиями. Результаты проведенных исследований показали, что знак и величина приложенного потенциала смещения на подложку имеет определяющее влияние на формирование структуры и субструктуры пленок, что в конечном итоге, определяло их физико-механические свойства.

Так для плёнок диборида тантала, полученных методом ПТ-магнетронного распыления, наиболее оптимальные условия возникают при потенциале смещения –50 В, а для ВЧ распыления, как показано в работах [12, 16], при потенциале смещения +50 В и температуре подложки ~500 °С. Исследования закономерностей формирования структуры, состава и свойств пленок показали, что при определенных энергетических условиях они обладают столбчатой структурой и текстурой роста плоскостью (00.1) и имеют твердость в 1,5–2 раза выше, чем для массивного состояния либо для пленок, не обладающих данной структурой. В работе [12] был проведен анализ физических процессов формирования структуры и свойств пленок диборидов переходных металлов и сделан вывод, что для каждого соединения существует определённый интервал энергий осаждаемых частиц, в котором конкурирующие процессы зарождения приводят к наиболее совершенной структуре. Изменяя энергию бомбардирующих ионов, можно управлять размерами зёрен и кристаллитов (субзёрен) в них.

Согласно результатам работы [13], основными параметрами, которые влияют на подвижность атомов и соответственно определяют механизм роста и структуру пленки при магнетронном распылении на постоянном токе, является подогрев подложки т. е. отношение T_s/T_m (где T_s и T_m — температура подложки и температура плавления материала пленки, соответственно) и ионная бомбардировка растущей пленки. Энергия E_b , доставляемая растущему покрытию бомбардирующими ионами, оказывает основное влияние на структуру, микроструктуру, элементный и фазовый состав и физические

свойства. В магнетронных распылительных системах величина Eb может контролироваться потенциалом смещения, подаваемым на подложку U_s , и плотностью ионного тока на подложку j_i [14].

В данной работе проведены дополнительные исследования параметров синтеза тонких пленок диборида тантала TaB_2 , полученных методом NMS композитной мишени при участии бомбардировки ионами аргона, сделан сравнительный анализ энергетических условий синтеза этих пленок в ВЧ- и ПТ системах-магнетронного распыления, представлена усовершенствованная магнетронная распылительная система на постоянном токе для дальнейших исследований физических закономерностей влияния ионно-плазменных потоков на процессы формирования тонких пленок диборида тантала TaB_2 .

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В данной работе в качестве подложки были выбраны образцы из нержавеющей стали 12Х18Н9 размером $10 \times 5 \times 1$ мм. Поверхность образцов была вручную отполирована, а затем прошла ультразвуковую очистку в ацетоне и этаноле перед установкой в распылительную камеру.

Для получения покрытий были использованы ВЧ- и ПТ-магнетронное распыление спеченной мишени TaB_2 диаметром 120 мм в атмосфере аргона.

В ВЧ-магнетронной распылительной системе подложки были размещены на расстоянии 65 мм от мишени, давление Ar и мощность ВЧ разряда во время распыления были равны 0,32 Па и 500 Вт соответственно.

В магнетронной распылительной системе на постоянном токе подложки были размещены на расстоянии 200 мм от мишени, давление Ar и мощность разряда во время распыления были равны 0,1 Па и 3 кВт соответственно.

Нанесение покрытий проводилось без дополнительного подогрева подложки. Разогрев подложки до температуры ≤ 200 °С происходит за счет воздействия на нее высокоэнергетических ионов.

Были получены две серии образцов покрытия TaB_2 толщиной 0,8–1,5 мкм. Первая

серия была получена ВЧ-магнетронным распылением, вторая — с помощью магнетронной распылительной системы на постоянном токе. В обеих системах параметром, который изменялся в процессах напыления в диапазоне (–100)–(+100) В, являлся потенциал подложки относительно стенок рабочей камеры.

Структура, фазовый состав и наноразмерные морфологические характеристики пленок были определены методом рентгеновской дифракции (фокусировка по Брэггу-Брентано, $CuK\alpha$ излучение). Значение силы тока и напряжения на рентгеновской трубке составляли 20 мА и 40 кВ. Съемка образцов проводилась с горизонтальными щелями 4 мм на трубке и 1 мм на детекторе в режиме непрерывной регистрации со скоростью $1^\circ/\text{мин}$ при диапазоне углов 2θ от 20° до 70° (2θ — брэгговский угол).

АНАЛИЗ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Результаты рентгеноструктурного анализа пленок, полученных методом неактивного ВЧ и ПТ-магнетронного распыления в среде Ar, показали, что фазовый состав синтезированных пленок близок фазе TaB_2 (структурный тип — $A1B_2$, пространственная группа симметрии — $R\bar{6}/mmm$). Остановимся подробнее на зависимостях в формировании структуры, состава и в итоге физико-механических характеристик синтезируемых пленок от потенциала подложки в режимах ПТ- и ВЧ-магнетронного распыления, при которых были получены пленки.

ВЧ-магнетронное распыление

Результаты рентгеноструктурных исследований, представленных на рис. 1, показали принципиальное влияние потенциала смещения на формирование пленок.

- В случае заземленного подложкодержателя (потенциал смещения равен нулю) происходил рост текстурированных нанокристаллических пленок TaB_2 (рис. 1а). В процессе формирования покрытий участвовали все частицы, присутствующие в потоке массопереноса. Энергия частиц в потоке массопереноса была пропорциональна средней электронной температуре плазмы разряда.

- При подаче на подложкодержатель потенциала смещения +50 В степень текстуры пленок увеличивалась (рис. 1б), при этом происходило смещение положения линий (00.1) и (00.2). Подача положительного потенциала смещения повысила энергию падающих частиц (ионов и электронов), стимулируя процесс кристаллизации, что способствовало росту сильной текстуры.
- Подача на подложкодержатель отрицательного напряжения смещения (-50 В) оказывает наиболее существенное влияние на механизм образования покрытий — формировалась аморфно-подобная фаза TaB_x (рис. 1в).

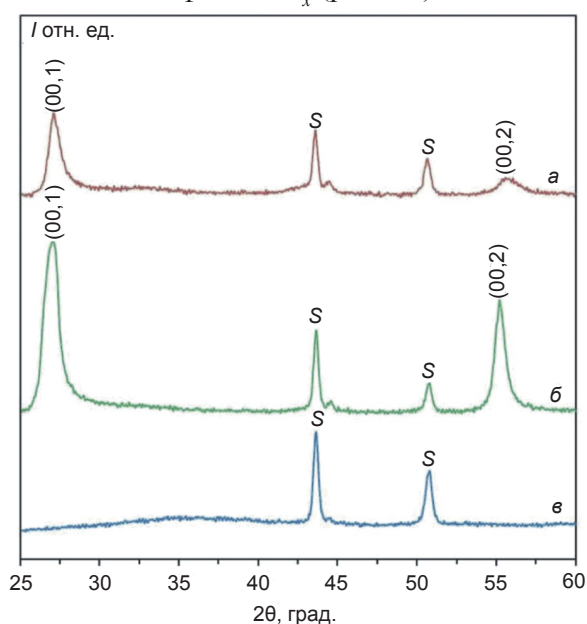


Рис. 1. Дифрактограммы нанокристаллических пленок TaB_2 , полученных ВЧ-магнетронным распылением при потенциале смещения: а — 0 В; б — +50 В; в — -50 В. S — рефлексы подложки

Таким образом, при потенциалах смещения 0 и +50 В на подложкодержателе при ВЧ-магнетронном распылении формировались текстурированные пленки с преимущественным ростом по нормали к плоскости (00.1) (рис. 1а, б). Наличие отрицательного потенциала (-50 В) приводило к образованию нетекстурированных нанокристаллических покрытий (рис. 1в).

Параметры решетки пленочных покрытий существенно отличались от табличных значений ($a = 0,30981$ нм, $c = 0,32266$ нм): параметр «а» изменялся в пределах 0,3157–0,3244 нм, параметр «с» — 0,3271–0,3333 нм, что вероятно связано с особенностями

формирования структуры и субструктуры пленок TaB_2 . Размер нанокристаллитов изменялся в пределах от 24 до 42 нм. С увеличением размера нанокристаллитов росло совершенство текстуры сформированных покрытий.

Исследование физико-механических свойств показало существенную разницу характеристик пленок, полученных при различных потенциалах смещения, и имеющих различную структуру. Полученные текстурованные покрытия со столбчатой структурой демонстрировали повышение значения нанотвердости и, соответственно, модуля упругости от 35 и 266 ГПа (заземлена подложка) до 44 и 348 ГПа (потенциал смещения +50 В) [12]. Аморфноподобные покрытия, полученные при подаче на подложку отрицательного потенциала смещения, по своим физико-механическим характеристикам существенно отличались от покрытий, описанных выше. Твердость покрытий 11,5 ГПа (при потенциале смещения -25 В) оказалась меньше по сравнению с ее значением для массивного состояния диборида тантала стехиометрического состава (25 ГПа [15, 16]). Однако при этом модуль упругости пленок оказался несколько ниже — 232 ГПа и 262 ГПа соответственно.

ПТ-магнетронное распыление

В случае, когда для нанесения покрытий использовалась магнетронная система на постоянном токе, рентгеноструктурные исследования показали, что при заземленной подложке, плавающем потенциале и при подаче на нее положительного или отрицательного потенциала смещения формировались текстурированные пленки с преимущественным ростом по нормали к плоскости (00.1), близкие по составу к стехиометрической фазе TaB_2 .

- При заземленном подложкодержателе формировались пленки с текстурой роста плоскостью (001), наблюдалась слабая асимметрия пиков (001) и (002), при этом имели место пики со слабой интенсивностью — (100), (101), (111), (102) (рис. 2а).
- Подача отрицательного потенциала смещения -50 В (рис. 2в) приводит к усилению степени текстуры плоскостью

(00.1). При этом имели место только пики (00.1) и (00.2).

- При плавающем потенциале (рис. 2б), в отличие от отрицательного, степень текстуры существенно уменьшается, при этом проявляется дифракционный пик, соответствующий плоскости (101). Этот пик имеет размытую форму, характеризующую наноструктурное состояние пленки, также более интенсивно проявляют себя дифракционные пики (100), (002) и (111). Степень асимметрии пиков (001) и (002) усиливается.
- Подача положительного потенциала смещения также приводит к значительному повышению степени текстуры, наблюдается существенная асимметрия пиков (001) и (002), что указывает на дефекты упаковки.

В табл. 1 обобщены режимы магнетронного распыления и соответствующие им параметры полученных пленок.

Сильно текстурированные пленки, полученные при отрицательном и положительном потенциале смещения, (табл. 1) имели параметры решетки: $a = 0,3114\text{--}0,3117$ нм, $c = 3,3317$ нм, которые были существенно больше, чем табличные ($a = 0,30981$ нм, $c = 0,32266$ нм).

В пленках, полученных при заземленной подложке, параметры уменьшались, причем параметр « a » почти совпадал с табличным, а параметр « c » уменьшался по сравнению с предыдущими образцами, но относительно табличных данных был большим по величине. При плавающем потенциале значения параметров решетки « a » и « c » незначительно отличались от табличных — в рамках погрешности.

Проведем сравнительный анализ полученных нами результатов с последними результатами, полученными другими авторами при осаждении пленок диборида титана с помощью ВЧ- и ПТ-магнетронных распылительных систем. Пленки диборида титана выбраны для сравнения как наиболее изученные из всех диборидов переходных металлов.

Результаты, полученные в работе [17], показывают, что увеличение отрицательного потенциала смещения, подаваемого на подложку при получении TiB_2

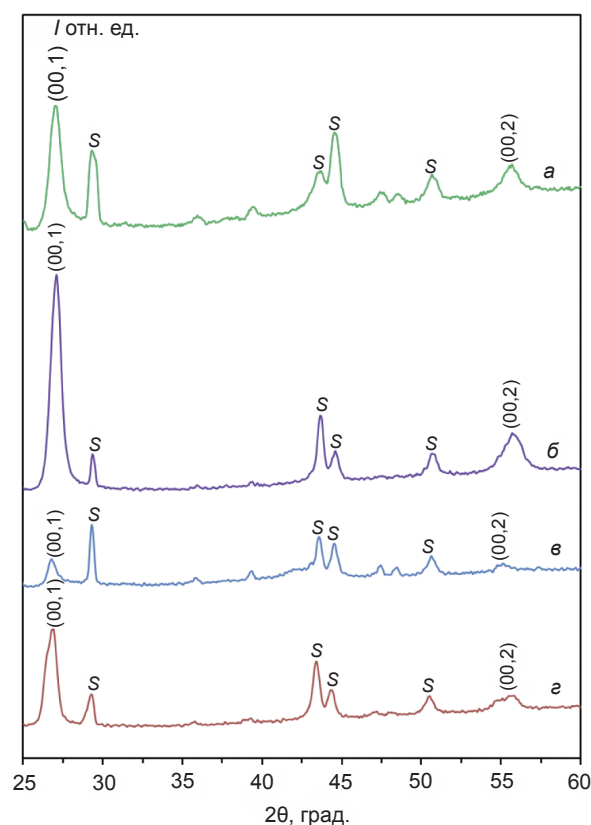


Рис. 2. Дифрактограммы нанокристаллических пленок TaB_2 , полученных магнетронной распылительной системой на постоянном токе при потенциале смещения: a — 0 В; $б$ — -50 В; $в$ — плавающий потенциал; $г$ — +50 В. S — рефлексы подложки

пленок ПТ-магнетронным распылением, приводит к постепенному изменению микроструктуры от аморфной до сильно-текстурированной (001). В данном случае наиболее сильная текстура наблюдалась при потенциалах смещения до -100 В и температуре подложки 175 °С, при этом были получены сильнотекстурированные сверхстехиометрические пленки с составом 2,3–2,4, которые имели нанотвердость $48,6 \pm 3,1$ и модуль упругости 562 ± 18 ГПа, что коррелирует с ранее полученными результатами. В работе [18] TiB_2 пленки были получены ПТ-магнетронным распылением на кремниевые (100) подложки при комнатной температуре и потенциале смещения -100 В. При этом пленки были сверхстехиометрическими и имели сильную текстуру с преимущественной ориентацией (00.1). Также сильнотекстурированные сверхстехиометрические пленки были получены авторами [19, 20] при распылении составных мишеней, при этом EDRS для полученных пленок показал $Ti:Al = 0,71:0,29$, $(Ti + Al):B = 1:3.08$.

**Режимы магнетронных распылительных систем (МРС)
и соответствующие им параметры полученных пленок диборида тантала**

Образец	МРС	Мощность, кВт	Толщина пленки, мкм	Потенциал смещения U_s , В	Температура подложки T_s , °С	Размер нанокристаллита, нм	Параметры решетки,			Текстура
							a	c	c/a	
I. 1	ВЧ	0,5	1	0	500	24	0,3157	0,3271	1,04	слабая (001)
I. 2		0,5	1	-50	140	3-5	-	-	-	аморфноподобная
I. 3		0,5	1	+50	110	42	0,3244	0,3333	1,03	сильная (001)
II. 1	ПТ	3	0,8	Плавающий (-17 В)	150	32,293	0,3089	0,32452	1,05	слабая (001)
II. 2		3	0,8	0	150	32,668	0,3096	0,33041	1,07	слабая (001)
II. 3		3	0,8	-50	200	32,293	0,3114	0,33317	1,07	сильная (001)
II. 4		3	0,8	+50	200	27,798	0,3117	0,33317	1,07	слабая (001)
Картоотека JCPDS							0,30981	0,3226	1,04	

Рентгеноструктурный анализ в работе [21] показал, что все покрытия TiB_2 , полученные при низких ВЧ-мощностях, демонстрируют широкий дифракционный пик, соответствующий фазе TiB_2 с преимущественной ориентацией (101). Так как плоскость (001) имеет наивысший коэффициент упаковки, то для создания такой ориентации необходимы энергетические адатомы. При увеличении мощности распыления до 350 Вт, температуры подложки до 400 °С и времени распыления до 3 часов пленка начинает ориентироваться в направлении (001). Развитие сильной текстуры (001) в покрытии происходит при уменьшении расстояния между мишенью и подложкой от 100 мм до 60 мм и при мощности распыления 200 Вт.

Приведенные результаты коррелируют с результатами, полученными нами для пленок диборида тантала.

ОБСУЖДЕНИЕ

Принципиальное различие в режимах ПТ- и ВЧ-магнетронного распыления при которых

были получены сильно текстурированные, с текстурой роста (00.1), сверхстехиометрические пленки диборида тантала (образцы I. 3 и II. 3 в табл. 1), связано со свойствами плазмы ПТ и ВЧ разрядов.

ВЧ-распыление мишени происходит благодаря возникновению на ней отрицательного относительно плазмы потенциала автосмещения [22]. Механизм возникновения отрицательного смещения потенциала связан с тем, что при подаче ВЧ-напряжения на помещенную в плазму мишень на ее поверхность начинают попеременно поступать электронный и ионный токи. В этом случае электронный ток в положительный полупериод ВЧ-напряжения значительно превосходит ионный ток в отрицательный период, что объясняется значительно большей подвижностью электронов по сравнению с ионами, вследствие чего на поверхности мишени накапливается отрицательный заряд и, следовательно, растет отрицательное напряжение. В течение большей части периода ВЧ-напряжения отрицательно относительно

плазмы, а его постоянная составляющая (автосмещение) при соотношении площадей потенциального и заземленного электродов меньше 1 равна приблизительно амплитуде ВЧ-напряжения [22].

Соответственно, распределение потенциала в постоянном и ВЧ магнетронных разрядах отличается из-за различных механизмов удержания электронов в электромагнитной ловушке. В ВЧ разряде плазма обладает неким постоянным положительным потенциалом U_p по отношению к обоим электродам, а плотность плазмы возле подложки при ВЧ разряде существенно выше, чем в разряде постоянного тока. В ПТ-магнетронной системе потенциал плазмы близок к потенциалу камеры и подложки, а максимум плотности плазмы наблюдается вблизи мишени магнетрона. Поэтому следует ожидать, что энергия, подводимая к подложке ионами аргона в ВЧ разряде, выше, чем в разряде постоянного тока.

Различия этих свойств также характеризует отношение j_i/j_n потоков ионов, бомбардирующих пленку, j_i и атомов j_n , конденсирующихся на поверхности. В работах [23–27] экспериментально и теоретически показано, что высокое отношение потоков ионов к атомам выгодно для эпитаксиального роста покрытия при низких температурах. ВЧ разряд характеризуется более высоким отношением j_i/j_n (примерно в 4–10 раз) по сравнению с разрядом на постоянном токе.

Последние исследования [14] продемонстрировали, что критическим параметром влияния на микро- и наноструктуру, элементный и фазовый состав и физические свойства покрытий, есть суммарная энергия, которая поступает на подложку при осаждении одного атома. Суммарный поток энергии складывается из:

1. равновесного нагрева образца;
2. неравновесного нагрева поверхности за счет релаксации кинетической энергии ионов, электронов и быстрых нейтральных частиц;
3. экзотермической энергии химических реакций при синтезе сложнокомпозиционных соединений;
4. радиационной энергии излучения плазмы.

Как показали наши исследования [28–30], независимое управление потоками ионов и распыленных атомов в ВЧ и ПТ магнетронных системах встречает существенные трудности.

Необходимо отметить, что, несмотря на широкое использование ВЧ и ПТ МРС в промышленности для получения новых покрытий, фундаментальные исследования свойств газовых разрядов в магнитном поле остаются актуальной задачей [31–34]. К настоящему времени сформировались только качественные картины процессов в газоразрядной плазме магнетронного разряда, а количественное определение параметров потоков заряженных частиц в каждой технологической системе требует специальных экспериментальных исследований. Причиной этого являются:

- сильная анизотропия параметров плазмы;
- значительные колебания и «шумы» потенциала плазмы, которые обусловлены аномальной подвижностью электронов поперек магнитного поля;
- интенсивный поток атомов металла с мишени магнетрона, который запяляет диэлектрические изоляторы, что существенно затрудняет зондовые и электротехнические измерения параметров заряженных частиц;
- в ВЧ системах величина реактивного тока во внешних электрических цепях достигает десятков ампер, что приводит к сильным «наводкам» в измерительных приборах.

Поэтому для определения составляющих неравновесного нагрева поверхности необходимо использовать независимые источники ионов и плазмы с разными параметрами, совместимыми с параметрами МРС.

В обзоре [14] Дж. Мусил обобщил задачи, которые необходимо решить для развития новых перспективных сверхтвердых нанокompозитных покрытий. К ним, в частности, относятся:

- детальное исследование взаимосвязи между свойствами покрытия и энергией доставляемой ионами растущей поверхности;
- развитие новых распылительных систем, работающих при новых физических условиях.

Для выполнения этих задач можно использовать кластерную многофункциональную установку, разработанную для реактивного синтеза [35].

Многофункциональная кластерная установка схематически изображена на рис. 3. Система состоит из магнетрона низкого давления (2), расположенного на торце камеры, ВЧ индукционного источника плазмы аргона (3), расположенного внутри камеры, и ионного источника (7), расположенного на боковом фланце камеры. Относительное расположение этих компонентов выбрано таким образом, чтобы обеспечить одновременное воздействие на получаемую поверхность потоков атомов металла и ионов инертного газа.

ВЧ индукционный источник плазмы (3) производит поток заряженных частиц, содержащий медленные ионы аргона с энергией 20–40 эВ и электроны. В таком источнике плазма сконцентрирована в разрядной камере, изготовленной из керамической трубы. На выходе из источника смонтирован экран из перфорированного листа металла для задержки плазмы и создания падения давления между объемом источника и технологической камерой.

Источник плазмы помещен внутри вакуумной камеры, что позволяет выбирать оптимальное соотношение между расстоянием от магнетрона (2) и источника плазмы (3) до образцов на подложкодержателе (9) (рис. 3). К источнику с индуктивно связанной плазмой подается ВЧ мощность до 1 кВт (частота 13,56 МГц) от ВЧ генератора (4), который подключен к катушке индуктивности через согласующее устройство (5).

Многоканальный ионный источник «Радикал М» (7) генерирует пучок ионов аргона со средней энергией 0,5–1 кэВ [36] и применяется для очистки и активации поверхности образца перед процессом напыления.

Используя импульсный источник питания или источник питания постоянного тока (9) для поляризации образцов, можно подавать постоянное или импульсное напряжение с различным рабочим циклом на вращающийся подложкодержатель (10). Ключевой новизной настоящей системы по сравнению с другими известными системами является диапазон рабочего давления (0,4–2) мТорр,

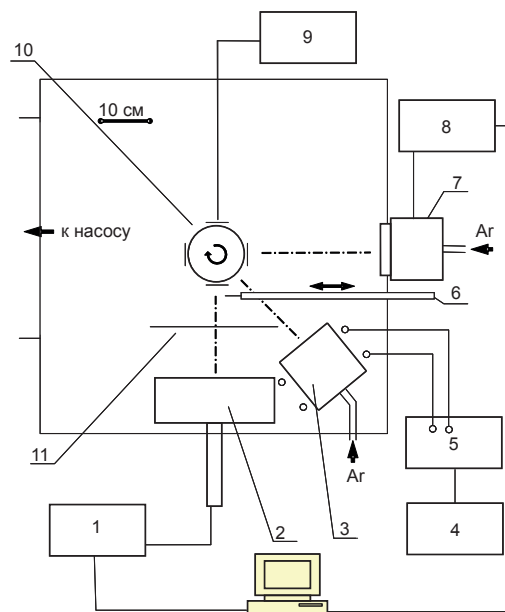


Рис. 3. Схема мультифункциональной кластерной установки: 1 — источник питания магнетрона постоянного тока, 2 — магнетрон, 3 — ВЧ источник с индуктивно связанной плазмой, 4 — ВЧ-генератор, 5 — согласующее устройство ВЧ-генератора, 6 — зонд Ленгмюра, 7 — ионный источник, 8 — источник питания постоянного тока, 9 — источник питания для поляризации образцов, 10 — система вращения образцов, 11 — заслонка

при котором движение ионов и распыленных атомов происходит в режиме свободного падения. Это позволяет увеличить расстояние между магнетроном и подложкодержателем до 30–40 см, существенно увеличить площадь напыления и работать с источником с индуктивно связанной плазмой и источником ионов «Радикал».

ВЫВОДЫ

Проведен сравнительный анализ энергетических условий синтеза пленок диборида тантала, полученных методами ВЧ- и ПТ-магнетронного распыления. Показано, что в зависимости от того, какой процесс используется для получения пленки (ВЧ или ПТ), достаточно существенно меняется количество и энергия ионов и нейтральных частиц, которые принимают непосредственное участие в осаждении и формировании пленки на поверхности подложки, что приводит к формированию покрытий в различных структурных состояниях — от аморфноподобного до нанокристаллического с текстурой роста, перпендикулярной плоскости (00.1).

Работа выполнена при финансовой поддержке Министерства образования и науки Украины по научно-исследовательским работам 0117U002247 и 0117U004875.

REFERENCE

- Musil J., Baroch P., Vlček J., Nam K. H., Han J. G. Reactive magnetron sputtering of thin films: present status and trends // *Thin Solid Films*. — 2005. — Vol. 475, No. 1–2. — P. 208–218.
- Mattox D. M. Particle bombardment effects on thin-film deposition: A review // *J. Vac. Sci. Technol. A*. — 1989. — Vol. 7, No. 3. — P. 1105–1114.
- Musil J., Vlček J., Baroch P. Magnetron Discharges for Thin Films Plasma Processing. Chapter 3 in *Materials Surface Processing by Directed Energy Techniques*, Y. Pauleau (Ed.). — Oxford: Elsevier, 2006. — P. 67–106.
- Mayrhofer P. H., Mitterer C., Wen J. G., Greene J. E., Petrov J. Self-organized nanocolumnar structure in superhard TiB₂ thin films // *App. Phys. Lett.* — 2005. — Vol. 86, No. 13. — P. 131909–131923.
- Mayrhofer P. H., Mitterer C., Clemens H. Self-organized Nanostructures in Hard Ceramic Coatings // *Adv. Eng. Mater.* — 2005. — Vol. 7, No. 12. — P. 1071–1082.
- Mayrhofer P. H., Mitterer C., Wen J. G., Petrov J., Greene J. E. Thermal induced self-hardening of nanocrystalline Ti-B-N films // *J. App. Phys.* — 2006. — Vol. 100, No. 4. — P. 044301–044308.
- Mayrhofer P. H., Stoiber M. Thermal Stability of Superhard Ti-B-N Coatings // *Surf. Coat. Technol.* — 2007. — Vol. 201, No. 13. — P. 6148–6153.
- Bazhin A. I., Goncharov A. A., Pogrebnyak A. D., Stupak V. A., Goncharova S. A., Superhardness Effect in Transition Metal Diborides Films // *Phys. Met. Metallogr.* — 2016. — Vol. 117, No. 6. — P. 594–601.
- Goncharov A. A., Dub S. N., Agulov A. V., Petukhov V. V. Structure, Composition, and Mechanical Properties of Thin Films of Transition Metals Diborides // *J. Superhard Mater.* — 2015. — Vol. 37, No. 6. — P. 422–428.
- Yakovin S., Zykov A., Dudin S., Farenik V., Goncharov A., Shelest I., Kuznetsov V. Plasma Assisted Deposition of TaB₂ Coatings by Magnetron Sputtering System // *Probl. At. Sci. Tech.* — 2017. — Vol. 107, No. 1. — P. 187–190.
- Goncharov A. A., Volkova G. K., Konovalov V. A., Petukhov V. V. Effect of the substrate on the orientation and structure of thin films obtained by radio-frequency magnetron sputtering of tantalum diboride target // *Metallofiz. Noveishie Tekhnol.* — 2006. — Vol. 28, No. 12. — P. 1621–1628.
- Goncharov A. A., Konovalov V. A., Dub S. N., Stupak V. A., Petukhov V. V. Structure, Composition and Physicomechanical Characteristics of Tantalum Diboride Films // *Phys. Met. Metallogr.* — 2009. — Vol. 107, No. 3. — P. 285–290.
- Kunc F., Musil J., Mayrhofer P. H., Mitterer C. Low-stress superhard Ti-B films prepared by magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* — 2003. — Vol. 174–175. — P. 744–753.
- Musil J. Flexible Hard Nanocomposite Coatings // *RSC Adv.* — 2015. — Vol. 5, No. 74. — P. 60482–60495.
- Goncharov A. A., Dub S. N., Agulov A. V. Structure, Composition, and Physicomechanical Characteristics of HfB₂ and Hf-B-N Films // *Phys. Met. Metallogr.* — 2013. — Vol. 114, No. 1. — P. 95–101.
- Goncharov A. A. Physical Processes of the Formation of Structure and Properties of Films of Transition Metal Diborides // *Phys. Met. Metallogr.* — 2011. — Vol. 111, No. 3. — P. 314–324.
- Mayrhofer P. H., Mitterer C., Hultman L., Clemens H. Microstructural design of hard coatings // *Prog. Mater. Sci.* — 2006. — Vol. 51, No. 8. — P. 1032–1114.
- Lofaj F., Moskalewicz T., Cempura G., Mikula M., Dusza J., Czyska-Filemonowicz A. Nanohardness and tribological properties of *nc*-TiB₂ coatings // *J. Eur. Ceram. Soc.* — 2013. — Vol. 33, No. 12. — P. 2347–2353.
- Sanchez C. M. T., Rebollo Plata B., Maia da Costa M. E. H., Freire Jr. F. L. Titanium diboride thin films produced by *dc*-magnetron sputtering: Structural and mechanical properties // *Surf. Coat. Technol.* — 2011. — Vol. 205, No. 12. — P. 3698–3702.
- Mockute A., Palisaitis J., Alling B., Berastegui P., Broitman E., Näslund L. -Å., Nedfors N., Lu J., Jensen J., Hultman L.,

- Patscheider J., Jansson U., Persson P. O. Å., Rosen J. Age hardening in $(\text{Ti}_{1-x}\text{Al}_x)\text{B}_2 + \Delta$ thin films // *Scripta Mater.* — 2017. — Vol. 127. — P. 122–126.
21. Sricharoenchai P., Panich N., Visuttipitukul P., Wangyao P. Effect of Substrate Temperature, Biasing and Sputter Cleaning on the Structure and Properties of Nanostructured TiB_2 Coatings on High Speed Steel // *Mater. Trans.* — 2010. — Vol. 51, No. 2. — P. 246–252.
 22. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principles of Plasma Discharges and Materials Processing, 2-nd edition. — Hoboken: Wiley & Son Inc., 2005. — 757 p.
 23. Musil J., Kadlec S. Reactive sputtering of TiN films at large substrate to target distances // *Vacuum.* — 1990. — Vol. 40, No. 5. — P. 435–444.
 24. Ellmer K. Magnetron sputtering of transparent conductive zinc oxide: relation between the sputtering parameters and the electronic properties // *J. Phys. D: Appl. Phys.* — 2000. — Vol. 33. — P. 17–32.
 25. Petrov I., Hultman L., Sundgren J-E., Greene J. E. Polycrystalline TiN films deposited by reactive bias magnetron sputtering: Effects of ion bombardment on resputtering rates, film composition, and microstructure // *J. Vac. Sci. Technol. A.* — 1992. — Vol. 10, No. 2. — P. 265–272.
 26. Petrov I., Barna P. B., Hultman L., Greene J. E. Microstructural evolution during film growth // *J. Vac. Sci. Technol. A.* — 2003. — Vol. 21, No. 5. — P. 117–128.
 27. Jouan P-Y., Lemperier G. Study of a rf planar magnetron sputtering discharge: Discharge characteristics and plasma diagnostics // *Vacuum.* — 1994. — Vol. 45, No. 1. — P. 89–95.
 28. Dudin S. V., Farenik V. I., Dahov A. N., Walkowicz J. Development of arc suppression technique for reactive magnetron sputtering // *Phys. Surf. Eng.* — 2005. — Vol. 3, No. 3–4. — P. 211–215.
 29. Walkowicz J., Zykov A., Dudin S., Yakovin S., Brudnias R. ICP enhanced reactive magnetron sputtering system for synthesis of alumina coating // *Tribologia.* — 2006. — No. 6. — P. 163–174.
 30. Zykov A. V., Yakovin S. D., Dudin S. V. Synthesis of dielectric compounds by DC magnetron // *Phys. Surf. Eng.* — 2009. — Vol. 7, No. 3. — P. 195–203.
 31. Musil J. Low-pressure magnetron sputtering // *Vacuum.* — 1998. — Vol. 50, No. 3–4. — P. 363–372.
 32. Arnell R. D., Kelly P. J. Recent advances in magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* — 1999. — Vol. 112, No. 1–3. — P. 170–176.
 33. Safi I. Recent aspects concerning DC reactive magnetron sputtering of thin films: A review // *Surf. Coat. Technol.* — 2000. — Vol. 127, No. 2–3. — P. 203–218.
 34. Kelly P. J., Arnell R. D. Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications // *Vacuum.* — 2000. — Vol. 56, No. 3. — P. 159–172.
 35. Zykov A. V., Yakovin S. D., Dudin S. V. Synthesis of dielectric compounds by DC magnetron // *Phys. Surf. Eng.* — 2009. — Vol. 7, No. 3. — P. 195–203.
 36. Maishev Yu. P. Ion sources and ion-beam equipment for deposition and etching of materials // *Vacuum Tech. Technol.* — 1992. — Vol. 2, No. 3–4. — P. 53–58.

УДК 544.72;542.87;542.97

ГЕНЕРАЦІЯ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ЕЛЕКТРОНІВ У МЕТАЛІ ПІД ВПЛИВОМ ТЕПЛОВИХ АТОМІВ ВОДНЮ І ДЕЙТЕРІЮ ІЗ ПЛАЗМИ

Д. В. Гранкін¹, А. І. Бажин², В. П. Гранкін¹

¹Приазовський державний технічний університет,
Маріуполь, Україна,

²Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України,
Харків, Україна

Надійшла до редакції 05.10.2017

Розглянуто природу високоенергетичних електронів, що генеруються в тонких металевих плівках під дією водню з водневої плазми. Показано, що ефект пов'язаний з розміщенням енергії реакції через електронний канал, а ймовірність цього процесу залежить від енергії електронного переходу в твердому тілі. Виявлено метод і розрахована ефективність неадіабатичного хіміко-електронного перетворення енергії (кілька десятків відсотків) в структурах для водневої економії на основі діода Шоттки.

Ключові слова: водень, діод Шоттки, електронний канал, хіміко-електронне перетворення.

ГЕНЕРАЦИЯ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ ЭЛЕКТРОНОВ В МЕТАЛЛЕ ПОД ДЕЙСТВИЕМ ТЕПЛОВЫХ АТОМОВ ВОДОРОДА И ДЕЙТЕРИЯ ИЗ ПЛАЗМЫ

Д. В. Гранкин, А. И. Бажин, В. П. Гранкин

Рассмотрена природа высокоэнергетических электронов, генерируемых в тонких металлических пленках под действием водорода из водородной плазмы. Показано, что эффект связан с размещением энергии реакции через электронный канал, а вероятность этого процесса зависит от энергии электронного перехода в твердом теле. Обнаружен метод и рассчитана эффективность неадиабатического химико-электронного преобразования энергии (несколько десятков процентов) в структурах для водородной экономии на основе диода Шоттки.

Ключевые слова: водород, диод Шоттки, электронный канал, химико-электронное преобразование.

GENERATION OF HIGH ENERGY ELECTRONS IN METAL UNDER THE ACTION OF THERMAL ATOMS OF HYDROGEN AND DEUTERIUM FROM PLASMA

D. V. Grankin, A. I. Bazhin, V. P. Grankin

The nature of high-energy electrons generated in thin metal films under the influence of hydrogen from hydrogen plasma is considered. It is shown that the effect is associated with the accommodation of the reaction energy via the electronic channel, and the probability of this process depends on the energy of the electronic transition in a solid. It is found a method and it is calculated the efficiency of nonadiabatic chemo-electronic energy conversion (several tens of percent) in structures for hydrogen economy based on a Schottky diode.

Keywords: hydrogen, Schottky diode, electronic channel, chemico-electronic transformation.

ВСТУП

Процеси розсіювання енергії на поверхні під дією елементарних процесів, в тому числі електронних збуджень, в момент часу, коли відбувається акт утворення збудженого продукту при каталітичній реакції, є невід'ємною частиною фізики і хімії плазми. Електронне збудження в реакції призводить до виникнення високоенергетичних електронів у метали

з енергією 1–3 еВ [1], які називаються «гарячі електрони». Для металів створення електронно-діркових пар під дією хімічної реакції реєструється за допомогою діода Шоттки, якщо енергія гарячого електрона перевищує величину бар'єру Шоттки ϕ [1]. Гарячий електрон балістично долає бар'єр, потрапляє в напівпровідник і утворює хемострум. У роботі [2] запропоновано каталітичний нанодіод зі

змінною ϕ на основі структури метал-діелектрик-метал ((Au/TaO_x/Ta). Висота бар'єру змінюється в той або інший бік за рахунок дії поля до переходу і проводиться спектроскопія хемоструму.

Високоенергетична акомодация енергії хімічної реакції електронним каналом раніше, ніж у металах, була виявлена в напівпровідниках і діелектриках. Про це свідчать, наприклад явища гетерогенної хемілюмінесценції і хемоемісії електронів. Разом з тим, для напівпровідників і діелектриків, так само як і для металів, немає надійних даних про ймовірності акомодации енергії реакції електронним каналом від енергії електронного переходу в твердому тілі. В роботі [3] було виявлено ефект збільшення на кілька порядків ймовірності акомодации енергії гетерогенної хімічної реакції електронним каналом за рахунок опромінення зразка УФ світлом і встановлено, що це пов'язано з ефективною передачею енергії реакції електронів на пастках, які заселяються за рахунок ультрафіолетового опромінювання. В роботі [4] встановлено, що константа швидкості електронного збудження атомами Н експоненціально зростає зі зменшенням енергії електронного переходу в твердому тілі. Це дає основу для розрахунку ефективності і ККД неадіабатичного хемоелектронного перетворення енергії в діодах Шоттки, що було метою роботи.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Хемострум збуджується при протіканні на поверхні діода Шоттки великою кількістю екзотермічних хімічних реакцій [5]. Для водню — це реакція адсорбції і рекомбінації атомів Н на поверхні. В роботі [4] знайдена функція розподілу гарячих електронів за енергіями в металі, що генеруються енергією хімічної реакції:

$$f(E) = \frac{1}{\Theta_{\text{хар.}}} \exp(-E/\Theta_{\text{хар.}}), \quad (1)$$

тут $\Theta_{\text{хар}}$ — характеристична енергія реакції.

З урахуванням (1) загальна кількість гарячих електронів і електронів з енергією $E \geq \phi$, які генеруються за рахунок реакції на 1 см² поверхні за 1 секунду відповідно дорівнює:

$$n = w \int_0^{\infty} \frac{1}{\Theta_{\text{хар.}}} \exp(-E/\Theta_{\text{хар.}}) dE,$$

$$n(E \geq \phi) = w \int_{\phi}^{\infty} \frac{1}{\Theta_{\text{хар.}}} \exp(-E/\Theta_{\text{хар.}}) dE, \quad (2)$$

де w — кількість реакційних перетворень на 1 см² за 1 секунду. Вихід хемоструму дорівнює:

$$\alpha = \frac{n(E \geq \phi)}{n} = \frac{1}{\Theta_{\text{хар.}}} \int_{\phi}^{\infty} \exp(-E/\Theta_{\text{хар.}}) dE = \exp(-\phi/\Theta_{\text{хар.}}). \quad (3)$$

У роботі [2] експериментально визначений вихід хемоструму для діода Шоттки Au/TaO_x/Ta з висотою бар'єру $\phi = 1,7$ еВ, який збуджується Н-атомами, $\alpha = 5 \cdot 10^{-5}$. Розрахуємо α , використовуючи вираз (3) і отримане в роботі [4] значення $\Theta_{\text{хар.}} = 0,173$ еВ. Величина виходу хемоструму дорівнює $\alpha^{\text{теор.}} = 5,4 \cdot 10^{-5}$. Видно, що $\alpha^{\text{теор.}}$ з хорошою точністю збігається з експериментальним значенням α , отриманим в [2].

Для розрахунку ККД перетворення хімічної енергії в електричну скористаємося наступними співвідношеннями. Струм у ланцюзі, що виникає за рахунок реакції на поверхні діода Шоттки площею 1 см², дорівнює: $I = ne^{-}$ ($E \geq \phi$), де e^{-} — заряд електрона. Електрична потужність, яка генерується діодом Шоттки дорівнює:

$$P = IU = w\phi \exp(-\phi/\Theta_{\text{хар.}}). \quad (4)$$

В (4) враховано, що хемо-ЕРС $U = \phi/e^{-}$. Енергія, яка виділяється на 1 см² за 1 секунду на поверхні діода Шоттки в результаті реакції, дорівнює: $W_{\text{реак.}} = wQ$, де Q — енерговиділення в елементарному акті реакції. Тоді ККД дорівнює:

$$\eta = \frac{P}{W_{\text{реак.}}} = \frac{\phi}{Q} \exp(-\phi/\Theta_{\text{хар.}}). \quad (5)$$

З умови $\partial\eta/\partial\phi = 0$ ККД буде максимальним при $\phi = \Theta_{\text{хар.}}$, тобто $\eta^{\text{max}} = \Theta_{\text{хар.}}/eQ$. З огляду на те, що $\Theta_{\text{хар.}} \leq Q$ маємо $\eta^{\text{max}} = \Theta_{\text{хар.}}/eQ \leq 1/e = 36\%$. Це досить висока величина,

співвимірні з ККД фотоелектронних перетворювачів в сонячній енергетиці.

У роботі [6] для опису електронних процесів у твердих тілах, що виникають за рахунок гетерогенної реакції на поверхні, запропонований механізм багатоквантового колиально-електронного переходу. Згідно з ним знаходяться в статичній області колиально-збудженого диполя електрони кристалу здатні перейти в збуджений стан за рахунок перетворення енергії декількох колиальних квантів в енергію електронних збуджень. За цим механізмом ймовірність генерації електрона в твердому тілі з енергією E , стимульована $H_2^v L = 0,545$ еВ дорівнює:

$$P_i(E) = A \exp(-E_p/\hbar\omega_0), \quad (6)$$

де $\hbar\omega_0$ — енергія колиального кванту H_2 на першому колиальному рівні, p — ангармонічний фактор,

$$p = \frac{x \ln x}{x-1}, \quad x = \frac{4q + \hbar\omega_0}{\varepsilon_{mn} + \hbar\omega_0}, \quad (7)$$

де q — енергія зв'язку атомів у молекулі (наприклад, в H_2 або D_2), ε_{mn} — енергія лише колиального переходу.

При порівнянні виразу (6) із залежністю (1) видно, що $\Theta_{\text{хар.}} = \hbar\omega_0/p$ і функція розподілу електронів за енергіями, що генеруються в металі хімічною реакцією, і вихід хемоструму рівні, відповідно:

$$f(E) = \frac{P}{\hbar\omega_0} \exp(-Ep/\hbar\omega_0),$$

$$\alpha = \exp(-\varphi p/\hbar\omega_0). \quad (8)$$

Видно, що α залежить, як від параметрів твердого тіла, так і від газу, який реагує, а також, що має проявлятися ізотопний ефект. В роботі [2] експериментально спостерігався ізотопний ефект для хемоструму в реакції атомів водню і дейтерію. Знайдене значення α при збудженні $\text{Au}/\text{TaO}_x/\text{Ta}$ атомами дейтерію, було менше, ніж α при збудженні поверхні Au атомами H і дорівнювало $\alpha_D = (1,1 \pm 0,1)10^{-5}$. Отримаємо оцінку виходу хемоструму для системи атомарний дейтерій – $\text{Au}/\text{TaO}_x/\text{Ta}$, використовуючи вираз (8), отриманий

у наближенні багатоквантового колиально-електронного механізму. Для цієї системи $\text{D-Au}/\text{TaO}_x/\text{Ta}$ $\varphi = 1,7$ еВ, $\hbar\omega_0 = 0,387$ еВ, $q = 4,56$ еВ. Тоді $x = 8,92$ і $p = 2,46$. Підставивши у (8), маємо $\alpha_D^{\text{теор.}} = 2 \cdot 10^{-5}$. Отримане значення $\alpha_D^{\text{теор.}}$ досить близьке до значення α_D , знайденого експериментально.

ВИСНОВКИ

До цього часу існував пробіл у знанні законів і механізмів енергообміну (акомодації енергії хімічної реакції) в реакційних зіткненнях газ — поверхня за участю електронної підсистеми кристалу. Виявлена останнім часом передача колиальної енергії в актах зіткнення газофазних колиально-збуджених молекул з поверхнею електронним станам в діелектрику, напівпровіднику або металі, а також виявлення хемоструму показує, що електронна підсистема в кристалі є повноправним учасником релаксаційних процесів в системі газ — тверде тіло. Енергообмін здійснюється за допомогою електрон-дипольної (квадрупольної) взаємодії між електронами твердого тіла і змінним дипольним (квадрупольним) моментом колиально-збудженої частинки (продукту реакції), утвореної в хімічній реакції. Отримані результати вказують напрямок роботи зі створення ефективних генераторів струму для водневої енергетики на основі хемоелектронного перетворення енергії в діодах Шоттки.

ЛІТЕРАТУРА

1. Nienhaus H. Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces // Surf. Sci. Rep. — 2002. — Vol. 45, Iss. 1–2. — P. 1–78.
2. Mildner B., Hasselbrink E., Diesing D. Electronic excitations induced by surface reactions of H and D on gold // Chem. Phys. Lett. — 2006. — Vol. 432, Iss. 1–3. — P. 133–138.
3. Гранки В. П. Фотодесорбция и фотоадсорбция атомов водорода на поверхности сульфидов // Письма в ЖТФ. — 1994. — Т. 20, вып. 14. — С. 27–31.
4. Гранкин В. П., Гранкин Д. В. Неадиабатическое хемоелектронное преобразование энергии в гетероструктурах для водородной энергетики // Письма в ЖТФ. — 2015. — Т. 41, вып. 24. — С. 29–36.
5. Nedrygailov I. I., Park J. Y. The nature of hot

electrons generated by exothermic catalytic reactions // *Chem. Phys. Lett.* — 2016. — Vol. 645. — P. 5–14.

6. Тюрин Ю. И. // *Поверхность. Физика, химия, механика.* — 1986. — Т. 9. — 115 с.

REFERENCES

1. Nienhaus H. Electronic excitations by chemical reactions on metal surfaces // *Surf. Sci. Rep.* — 2002. — Vol. 45, Iss. 1–2. — P. 1–78.
2. Mildner B., Hasselbrink E., Diesing D. Electronic excitations induced by surface reactions of *H* and *D* on gold // *Chem. Phys. Lett.* — 2006. — Vol. 432, Iss. 1–3. — P. 133–138.
3. Granki V. P. Fotodesorbciya i fotoadsorbciya atomov vodoroda na poverhnosti sul'fidov // *Pis'ma v ZhTF.* — 1994. — Vol. 20, vyp. 14. — P. 27–31.
4. Grankin V. P., Grankin D. V. Neadiabaticeskoe hemoelektronnoe preobrazovanie energii v geterostrukturah dlya vodorodnoj energetiki // *Pis'ma v ZhTF.* — 2015. — Vol. 41, vyp. 24. — P. 29–36.
5. Nedrygailov I. I., Park J. Y. The nature of hot electrons generated by exothermic catalytic reactions // *Chem. Phys. Lett.* — 2016. — Vol. 645. — P. 5–14.
6. Tyurin Yu. I. // *Poverhnost'. Fizika, himiya, mehanika.* — 1986. — Vol. 9. — 115 p.

ІОННО-ПЛАЗМОВІ СИСТЕМИ З КОМБІНОВАНИМИ ЕЛЕКТРИЧНИМИ І МАГНІТНИМИ ПОЛЯМИ ДЛЯ МІКРО- І НАНОТЕХНОЛОГІЙ

М. О. Азаренков¹, С. В. Дудін¹, О. В. Зиков¹, В. І. Фаренік^{1,2}, С. Д. Яковін¹

¹Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
Харків,

²Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України,
Харків

Надійшла до редакції 11.10.2017

Огляд присвячено дослідженням процесів генерації та транспортування іонних потоків у плазмових системах з комбінованими електричними і магнітними полями, які широко використовуються в технологіях іонно-плазмової обробки поверхні. Вивчено процеси виникнення та інтегральні характеристики газових розрядів у пристроях з комбінованими електричними (постійним, високочастотним, потенціальним, вихровим) і магнітними (постійним, змінним) полями на базі планарного магнетронного розряду в прискорювальному і плазмовому режимах, ВЧ-індукційного розряду, комбінованих індукційно-ємнісного і індукційно-магнетронного розрядів. Наводяться аналітичні вирази для енергетичної ціни іона і коефіцієнта іонізації для ансамблю електронів з різною функцією розподілу по енергіях і розраховано криві запалювання і пробою трьох типів газового розряду постійного струму в магнітному полі. Експериментально і теоретично доведено змінювання рівноважної температури плазмових електронів у планарному магнетронному розряді через існування групи високоенергетичних електронів, густина яких залежить від питомої потужності в розряді. Ця залежність визначає вольт-амперну характеристику розряду при низькому тиску робочого газу. Експериментально встановлено і теоретично обґрунтовано принципову роль асиметрії електродів у енергобалансі ВЧ індукційно-ємнісного розряду, її вплив на сумарну енергетичну ціну іона і енергетичну ефективність плазмових реакторів і джерел іонів, визначено енергетично оптимальні співвідношення площ електродів залежно від енергії іонів. Проведено систематизацію процесів генерації та транспортування іонних потоків у плазмових системах з комбінованими *EH* полями на основі дрейфової теорії, визначено загальні параметри подібності та закономірності іонно-плазмових систем на основі фундаментальних положень фізики газового розряду, низькотемпературної плазми і законів збереження частинок, імпульсу і енергії.

Ключові слова: газовий розряд, іонно-плазмові системи, магнетронне розпорощення, наноелектроніка, низькотемпературна плазма, схрещені *EH* поля.

ИОННО-ПЛАЗМЕННЫЕ СИСТЕМЫ С КОМБИНИРОВАННЫМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКИМ И МАГНИТНЫМ ПОЛЯМИ ДЛЯ МИКРО- И НАНОТЕХНОЛОГИЙ

Н. А. Азаренков, С. В. Дудин, А. В. Зыков, В. И. Фареник, С. Д. Яковин

Обзор посвящен исследованию процессов генерации и транспортировки ионных потоков в плазменных системах с комбинированными электрическими и магнитными полями, которые широко используются в технологиях ионно-плазменной обработки поверхности. Изучены процессы возникновения и интегральные характеристики газовых разрядов в устройствах с комбинированными электрическими (постоянным, высокочастотным, потенциальным, вихревым) и магнитными (постоянным, переменным) полями на базе планарного магнетронного разряда в ускорительном и плазменном режимах, ВЧ-индукционного разряда, комбинированных индукционно-емкостного и индукционно-магнетронного разрядов. Приводятся аналитические выражения для энергетической цены иона и коэффициента ионизации для ансамбля электронов с разной функцией распределения по энергиям, рассчитаны кривые зажигания и пробоя трех типов газового разряда постоянного тока в магнитном поле. Экспериментально и теоретически доказано изменение равновесной температуры плазменных электронов в планарном магнетронного разряде из-за существования группы высокоэнергетических электронов, плотность которых зависит от удельной мощности в разряде. Эта зависимость определяет

вольт-амперну характеристику розряду при низькому тиску робочого газу. Експериментально встановлено і теоретично обґрунтовано принципову роль асиметрії електродів в енергобалансі ВЧ індукційно-ємностного розряду, її вплив на сумарну енергетичну ціну іона і енергетичну ефективність плазменних реакторів і джерел іонів, визначено енергетично оптимальні співвідношення площей електродів в залежності від енергії іонів. Проведено систематизацію процесів генерації і транспортування іонних потоків в плазменних системах з комбінованими EH полями на основі дрейфової теорії, визначено загальні параметри схожості і закономірності іонно-плазменних систем на основі фундаментальних положень фізики газового розряду, низькотемпературної плазми і законів збереження частин, імпульсу і енергії.

Ключові слова: газовий розряд, іонно-плазменні системи, магнетронне распыление, наноелектроніка, низькотемпературна плазма, скрещені EH поля.

ION-PLASMA SYSTEMS WITH COMBINED ELECTRICAL AND MAGNETIC FIELDS FOR MICRO- AND NANOTECHNOLOGIES

N. A. Azarenkov, S. V. Dudin, A. V. Zykov, V. I. Farenik, S. D. Yakovin

The review is devoted to experimental and theoretical study of ion beams generation and transport in plasma systems with combined electric and magnetic fields, which are widely used in the surface engineering plasma technologies. The ignition processes and integral characteristics of gas discharges are studied in devices with the combined electric (DC, radio-frequency, potential and vortex) and magnetic (DC, AC) fields on the base of planar magnetron discharge in the accelerating and plasma modes, inductively coupled discharge, combined inductive-capacity and inductive-magnetron discharges. Analytical expressions for the ion energy cost and ionization coefficient for the electron group with different energy distribution function are derived and the three types of breakdown and ignition curves for direct-current gas discharge in the magnetic field have been obtained. The change of equilibrium plasma electrons temperature in planar magnetron discharge have been established experimentally and theoretically, as a result of high-energy electrons group existence. The density of this electron group is depended from the discharge power and determines the current-voltage characteristics of discharge at low pressure of working gas. Experimentally set and in theory grounded the principle role of electrodes surface asymmetry in energy balance of RF inductive-capacity discharge, its influence on the total ion power cost and power efficiency of plasma reactors and ion sources. Optimum correlations of electrodes areas for power efficiency, depending on ion energy have been obtained. Systematization of generation and transport processes of ion beams were carried out for plasma systems with different combinations of EH fields. On the basis of drift theory and the conservation laws of particles, impulse and energy the general parameters of similarity and regularities of ion-plasma systems with combined EH fields have been investigated.

Keywords: gas discharge, ion-plasma systems, magnetron sputtering, nanoelectronics, low-temperature plasma, crossed EH fields.

ВСТУП

Іонно-плазмові технології (ІПТ) є одним із найбільш важливих прикладних застосувань фізики газового розряду та низькотемпературної плазми. За допомогою методів ІПТ можуть бути створені принципово нові та вдосконалені існуючі технологічні процеси зміцнення поверхневих шарів матеріалів, очищення, активації та полірування поверхні, нанесення складнокомпозиційних функціональних покриттів, прецизійного травління у виробництві приладів мікро- і наноелектроніки [1–6].

Одним із перспективних напрямів ІПТ є методи, засновані на комбінованій дії на поверхню потоків іонів низьких (менше 100 еВ), середніх (0,5–1 кеВ) і високих (більше 1 кеВ) енергій, хімічно активних частинок (ХАЧ) і розпоросених атомів. Це методи реактивного іонно-плазмового, іонно-променевого травлення (РІПТ) і реактивного іонно-плазмового синтезу (РІПС) [7–11]. Для керування електрофізичними, оптичними, механічними та іншими властивостями плівок, синтезованих методом РІПС, можна контролювати структуру та стехіометрію покриттів, як за

допомогою змінювання параметрів стану підкладки, так і вибираючи енергію, величину і склад потоку частинок, які конденсуються на поверхні осадження [5, 6]. У процесі РПС функціональних покриттів величина енергій на один атом, який конденсується, може скласти сотні електрон-вольт, що дає можливість синтезувати сполуки з унікальними властивостями, принципово недосяжними іншими методами. У технології мікро- і наноелектроніки методи РПТ і РІТ дають можливість отримувати топологічний рисунок на тонкоплівкових покриттях з розмірами елементів до 0,1 мкм [4, 5, 10].

Реалізація методів РПТ і РПС здійснюється в іонно-плазмових системах (ПС) — комплексі взаємозв'язаних функціональних елементів (газорозрядної камери з системою електродів, магнітної системи, вакуумної системи, системи електроживлення, системи контролю і керування) та іонно-плазмового модуля, до параметрів якого пред'являють наступні вимоги [9, 12–16]:

- можливість незалежного керування потоками іонів, ХАЧ і атомів, що конденсуються, в широкому діапазоні густини струму (0,1–100 мА/см²) і енергії (0,1–3 кеВ);
- висока однорідність потоків частинок на великій площині;
- зарядова і струмова компенсація потоків заряджених частинок;
- можливість тривалої роботи з хімічно активними газами;
- висока енергетична і газова економічність, великий ресурс роботи, простота і надійність конструкції, можливість автоматизувати управління;
- низький робочий тиск (менше 1 мТорр).

Низький тиск робочого газу забезпечує молекулярний, без зіткнень, режим руху активних частинок, при якому можна збільшувати розмір простору транспортування між джерелом частинок і оброблюваною поверхнею до 30–40 см і, відповідно, площі робочої поверхні, незалежно керувати потоками іонів ХАЧ і розпоршених атомів.

За сукупністю параметрів цим вимогам задовольняють газорозрядні іонно-плазмові системи з комбінованими електричними E і магнітними H полями. Саме магнітне поле дає можливість знизити робочий тиск,

локалізувати область генерації активних частинок і формувати в комбінації з електричними полями направлені потоки частинок. Разом із тим забезпечити необхідний діапазон параметрів активних частинок для методів РПТ і РПС в одному типі ПС не вдається, і необхідна розробка незалежних плазмових модулів, заснованих на різних комбінаціях EH полів і сумісних за робочими параметрами. Забезпечити науково обґрунтовану розробку і розвиток ПС із заданими параметрами можливо лише на основі фундаментальних досліджень.

В огляді викладені результати комплексних експериментальних та теоретичних досліджень процесів генерації та транспортування іонних потоків у газорозрядних плазмових системах різного типу з комбінованими електричними і магнітними полями, які опубліковані в роботах [9, 12–16], а саме: у планарному магнетронному розряді (ПМР) в прискорювальному і плазмовому режимах, ВЧ-індукційному (ВЧІ) розряді, а також у комбінованих ВЧ індукційно-ємнісному (ВЧІЄ) і ВЧ індукційно-магнетронному (ВЧІМ) розрядах. Вивчення і визначення загальних закономірностей формування іонних потоків (ІП) у цих системах становить інтерес не лише для фундаментальної фізики газового розряду і низькотемпературної плазми в магнітному полі, а є актуальним для розробки нової генерації іонно-плазмового обладнання для мікро- і нанотехнологій.

Метою даного огляду є визначення і узагальнення фізичних закономірностей процесів генерації та транспортування іонних потоків у плазмових системах із комбінованими EH полями на основі фундаментальних положень фізики газового розряду та низькотемпературної плазми.

Фундаментальні дослідження плазмових систем з комбінованими EH полями проводилися паралельно з виконанням прикладних НДР і НДКР із розробки іонно-плазмового обладнання для обробки поверхні. Основну частину експериментальних досліджень проведено на серійному плазмовому обладнанні (джерело іонів «Радикал») або в пристроях з параметрами (геометричні розміри, величина щільності і енергії потоку іонів, робочі гази), характерними для проведення реальних

іонно-плазмових технологічних процесів травління і модифікації поверхні, нанесення і синтезу тонких плівок. Тому результати фізичних досліджень безпосередньо застосувалися на практиці та дали можливість розробити низку оригінальних технічних рішень для оптимізації джерела низькоенергетичних іонів і способів обробки діелектричних поверхонь, захищених патентами України.

Знайдені в процесі досліджень технічні рішення лягли в основу оригінальної кластерної багатофункціональної установки, що не має світових аналогів, для синтезу мікро- і наноструктурних складнокомпозиційних сполук, яку було розроблено і виготовлено спільно ХНУ і НФТЦ. В даний час на установці відпрацьовані технології отримання оксидів і нітриду металів Al, Ti, Ta, Zr і ін., що мають широке практичне застосування в машино-, верстато-, приладобудуванні та в медичній імплантології.

1. ПРОБІЙ І ЗАПАЛЮВАННЯ ГАЗОВОГО РАЗРЯДУ ПОСТІЙНОГО СТРУМУ В МАГНІТНОМУ ПОЛІ

Питання виникнення самостійного газового розряду є першим при вивченні явищ протікання електричного струму в газі [16–18]. Завданням фізики газового розряду і низькотемпературної плазми є визначення закономірностей і взаємозв'язків зовнішніх умов — потужності, що поглинається; тиску і сорту робочого газу; форми і геометричних розмірів електроду — для газорозрядних систем з іонізаційним посиленням струму первинних електронів, що утворюються в результаті різних процесів на поверхні і в об'ємі газорозрядної камери. Саме іонізаційне посилення струму первинних електронів є основою виникнення газового розряду постійного струму при різних комбінаціях електричних і магнітних полів [19, 20].

Незважаючи на велику кількість досліджень, визначення закономірностей впливу магнітного поля на перебіг електричного струму в газі і виникнення газового розряду в схрещених ЄП полях і раніше залишається актуальним завданням. Нижче наведено результати експериментальних і теоретичних досліджень процесів виникнення і стабілізації газового розряду в магнітному полі.

Для вивчення процесів створення газорозрядної плазми в схрещених EH полях, формування і транспортування іонних потоків як базовий об'єкт досліджень використано серійне джерело іонів (ДІ) «Радикал» типу прискорювача з анодним шаром [2]. Розрядний проміжок ДІ «Радикал» (рис. 1) є планарним магнетронним розрядом з радіальним магнітним H і аксіальним електричним E полями. За величиною напруженості магнітного поля H є такою, що в області між катодом (K) і анодом (A) електрони є сильно замагніченими ($\rho_{He} \ll d$, ρ_{He} — ларморів радіус електронів, d — відстань $K-A$) і формують замкнутий холлів струм в азимутальному напрямі, а іони є незамагніченими ($\rho_{Hi} > d$, ρ_{Hi} — ларморів радіус іона) і створюють кільцевий пучок, що розповсюджується в аксіальному напрямі [2].

Основними параметрами експериментальної установки джерела іонів (ДІ) «Радикал» є: робочий тиск $p = (0,2-1,0)$ мТорр; прискорювальна напруга U — до 7 кВ; напруженість магнітного поля H — до 3кЕ; струм розряду I_p — до 0,3 А; діаметр кільцевого пучка — 100 мм; ширина пучка — 5 мм; робочі гази — інертні, хімічно активні.

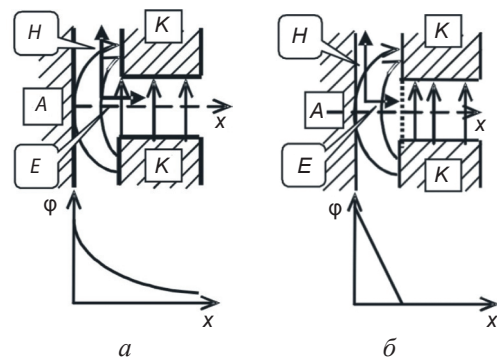


Рис. 1. Схема розрядного проміжку без сітки (а) і з сіткою на катоді (б), а також якісний розподіл потенціалу уздовж потоку іонів

В процесі досліджень виникнення і згасання розряду вивчалися: залежності значення напруги збудження розряду $U_{пр}$ від напруженості магнітного поля H (рис. 2), вольт-амперні характеристики (ВАХ) при різних H і тиску робочого газу у вакуумній камері p_k [21]. Досліджувалися залежності струму розряду I_p і на мішень I_m від H при різних U і p_k . Усі наведені характеристики розряду вимірювалися для двох випадків: 1) без сітки на катодній межі, коли вакуумне електричне поле є неоднорідним (рис. 1а); 2) за наявності

сітки на внутрішній поверхні катода, коли вакуумне електричне поле є однорідним (рис. 1б) [1, 22].

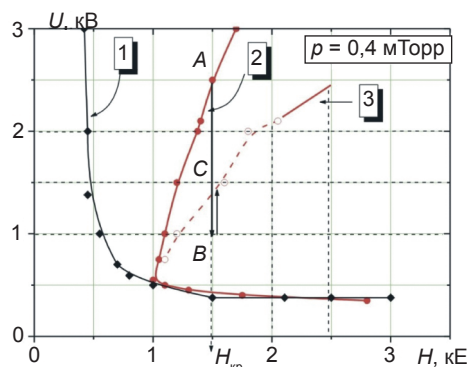


Рис. 2. Крива запалювання розряду без сітки на катоді (1); крива пробою розряду з сіткою на катоді (2); крива згасання розряду з сіткою на катоді при збільшенні напруги (3) при постійному H

З рисунка випливає, що нижні гілки кривих для обох випадків співпадають. Виникнення розряду при зростанні U і постійному магнітному полі H проходить плавно, практично з нульових значень розрядного струму. При зменшенні U гістерезисних явищ не спостерігається, виникнення та згасання розряду відбуваються при однакових значеннях $U_{пр}$. Тому ці процеси можна визначити як «запалювання» розряду.

Навпаки, наявність катодної сітки істотно змінює вигляд верхньої гілки кривої і сам характер виникнення розряду. Крива істотно зміщується в область сильного магнітного поля (графік 2); виникнення розряду при збільшенні H і досягненні $H_{кр}$ має характер «пробою» — стрибкоподібного падіння U і появи I_p достатньо великої величини (ділянка A-B, рис. 2); з'являється ефект гістерезису. Після пробою і, відповідно, падіння U_p , збільшення напруги U_p приводить до стрибкоподібного згасання розряду, не досягаючи напруги пробою (ділянка B-C, рис. 2).

В роботі [23] було розроблено феноменологічну модель виникнення планарного магнетронного розряду. В основу моделі покладено класичну теорію Таунсенда електричного пробою вакуумного діода, адаптовано до умов магнітного поля. У моделі постульовані класична провідність електронів у магнітному полі $\mu_{He} = ev_{ea}/m_e \omega_{He}^2 = \text{const}$ (v_{ea} — частота електрон-атомних зіткнень) та існування в розрядному проміжку двох груп електронів:

електронів, що народилися в розрядному проміжку з невеликими початковими швидкостями (s -електронів), і електронів з великими початковими швидкостями, які інжектуються в розрядний проміжок уздовж силових ліній магнітного поля в результаті вторинної іон-електронної емісії (γ -електрони). Частина γ -електронів захоплюється в електромагнітну пастку внаслідок парних зіткнень і колективних процесів і утворює групу осцилюючих os -електронів.

Принциповою відмінністю цих груп електронів є різна величина сумарної енергетичної ціни іона $\eta = \epsilon_c + \epsilon_k$, де ϵ_c — сумарні пружні та непружні втрати енергії електрона, які супроводжують один акт іонізації при парних зіткненнях електрона з атомами, ϵ_k — кінетичні втрати енергії (в електричному полі при постійній μ_{He} , $\epsilon_k \sim E^2$).

Скориставшись визначенням першого іонізаційного коефіцієнта Таунсенда $\alpha = E/\eta$ і умовою пробою для s -електронів, $\alpha_s \cdot d = \ln(1 + 1/\gamma_{eff})$, яка відповідає розвитку електронних лавин ($\gamma_{eff} = \chi \cdot \gamma$, γ — коефіцієнт вторинної іон-електронної емісії, $\chi < 0,5$ — коефіцієнт захоплення електронів, залежний від тиску і магнітного поля), було отримано рівняння пробою розряду для випадку сильного однорідного електричного поля $U/I > d/r_0$ в параметричній формі:

$$\begin{aligned} \phi'_s &= \frac{U}{I} = x^2 e^{1/x^2} \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma_{eff}} \right), \\ d'_s &= \frac{d}{r_0} = x e^{1/x^2} \cdot \ln \left(1 + \frac{1}{\gamma_{eff}} \right). \end{aligned} \quad (1)$$

В області слабого електричного поля $U/I < d/r_0$, коли інтенсивна іонізація здійснюється тільки os -електронами, $\alpha_{os} \cdot d = (1 + 1/\gamma_{eff})$, рівняння запалювання розряду в параметричній формі має вигляд:

$$\begin{aligned} \phi'_{os} &= \frac{U}{I} = (1,73 + x^2) \cdot \frac{1}{\gamma_{eff}}, \\ d'_{os} &= \frac{d}{r_0} = \frac{1,73 + x^2}{x} \cdot \frac{1}{\gamma_{eff}}, \end{aligned} \quad (2)$$

де відношення $E/E_0 = x = \frac{U}{I} \cdot \frac{r_0}{d}$ є параметром,

а r_0 — просторовий масштаб. На рис. 3а, б представлені сімейства кривих запалювання і пробую розрядного проміжку для різних значень параметра γ_{eff}

У магнітоізольованому діоді з неоднорідним електричним полем крива запалювання розряду визначатиметься рівнянням:

$$\frac{U}{I} = \frac{d_s}{r_0} \cdot \text{tg} \left(\frac{r_0}{\gamma_{eff} d_s} \right), \quad (3)$$

де d_s — середня товщина шару. Графік рівняння (3) представлений на рис. 4а.

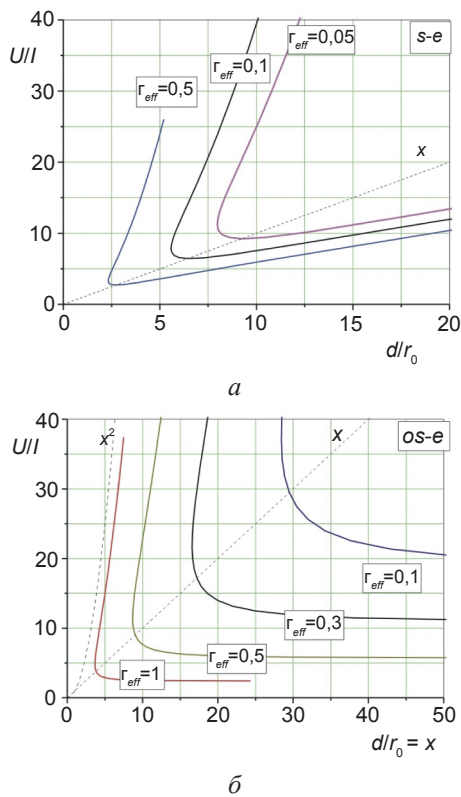


Рис. 3. Криві пробую розряду *s*-електронами (а) і криві запалювання розряду *os*-електронами (б) в магнітоізольованому діоді при різній величині γ_{eff} розраховані згідно рівнянням (1), (2)

Порівняння експериментальних даних з теоретичними розрахунками вказує на те, що різноманітність кривих виникнення розряду в магнітному полі, яке спостерігалось в експериментах, визначаються наступними чинниками: існуванням двох механізмів процесу іонізаційного посилення струму первинних γ -електронів – розвитком електронних лавин у сильному електричному полі, іонізацією високоенергетичними *os*-електронами

в слабкому електричному полі; відмінністю коефіцієнта γ_{eff} для кожного процесу, обумовленого неоднорідністю силових ліній магнітного поля і двомірними ефектами; неоднорідністю електричного поля.

Роль зазначених чинників можна визначити у кожному конкретному випадку з форми кривих запалювання/пробую, а за мінімальним значенням напруги і напруженості магнітного поля оцінити величину γ_{eff} . Так на рис. 4 представлені теоретичні і експериментальні криві пробую і запалювання розряду, отримані для ДІ «Радикал» [45–48].

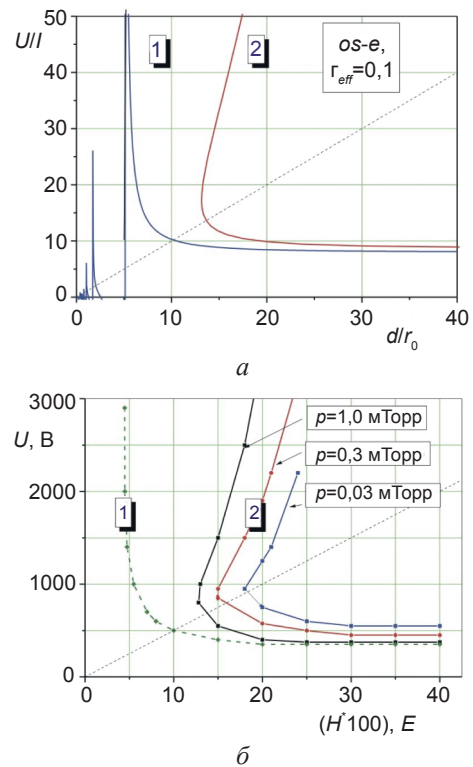


Рис. 4. Розраховані згідно рівнянням (2), (3) (а) і експериментальні (б) криві запалювання і пробую розряду в розрядному проміжку з однорідним 2 і неоднорідним 1 електричним полем

Згідно проведеним оцінкам у нашому випадку $U = I/\gamma_{eff} = 300$ В, $r_0 = 3 \cdot 10^{-2}$ см ($H = 1$ кЕ), $d/r_0 = 40$ ($H = 4$ кЕ), а форма кривих вказує на визначальну роль механізму запалювання розряду *os*-електронами.

2. ГЕНЕРАЦІЯ ПУЧКА ІОНІВ В ПРИСКОРЮВАЛЬНОМУ РЕЖИМІ ПЛАНАРНОГО МАГНЕТРОННОГО РОЗРЯДУ

Газовий розряд в системах з комбінованими *EH* полями збуджується в широкому

діапазоні зовнішніх параметрів — напруги U_a , тиску робочого газу p та напруженості магнітного поля H , величина яких залежить від геометрії і розмірів електродів розрядного пристрою. За останні 50 років були детально вивчені стаціонарні характеристики і режими роботи газових розрядів у схрещених EH полях з різними геометрією, розмірами електродів і топологією магнітного поля. Для розряду Пеннінга, циліндричного і зворотного циліндричного магнетронів, планарного магнетронного розряду були виміряні вольт-амперні характеристики (ВАХ) залежно розрядного струму від тиску і напруженості магнітного поля в широкому діапазоні робочих параметрів [16–18]. Виявлено аномальні ефекти електронного струмопереносу, збудження різних коливань і нестійкостей, розроблені різні практичні застосування розрядів у магнітному полі — магніторозрядні датчиками тиску і високовакуумні насоси, джерела іонів, плазмові прискорювачі і іонні інжектори, ракетні двигуни і магнетронні розпилювальні системи. Опубліковані численні статті, огляди, монографії за окремими типами розрядів в EH полях стосовно техніки і практичного застосування газорозрядних пристроїв в магнітному полі [1–6].

Однак, до цього часу не були систематизовані і узагальнені експериментальні дані з вивчення газових розрядів в EH полях, а в теоретичних розрахунках відсутній єдиний підхід на основі фундаментальних положень фізики газового розряду і низькотемпературної плазми в магнітному полі.

Далі наведені результати досліджень прискорювального режиму планарного магнетронного розряду (ПМР), при якому генеруються іони з енергією $\varepsilon_i = (1-3)$ кеВ [21, 24–26].

Особливістю проведених експериментальних досліджень було одночасне вивчення розрядних характеристик і динаміки локальних параметрів плазми в області передшару: функція розподілу електронів за енергіями (ФРЕЕ), густини струму на зовнішній і внутрішній катоди, аксіального розподілу потенціалу плазми і температури електронів. Основним результатом цих досліджень стало визначення тонкої структури розрядного проміжку ПМР (рис. 5), в якій можна виділити три характерні області.

1. Прианодний шар з сильним електричним полем ($E > 100-200$ В/см), в якому відбувається розвиток електронних лавин, а ФРЕЕ істотно відрізняється від максвеллової.

2. Проміжна область — передшар з електричним полем $E < (100-200)$ В/см, де в електронів існує локально-рівноважна ФРЕЕ, близька до максвеллової з характерною величиною електронної температури $T_e = (3-15)$ еВ. Зі зменшенням відстані до анода температура електронів і потенціал плазми монотонно збільшуються.

3. Область іонно-пучкової плазми (ІПП) із слабким електричним полем $E < 10$ В/см. У цій області електронна температура $T_e = (1-3)$ еВ, потенціал плазми $\varphi_{pl} \sim I$.

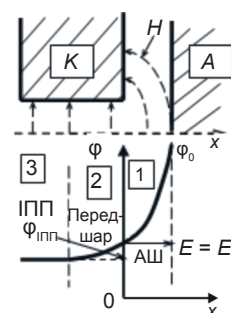


Рис. 5. Структура прианодної області ПМР, яка лежить в основі теоретичної моделі

В процесі досліджень було побудовано дрейфову теорію стаціонарних станів ПМР у прискорювальному режимі для вдосконаленої феноменологічної моделі системи передшар-прианодний шар, в якій межа анодного шару відповідає початку розвитку електронних лавин [21]. Здобуто аналітичні вирази для розподілів потенціалу і густини струму електронів для передшару із слабким електричним полем:

$$\frac{\Phi}{1,73} = \frac{1}{18} \cdot J_{гр.} \cdot X^3, \quad J = \frac{1}{18} \cdot J_{гр.}^2 \cdot X^3, \quad (4)$$

коли основна іонізація здійснюється ос-електронами, і в анодному шарі з сильним електричним полем, коли розвиваються електронні лавини:

$$\Phi = \frac{1}{2} (E'^2 - 1) - (J_{гр.} - 1) \cdot X, \\ X = E' - 1 - (J_{гр.} - 1) \cdot \ln \left[\frac{E' - 1 + J_{гр.}}{J_{гр.}} \right], \quad (5)$$

де

$$\Phi = \varphi/I, J = j/j_0,$$

$$E' = E/E_0, X = x/x_0,$$

$$J_{гр.} = j_{гр.}/j_0 = n_{гр.}/n_0 = N,$$

а

$$j_0 = \frac{\mu_{He}}{4\pi} \cdot \frac{I}{x_0^3} = \frac{\mu_{He}}{4\pi I} \cdot E_0^3,$$

$$E_0^2 = \frac{v_i I}{e\mu_{He}},$$

$$x_0^2 = \frac{v_e}{v_i} \cdot \frac{I}{m\omega_{He}^2},$$

$E_0 x_0 = I$ — нормуючі параметри [21, 22].

На рис. 6 представлений розрахований розподіл потенціалу, а на рис. 7 — ВАХ при різних значеннях граничного параметра N . Величина $N \ll 0,1$ відповідає вакуумному режиму, $0,1 < N < 1$ відповідає режиму з іонно-пучковою плазмою, а $N > 1$ — режиму з термокатодом. На рисунках точками A, B, C, D позначені ділянки, які відповідають різним стадіям розряду згідно з експериментальними даними: $A-B$ — початкова стадія, $B-C$ — лінійна ділянка ВАХ, $C-D$ — нелінійна ($I_p \sim U^{1/2}$) ділянка ВАХ, що відповідає збільшенню товщини анодного шару.

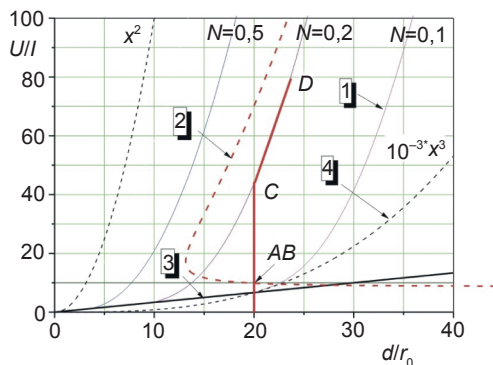


Рис. 6. Розподіл нормованого потенціалу в ПМР при комбінованій системі передшар-прианодний шар. 1 — анодний шар, 2 — крива запалювання αs -електронами, 3 — межа шар — передшар, 4 — передшар

В роботах [22, 23] було запропоновано багатоступінчастий механізм формування інтегральних характеристик ПМР у прискорювальному режимі. Проведене порівняння експериментальних даних і аналітичних розрахунків довело якісну і кількісну відповідність у широкому діапазоні робочих

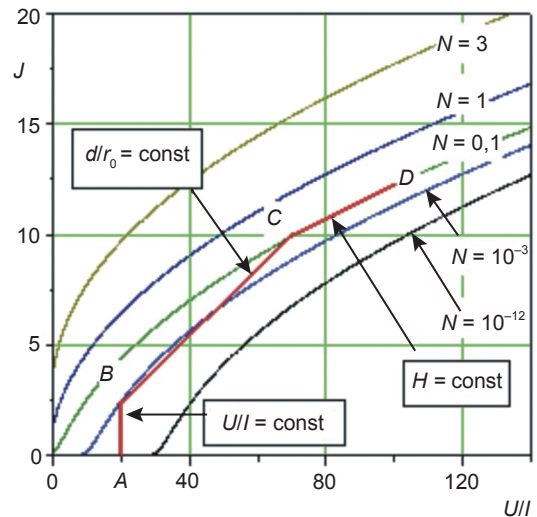


Рис. 7. Розраховані вольт-амперні характеристики розряду з анодним шаром при різних значень параметра $N = J_{гр.}$. Точки $A-B-C-D$ визначають ділянки ВАХ, що відповідають експериментальним даним та ділянкам на рис. 6

параметрів ПМР, що дає змогу застосовувати отримані результати для подальшої побудови самоузгодженої чисельно-аналітичної моделі прискорювального режиму газорозрядних систем холлівського типу за умов низького тиску. Для цього необхідно врахувати наступні фактори: обмеженість розрядної комірки вздовж магнітного поля; просторову неоднорідність магнітних силових ліній; кінетичні ефекти, коливальні процеси і нестійкості прианодного шару, що призводять до аномальної рухливості електронів; вплив позитивного заряду іонів на параметри шару; чисельний розрахунок елементарних процесів в об'ємі і на поверхні розрядної комірки.

3. ГЕНЕРАЦІЯ ПОТОКУ ІОНІВ У ПЛАЗМОВОМУ РЕЖИМІ ПЛАНАРНОГО МАГНЕТРОННОГО РОЗРЯДУ

В основі сучасних магнетронних розпоршувальних систем (МРС) лежить магнетронний газовий розряд з циліндричними або планарними електродами в плазмовому (низьковольтному, потужнострумівому) режимі [27–29].

У роботах [26, 30] наведено результати дослідження плазмового режиму планарного магнетронного розряду, при якому генеруються іони з енергією $\epsilon_i = (0,5-1)$ кеВ. Експериментальні дослідження здійснювалися на

установці, принципова схема якої наведена на рис. 8.

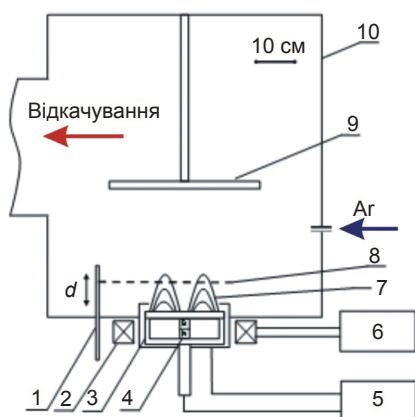


Рис. 8. Принципова схема експериментальної установки. 1 — рухомий анод, 2 — соленоїд зовнішнього магнітного поля, 3 — магнетрон, 4 — постійний магніт, 5 — блок живлення магнетрона, 6 — блок живлення соленоїда, 7 — силові лінії магнітного поля, 8 — сітка анода, 9 — столик для зразків, 10 — вакуумна камера

Магнітна система магнетрона складалася із зовнішнього соленоїда 2 і центральних змінних постійних магнітів 4 з напруженістю магнітного поля $H = 1000, 1500$ Е на поверхні мішені. Струм соленоїда змінювався в межах $I_c = (0-10)$ А. Залежно від конфігурації силових ліній магнітного поля 7, що визначається співвідношенням напруженості магнітного поля центрального магніту та зовнішнього соленоїда, істотно змінюються основні характеристики магнетронного розряду – вольт-амперні характеристики і мінімальний тиск існування магнетронного розряду p_{ign} . Вимірювання свідчать, що максимальна висота іонізаційної пастки d_i , яка визначається висотою арок магнітних силових ліній, які йдуть на катод, відповідає мінімуму p_{ign} . Це дало підставу припустити, що саме розмір області іонізації визначає мінімальний тиск існування магнетронного розряду.

Для перевірки альтернативним способом впливу розміру іонізаційної пастки на тиск згасання магнетронного розряду були проведені наступні експерименти. У робочій камері установки було змонтовано рухомий анод 1, виготовлений із неіржавіючої сітки 8 діаметром 300 мм, який обмежував відстань катод — сітчастий анод d без змінювання топології магнітного поля. Для збалансованого магнетрона, коли d_i максимальна, були виміряні p_{ign} для різної величини d .

Результати вимірювань $p_{ign}(d)$ при зменшенні відстані катод-сітка d представлені на рис. 9 в логарифмічному масштабі (графіки 1–3). На цьому ж рисунку показані результати моделювання силових ліній магнітного поля, що демонструють взаємозв'язок мінімального тиску існування магнетронного розряду від висоти арок силових ліній магнітного поля d_i (графік 4).

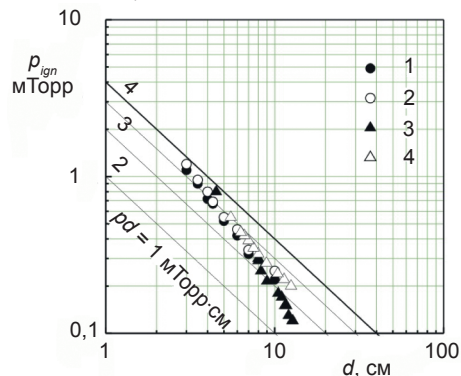


Рис. 9. Залежності тиску згасання розряду p_{ign} у збалансованому магнетроні від відстані мішень-сітчастий анод d при різних струмах розряду I_p : 1 – 1 А, 2 – 2 А, 3 – 3 А, 4 – 4 А, від висоти арок силових ліній магнітного поля d_i

Детальне дослідження ВАХ ПМР з використанням автоматизованої системи вимірювань з виведенням даних на комп'ютер виявило наступні особливості (рис. 10). Як області малих розрядних струмів, так і при великих значеннях I_p — напруга на розряді має стабілітронний характер, а величина U_p знижується при збільшенні p і H . Функціональна залежність на проміжній ділянці також змінюється залежно від тиску $I \sim U^n$ ($n = 2-8$).

Для пояснення здобутих експериментальних даних було розроблено просторово-усереднену модель ПМР. Модель враховує існування в плазмі двох груп електронів

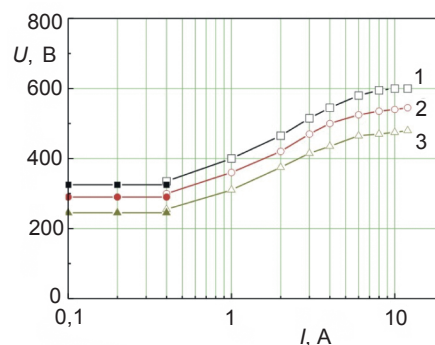


Рис. 10. ВАХ магнетронного розряду в напівлогарифмічному масштабі при різному тиску аргону: 1 — $p = 0,5$ мТорр, 2 — $p = 0,6$ мТорр, 3 — $p = 1,0$ мТорр

з різними ФРЕЕ: первинних високоенергетичних *os*-електронів, захоплених в електромагнітну пастку з моно-енергетичною ФРЕЕ, і групи вторинних плазмових електронів з максвелловою ФРЕЕ [25].

У межах застосовності моделі з рівняння балансу заряджених частинок, при апроксимації швидкості іонізації K_i рівнянням Ареніуса $K_i = K_0 \exp(-eI/T_e)$, було отримано вираз для рівноважної електронної температури $\tau = T_e/eI$, що нормується на потенціал іонізації I :

$$(n_a d_i)' = \frac{t^{1/2} e^{1/\tau} \cdot (I/M)^{1/2}}{1 + \delta \cdot e^{1/\tau} K_0}, \quad (6)$$

де $\delta = n_{os}/n_i$ — параметр, що визначає відносну частку *os*- електронів у плазмі, K_0 — стала, яка залежить від сорту газу. Рівняння (6) визначає рівноважні значення температури плазмових електронів від параметра подібності $n_a d_i'$, що нормується на величину $(n_a d_i)'_0 = (I/M_i)^{1/2}/K_0$.

Графік залежностей $\xi = n_a d_i / (n_a d_i)'_0$ від τ при різних значеннях δ представлений на рис. 11. З рисунка видно, що наявність у моделі двох груп електронів привела до виникнення широкого спектру розв'язків у порівнянні з однозначним взаємозв'язком між електронною температурою і тиском для максвеллової плазми ($\delta = 0$).

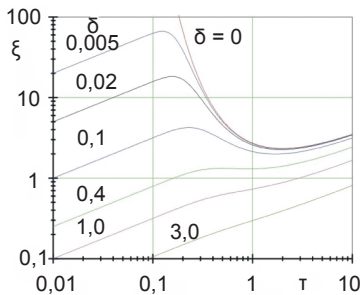


Рис. 11. Залежності нормованої електронної температури $\tau = T_e/eI$ від параметра подібності $\xi = (n_a d_i)'$ при різних концентраціях *os*-електронів $\delta = n_{os}/n_i$

З рівняння балансу енергії заряджених частинок з урахуванням одночасної іонізації *os*- і *p*-електронами було отримано аналітичний вираз для сумарної енергетичної ціни іона $\eta'_\Sigma = \eta_\Sigma/eI$, яка визначає величину напруги на розряді $U = \eta'_\Sigma \gamma_{eff}$:

$$\eta'_\Sigma = 1,73 + \tau + \frac{1,73 \cdot (e^{0,2/\tau} - 1) \cdot (n_a d_i)'}{\tau^{1/2} \cdot e^{1/\tau}}. \quad (7)$$

Функцію η'_Σ при різних значеннях параметра $(n_a d_i)'$ представлено сімейством графіків на рис. 12.

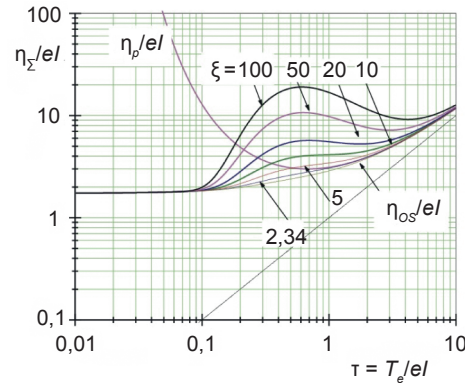


Рис. 12. Сумарна нормована енергетична ціна іона η'_Σ залежно від нормованої електронної температури τ при різних значеннях параметра подібності $(n_a d_i)' = \xi$

Проведено порівняння результатів експериментальних і теоретичних досліджень. На основі аналізу зроблені такі висновки стосовно механізму планарного магнетронного розряду в плазмовому режимі:

1. Для ПМР параметром подібності є $p d_i \sim n_a d_i'$, де d_i — характерний розмір іонізаційної пастки. Максимальне значення d_i відповідає максимальній висоті арок силових ліній магнітного поля, що спірають на катод.

2. Параметри $n_a d_i'$ і δ визначають рівноважну температуру електронів і границю існування плазмового режиму магнетронного розряду, а також поріг згасання по тиску робочого газу.

3. Температура електронів і параметр $n_a d_i'$ визначають співвідношення струмів іонів, що народилися в результаті іонізації *os*- і *p*-електронами, і сумарну енергетичну ціну іона η'_Σ .

4. Мінімальна величина η'_Σ визначається іонізацією тільки *os*-електронами, а максимальна іонізацією тільки *p*-електронами.

5. Функціональна залежність T_e від густини струму γ -електронів або потужності, що вкладається в іонізацію, визначає вольт-амперну характеристику магнетронного розряду в плазмовому режимі.

4. ГЕНЕРАЦІЯ ПОТОКУ НИЗКОЕНЕРГЕТИЧНИХ ІОНІВ У ВЧ ІНДУКЦІЙНОМУ РОЗРЯДІ

В даний час високочастотний індукційний (ВЧІ) розряд є одним з основних інструментів

у плазмових технологіях реактивного іонно-плазмового і іонно-променевого травлення (РІПТ, РІПрТ) в мікро- і наноелектроніці [20, 31]. Понад 60 % обладнання для іонно-плазмових технологій розроблено на базі ВЧІ розряду і його комбінацій з розрядами інших типів. Основними причинами широкого застосування ВЧІ розряду є: низька енергія іонів $\varepsilon_i \sim 10\text{--}40$ еВ; можливість незалежного управління густиною струму j_i і енергією іонів у широких межах: $j_i = 0,1\text{--}100$ мА/см², $\varepsilon_i = 30\text{--}10^4$ еВ; можливість тривалої роботи з хімічно активними газами; відносна простота конструктивних рішень плазмохімічних реакторів і джерел іонів з характерними геометричними розмірами оброблюваної поверхні від 1 до 10³ см [19, 20].

В роботах [32–35] були проведені експериментальні та теоретичні дослідження ВЧІ розряду. В якості експериментальних пристроїв застосовувалися: циліндричний ВЧІ розряд із зовнішнім кільцевим індуктором; планарний плазмохімічний реактор на базі ВЧІ розряду з торцевим спіральним індуктором; ВЧІ джерело низькоенергетичних іонів з внутрішнім індуктором.

Для кожної конструкції були виміряні інтегральні характеристики ВЧІ розряду: залежності порогу запалювання від тиску робочого газу p_{\min} , ватт-амперні характеристики і радіальні розподіли густини струму іонів j_i , температури електронів і потенціалу плазми залежно від параметрів системи. У табл. 1 наведені геометричні параметри досліджених експериментальних пристроїв з ВЧІ розрядом і значення $(pd_{\text{eff}})_{\min}$, отримані в експериментах.

Розроблено просторово усереднену модель ВЧІ розряду та умови її застосування

для визначення порогу запалення розряду від тиску робочого газу. Було використано рівняння балансу частинок для знаходження рівноважних значень T_e залежно від параметра подібності $(pd_{\text{eff}}) \sim (n_a d)$, де $d_{\text{eff}} = V/S$, V — об’єм області іонізації, S — площа поверхні виходу іонів. Його розв’язок при апроксимації швидкості реакції іонізації K_i рівнянням Ареніуса має вигляд:

$$(n_a d_{\text{eff}}) = \left(\frac{T_e}{eI}\right)^{1/2} \cdot e^{eI/T_e} \cdot \frac{(I/M)^{1/2}}{K_0} \cdot h, \quad (8)$$

де h — параметр, що характеризує неоднорідність густини плазми.

На рис. 13 представлені залежності нормованої електронної температури $t = T_e/eI$ від параметра $pd = 0,5(n_a d_{\text{eff}})$, розраховані для аргону згідно з рівнянням (8). Як впливає з рисунка, поріг згасання/запалювання ВЧІ розряду визначається мінімальним значенням $(pd_{\text{eff}})_{\min}$, при якому існують рівноважні значення T_e .

Для опису ВЧІ розряду при високому тиску і визначення границі застосовності просторово усередненої моделі було

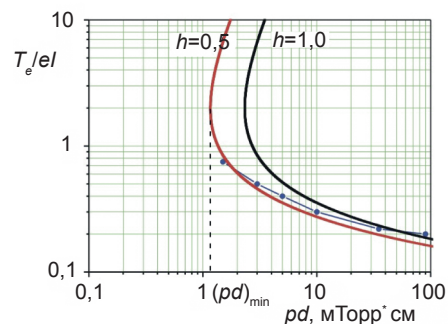


Рис. 13. Залежність T_e/eI від параметра подібності $pd = 0,5(n_a d_{\text{eff}})$ при різному значенні параметра h згідно (8). Точками показані експериментальні значення нормованої T_e/eI

Таблиця 1

Геометричні параметри досліджених експериментальних пристроїв з ВЧІ розрядом

Параметри пристроїв	Циліндричний ВЧІ розряд	Планарний реактор	Джерело іонів
R , см	10	7	12,5
L , см	10	6	8
d_{eff} , см	5	3,2	4,88
p_{\min} , мТорр	0,3	0,4	0,25
$(pd_{\text{eff}})_{\min}$, мТорр·см	1,5	1,28	1,22

розроблено двомірну гідродинамічну модель, засновану на чисельному розв'язанні рівнянь амбіполярної дифузії, теплопостачання і рівнянь для електромагнітного поля [33, 34]. Це дало можливість оцінити достовірність розрахунків за допомогою «глобальної» і двомірної гідродинамічної моделі.

За порівнянням результатів теоретичних досліджень з експериментальними даними зроблені наступні висновки.

1. Поріг запалювання ВЧІ розряду визначається мінімальним значенням параметра $(n_a d_{eff}) \sim (pd)_{min}$, вище якого існує рівноважна температура електронів.

2. Мінімальне значення $(pd)_{min}$ залежить від максимальної швидкості реакції іонізації K_0 робочого газу даного сорту.

3. Основними чинниками, що впливають на просторову однорідність потоку іонів, є тиск і сорт робочого газу, геометрія ГРК і місце розташування індуктора.

4. Збільшення тиску понад $pd > 20$ мТорр·см призводить до істотної просторової неоднорідності плазми і густини струму іонів, обумовленої зменшенням довжини релаксації енергії електронів і збільшенням градієнта електронної температури. Це обмежує застосування просторово-усередненої моделі при зростанні тиску робочого газу.

5. ФОРМУВАННЯ І КЕРУВАННЯ ПАРАМЕТРАМИ ПОТОКІВ ІОНІВ У КОМБІНОВАНОМУ РОЗРЯДІ

Найперспективнішими пристроями на базі індукційного розряду для обробки поверхонь діелектриків і бездефектного травління матеріалів критичних до нагрівання ($T < 100$ °С) є іонно-плазмові системи (ІПС), в яких застосовуються для доприскорення іонів із плазми джерела радикалів квазістаціонарне приелектродне падіння, яке утворюється завдяки «діодному» ефекту ВЧЄ розряду [20, 31]. Такі ІПС є, по суті, єдиним комбінованим ВЧ індукційно-ємнісним розрядом (ВЧІЄ розряд). Для більшості технологій іонно-променевого травління і синтезу покриттів кращий діапазон низьких тисків $p < 10^{-1}$ Торр, коли самостійний ВЧЄ розряд не запалюється. Тому в цьому діапазоні тисків ВЧІ розряд можна вважати базовим, а ВЧЄ розряд — забезпечує доприскорення

іонів у приелектродних шарах при слабкому впливі на процеси іонізації.

Вивчення комбінованого індукційно-ємнісного ВЧ розряду на цей час ще не сформувалося як окремий напрямок досліджень в області фізики газового розряду. У більшій частині наукових публікацій розглядають ВЧІ і ВЧЄ розряди як два незалежних типи газового розряду, а дослідження розряду в комбінованих полях зводяться, часто, або до вивчення впливу ємнісної складової поля індуктора на стаціонарний ВЧІ розряд, або до розгляду ВЧІ нагрівання плазми як невеликої добавки до квазістаціонарного ВЧЄ розряду.

Експериментальні дослідження ВЧІЄ розряду проводилися в односітковому джерелі іонів низької енергії (рис. 14) [35]. У циліндричній газорозрядній камері (ГРК) з внутрішнім діаметром 250 мм і [20, 31]. довжиною 80 мм було змонтовано двовитковий екранований індуктор 4, що забезпечував передачу енергії в плазму. До індуктора через узгоджувальний пристрій (УП) було підведено ВЧ потужність (13,56 МГц) у діапазоні 0–1000 Вт від ВЧ генератора (ГВЧ). На виході джерела розташовано металеву сітку-емітер іонів 2 товщиною 0,12 мм з отворами діаметром 0,24 мм. ВЧ або постійна напруга амплітудою (0–300) В було прикладено між заземленою сіткою і корпусом ГРК.

У роботах [31–35] отримані інтегральні характеристики ВЧІЄ розряду в діапазоні тиску $p < 10$ мТорр, коли самостійний розряд ВЧЄ не запалюється. Тому в цьому діапазоні тиску ВЧІ розряд можна вважати

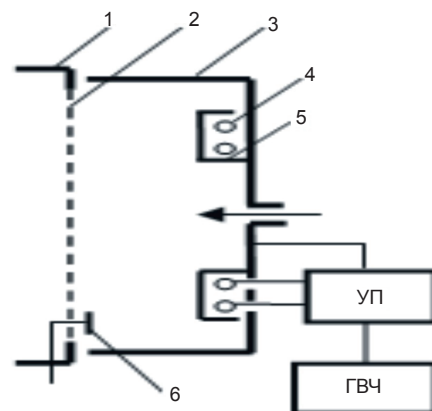


Рис. 14. Принципова схема джерела низькоенергетичних іонів. 1 — перехідний фланець робочої камери; 2 — заземлена сітка-емітер іонів; 3 — металевий корпус ГРК, що є ВЧ електродом; 4 — двовитковий індуктор; 5 — електростатичний екран; 6 — електричний зонд

базовим, а ВЧЄ розряд таким, що забезпечує прискорення іонів у приелектродних шарах при слабкому впливі на процеси іонізації, — додатковим. Унаслідок експерименту було встановлено, що ватт-амперні характеристики та залежності параметрів ВЧЄ розряду від тиску якісно аналогічні ВЧІ розряду. Для ВЧЄ розряду так само існує мінімальне значення ВЧ потужності P_{min} , при якому відбувається згасання розряду.

Було виявлено, що особливістю ВЧЄ розряду є зниження сумарної енергетичної ціни іона при подачі ВЧ потенціалу на електроди системи, залежне від співвідношення площ електродів $\delta = S_2/S_1$.

Сформульовано модель енергетичного балансу іонів у асиметричному ВЧЄ розряді. Для моделі були проведені розрахунки розподілу потоків енергії на електроди системи. Найбільш цікавим результатом виявилась наявність максимуму нормованої ВЧ потужності $p_1 = P_1/P_0$ (P_0 — сумарна ВЧ потужність), що вкладається в прискорення іонів на електрод з меншою площею (рис. 15). Як видно з рисунка, величина p_1 залежить від δ і амплітуди ВЧ напруги U , що нормується на енергетичну ціну іона. Порівняння теоретичних розрахунків з експериментальними даними дало можливість зробити наступні висновки.

Основний вплив потенційного ВЧ електричного поля на ВЧІ розряд виявляється в зниженні сумарної енергетичної ціни іона і призводить до кількісних змін в інтегральних характеристиках розряду.

Асиметрія площ ВЧ електродів має принципове значення в енергобалансі комбінованого ВЧЄ розряду і впливає на величину сумарної енергетичної ціни іона та енергетичну ефективність плазмових реакторів і джерел іонів на базі комбінованого ВЧЄ розряду.

У роботах [36–38] було встановлено, що застосування в магнетронних розпорозувальних системах (МРС) додаткових пристроїв для іонізації газу і розпорозених атомів обумовлено необхідністю забезпечити роботу МРС при зниженому тиску робочого газу, що сприяє отриманню плівок високої чистоти, додатково активувати хімічно активні частинки, використовувати ефекти іонного бомбардування для впливу на кінетику зростання плівок.

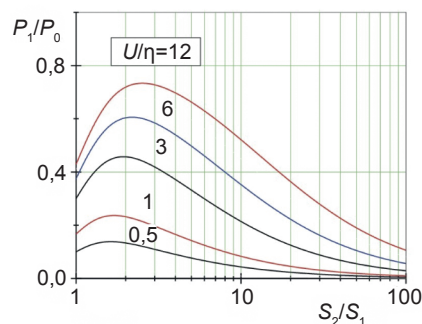


Рис. 15. Залежність нормованої потужності P_1/P_0 на електрод меншої площі від співвідношення площ електродів $\delta = S_2/S_1$ при різних значеннях нормованої амплітуди ВЧ потенціалу U/η (η — сумарна енергетична ціна іона)

На рис. 16. представлена схема експериментальної установки з комбінованим ВЧІМ розрядом.

Вимірювалася густина струму іонів j_i у площині столика для зразків за допомогою плоского зонда в режимі насичення іонного струму і залежності j_i від параметрів системи, які показали наступне.

Густина іонного струму j_i лінійно залежить від потужності як магнетронного, так і індукційного розрядів, проте енергетична ефективність ВЧІ розряду для генерації іонів є істотно вищою.

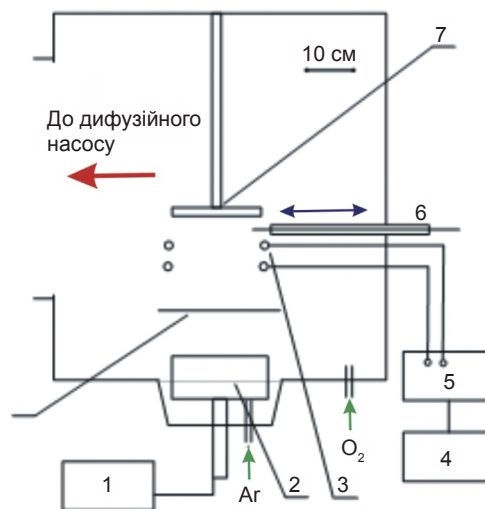


Рис. 16. Принципова схема установки з комбінованим індукційно-магнетронним розрядом для реактивного іонно-плазмового синтезу складнокомпозиційних покриттів: 1 — блок живлення магнетрона, 2 — магнетрон, 3 — індуктор для збудження ВЧ індукційного розряду, 4 — ВЧ генератор, 5 — узгоджувальний пристрій, 6 — електричний зонд, 7 — столик для зразків, 8 — екран магнетрона

Зниження робочого тиску при постійній потужності призводить до монотонного зниження j_i для обох розрядів. Разом із тим, у діапазоні тиску $p = (0,6-3)$ мТорр змінює j_i не перевищує 20 %.

Однорідність іонного бомбардування столика для зразків (діаметр 200 мм) для ВЧІ розряду складає 80 %.

На рис. 17 наведені залежності для струму на мішень магнетрона при різних потужностях ВЧІ розряду при тиску $p = 0,3$ мТорр, а на рис. 18 представлені ВАХ магнетронного і комбінованого індукційно-магнетронного розрядів при тиску $p = 0,6$ мТорр, коли може горіти самостійний магнетронний розряд.

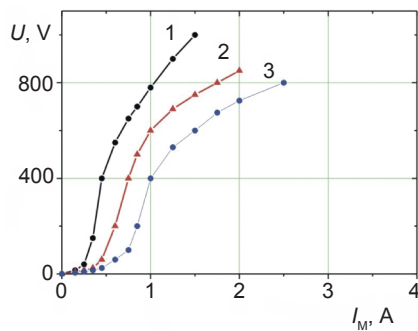


Рис. 17. Залежності струму на мішень магнетрона від величини потенціалу при різних потужностях ВЧІ розряду: 1 — 200 Вт; 2 — 400 Вт; 3 — 600 Вт. Тиск робочого газу $p = 0,4$ мТорр

Для пояснення експериментальних даних було розроблено модель енергобалансу ВЧІМ розряду. Основою моделі є просторово усереднена модель ВЧ індукційного розряду, яку було доповнено тим, що іонізація робочого газу здійснюється плазмовими електронами, які отримують енергію від двох джерел: ВЧ-генератора та γ -електронів, прискорених у катодному шарі. З рівняння балансу енергії було отримано вираз для вольт-амперної характеристики ВЧІМ розряду в безрозмірних величинах:

$$\frac{\gamma_{eff} \cdot U}{\eta} = 1 - \frac{1}{I_i/I_0}, \quad (9)$$

де $I_i = I_\gamma + I_0$ — сумарний струм іонів на мішень магнетрона, I_γ — струм іонів, що з'явилися за рахунок внеску енергії γ -електронів, I_0 — струм іонів, що з'явилися за рахунок енергії ВЧ генератора. Рівняння

(9) після відповідних перетворень відповідає характеристикам, наведеним на рис. 18 (графік 3).

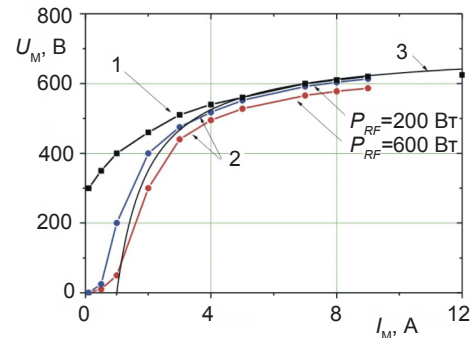


Рис. 18. ВАХ самостійного магнетронного (1) і комбінованого ВЧІМ (2) розрядів при різних потужностях ВЧ генератора. $p = 0,6$ мТорр. Пунктирна лінія 3 — теоретичний розрахунок згідно моделі енергобалансу ВЧІМ розряду

Підсумовуючи результати проведених досліджень, для комбінованого ВЧ індукційно-магнетронного розряду можна виділити три діапазони тиску робочого газу, що відрізняються режимами з пріоритетом індукційного або магнетронного розряду [26, 30, 33, 34, 36, 37].

1. В діапазоні тиску $0,1 \text{ мТорр} < p < 0,3 \text{ мТорр}$ горить лише самостійний ВЧ індукційний розряд. Подача напруги на мішень магнетрона лише трохи впливає на параметри розряду, зокрема, на ВАХ.

2. В діапазоні тиску $0,3 \text{ мТорр} < p < 0,6 \text{ мТорр}$ самостійний магнетронний розряд не запалюється, проте наявність електромагнітної пастки для вторинних γ -електронів значно підвищує генерацію іонів у розряді при подачі негативної напруги на мішень магнетрона. Це істотно впливає на ВАХ, і розряд можна вважати несамостійним магнетронним розрядом (рис. 17).

3. В діапазоні тиску $p > 0,6 \text{ мТорр}$ горить самостійний магнетронний розряд. Поблизу порогу запалювання при малих розрядних струмах характер ВАХ є аналогічним індукційно-магнетронному розряду (графік 2 на рис. 18), проте, при великих струмах магнетронного розряду ($I > 5 \text{ А}$) вплив ВЧ індукційного розряду на ВАХ є незначним (рис. 18).

Дослідження комбінованого ВЧІМ розряду дали можливість отримати додаткову інформацію про вплив вторинної іон-електронної

емісії з поверхні електродів на характеристики і енергетичний баланс ВЧІ розряду. Наявність електромагнітної пастки в області потенційного електроду дає можливість істотно збільшити густину іонного струму на цей електрод за рахунок використання енергії вторинних γ -електронів для іонізації робочого газу.

Проведені дослідження продемонстрували, що використання комбінованих електричних і магнітних полів в іонно-плазмових системах дозволяють у широких межах керувати потоками іонів, хімічно активних частинок і розпорошених атомів. Застосовуючи різні комбінації потенційного електричного поля (постійного, височастотного, імпульсного) і вихрових електромагнітних полів, а також постійного магнітного поля для локалізації плазми, можна цілеспрямовано формувати потоки частинок із заданими властивостями: щільністю струму, енергії, хімічним складом і геометричними розмірами.

6. ТРАНСПОРТУВАННЯ, ЗАРЯДОВА І СТРУМОВА НЕЙТРАЛІЗАЦІЯ ІОННИХ ПУЧКІВ

Зарядова і струмова нейтралізації іонних потоків є одним з ключових питань іонно-променевих технологій [38–40]. Актуальність дослідження цієї проблеми визначається тим, що іонно-пучкова плазма, яка утворюється в просторі транспортування іонних пучків (ПП), забезпечуючи зарядову і струмову компенсацію пучка, є ще й активним середовищем, безпосередньо з якого на оброблювану поверхню потрапляють заряджені, збуджені, хімічно активні частинки і електромагнітне випромінювання [41–42]. При конструюванні технологічних систем цей фактор зазвичай враховується в недостатній мірі. Тим часом, фізичні процеси, що відбуваються в іонно-пучковій плазмі (ППП), істотно впливають як на роботу джерела іонів, так і на результат технологічної операції, і для раціональної організації технологічного процесу необхідно розуміння механізмів формування параметрів ППП [42].

Тому з іонних джерел різних типів, виходячи з параметрів створюваних ними іонних пучків, в окрему групу виділяються системи, що використовуються в іонно-плазмових

технологіях обробки поверхні, зокрема, технології мікроелектроніки (рис. 19). Це відбувається в силу високих вимог до якості продукції, складності технології і наявності ряду специфічних вимог, що пред'являються до параметрів ПП.

Головним інструментом досліджень ППП є електричні зонди, які можливо переміщати в камері для вимірювання просторових розподілів параметрів ППП.

Експериментально було встановлено [41], що значення потенціалу іонно-пучкової плазми ϕ_{pl} , тобто стала рівноважна глибина потенційної ями для електронів, істотно залежить від коефіцієнта вторинної іон-електронної емісії матеріалу мішені γ . Для кількісних оцінок цієї залежності було використано екранування мішені антидінаatronною сіткою 8 з високою прозорістю, встановленою на відстані 1 мм від поверхні мішені (рис. 19a).

На рис. 20 наведено залежності струму на мішень I_m , що складається зі струмів іонів і γ -електронів, та потенціалу іонно-пучкової плазми ϕ_{pl} від потенціалу U_{c_2} антидінаatronної сітки 8. Як видно з рисунка, в області $U_{c_2} > 0$, коли потенціал сягає значення $U_{c_2} \sim \phi_{pl} \sim 10$ В, сітка стає додатковим ефективним стоком для електронів плазми, і потенціал ϕ_{pl} починає зростати пропорційно U_{c_2} .

При $U_{c_2} < 0$ відбувається запирання γ -електронів біля поверхні мішені та повний струм на мішень I_m зменшується, а потенціал іонно-пучкової плазми швидко зростає. При $U_{c_2} < -5$ В струм γ -електронів у об'єм практично відсутній, і настає повна розкомпенсація пучка, що спричиняє зрив стійкої роботи джерела іонів. Було встановлено, що причиною цього явища є значний стік електронів з ППП в розрядні комірки джерела іонів.

Дослідження ФРЕЕ показали [42], що її характерною рисою є наявність трьох груп електронів: низькотемпературного максвеллового ядра з температурою $T_e = 0,2-0,5$ еВ і густиною n_e , яка практично співпадає з густиною n_b пучка іонів $n_e \approx n_b \approx 10^8$ см⁻³; групи γ -електронів, енергія яких перевищує $e\phi_{pl}$ на величину початкової енергії γ -електронів $\sim(2-5)$ еВ, а густина складає $\sim 10^5$ см⁻³; «проміжної» немаксвеллової групи, густина і форма якої може мінятися в широких межах.

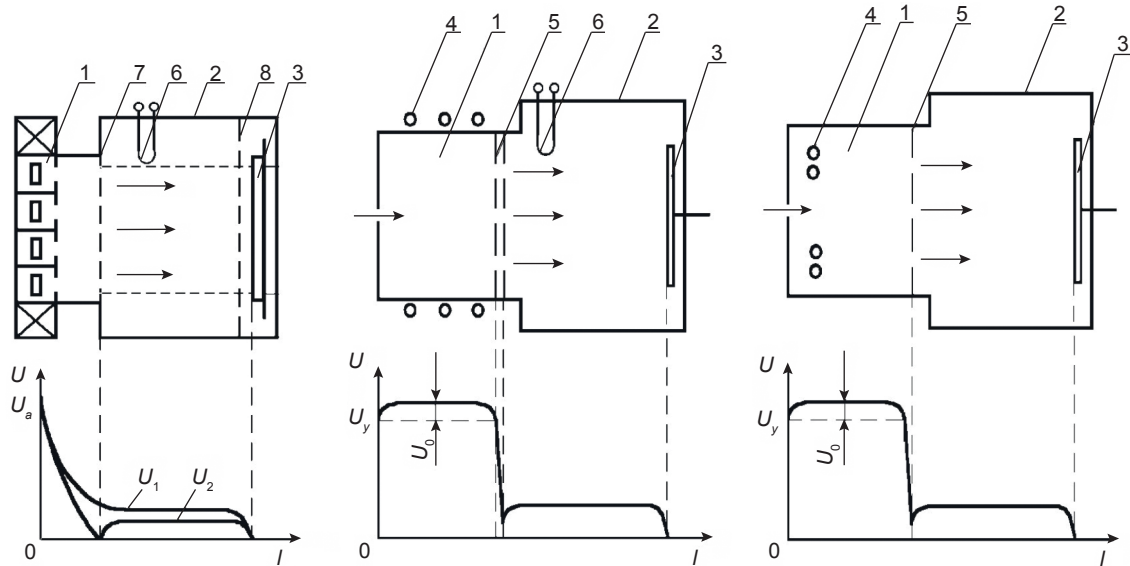


Рис. 19. Принципові схеми ППС з прискорювачем іонів «Радикал-М» (а), двоступінчатим джерелом іонів на основі ВЧІ розряду (б), односітчастим ДІ на базі комбінованого ВЧІС розряду (в) і відповідні якісні розподіли потенціалів уздовж пучка іонів (U_1 — без екрануючої сітки; U_2 — з екрануючою сіткою 7). 1 — джерело іонів; 2 — вакуумна камера; 3 — мішень; 4 — індуктор; 5 — іонно-оптична система; 6 — термокатод; 7 — екрануюча сітка; 8 — антидінаatronна сітка

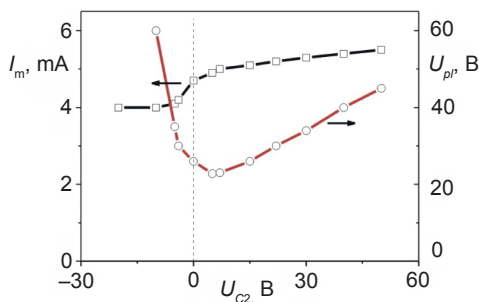


Рис. 20. Залежності струму на мішень I_m і потенціалу іонно-пучкової плазми ϕ_{pl} від потенціалу антидінаatronної сітки U_{c2}

У роботі [43], побудовано просторово-усереднену феноменологічну модель іонно-пучкової плазми, побудовану на основі енергобалансу заряджених частинок. Вважалось, то ППП складається з чотирьох компонент заряджених частинок: іонів пучка, γ -електронів, повільних іонів, народжених унаслідок іонізації та резонансної перезарядки, і замкнених в потенційній ямі низькоенергетичних електронів. Для форми потенційної ями для електронів характерне існування практично постійного значення потенціалу в межах геометричних меж пучка, унаслідок чого потенціал плазми, температура і ФРЕЕ є нелокальними параметрами та характеризують всю систему в цілому. Ця обставина дала можливість провести просторове усереднювання основних параметрів плазми.

Аналіз показав, що сукупність процесів, що відбуваються в іонно-пучковій плазмі можна охарактеризувати як несамостійний безелектродний газовий розряд низького тиску. Наявність зовнішнього високоенергетичного пучка іонів забезпечує інтенсивну вторинну іон-електронну емісію з поверхні мішені і, відповідно, низькі значення потенціалу плазми $\phi_{pl} \sim I$, а величина ϕ_{pl} та решта всіх параметрів ППП, надзвичайно чутливі до емісійних характеристик матеріалу мішені та витoku плазмових електронів.

Хороший збіг результатів дрейфової теорії з експериментальними даними дав можливість зробити висновок про адекватний опис моделлю реальних процесів у ППП. Відзначимо, що аналіз швидкостей утворення нейтралізуючих захоплених електронів по всіх наявних каналах показав, що максимальна швидкість за будь-яких умов менше струму ПП, тобто струмова автокомпенсація без додаткової інжекції електронів є неможливою.

Результати експериментальних досліджень параметрів ППП (ϕ_{pl} , T_e , ФРЕЕ) за наявності зовнішніх інтенсивних джерел електронів для різних іонно-плазмових систем представлені в роботі [44]. Найпростішим варіантом джерела електронів є термокатод (ТК) — вольфрамовий дріт, нагрітий до температури інтенсивної термоелектронної

емісії ~ 2000 °С і розташований у просторі транспортування ІП (рис. 19а, б). Також джерелом електронів може бути плазма комбінованого ВЧ індукційно-ємнісного розряду при використанні односіткової ІОС (рис. 19в).

Найцікавішим здобутим експериментальним результатом є залежності ϕ_{pl} та T_e від потенціалу нейтралізатора ϕ_n відносно стінок камери, представлені на рис. 21. Аналіз залежностей показує, що при негативних значеннях ϕ_n виникає струм термоелектронів на стінки камери. Але, як видно з рисунка, збільшення струму емісії не лише не знижує ϕ_{pl} , а, навпаки, призводить до його швидкого зростання, тобто до погіршення нейтралізації. Цей факт свідчить про те, що термоелектрони безпосередньо не можуть компенсувати об'ємний заряд іонів пучка, а компенсація проводиться низькоенергетичними електронами, замкнутими в потенціальній ямі просторового заряду іонів. Термоелектрони можуть потрапляти до числа замкнутих, якщо втрачають енергію в непружних зіткненнях з атомами газу або при кулонових зіткненнях з плазовими електронами.

В роботах [47, 48] представлені результати досліджень ІПП при генерації біполярного іон-електронного потоку односітчастим ВЧ джерелом іонів (рис. 19в). Вимірювання показали, що числа електронів, що емітуються з джерела, достатньо для повної компенсації струму пучка іонів і можливе керування величиною потенціалу мішені.

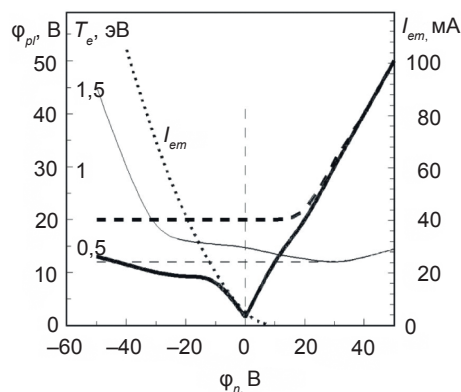


Рис. 21. Залежності ϕ_{pl} , T_e і I_{em} від потенціалу нитки ТК ϕ_n . Потовщені лінії — ϕ_{pl} , тонкі, — T_e . Штриховими лініями показані аналогічні залежності за відсутності напруги ТК. Для всіх графіків анодна напруга $U = 1,5$ кВ, робочий газ — аргон: $p = 0,4$ м Торр, $I_p = 9$ мА

Проведені дослідження продемонстрували, що сукупність процесів, що відбуваються в іонно-пучковій плазмі можна охарактеризувати як несамостійний безелектродний газовий розряд низького тиску. Принциповою відмінністю ІПП від плазми безелектродних розрядів (ВЧ індукційний, СВЧ розряди) є наявність високоенергетичних пучків іонів, що в поєднанні з відносно слабкими власними джерелами іонізації забезпечує інтенсивну вторинну іон-електронну емісію з поверхні мішеней і, відповідно, низькі значення потенціалу плазми ϕ_{pl} . Причому величина ϕ_{pl} а слідом за нею і всі інші параметри ІПП, надзвичайно чутливі до емісійних характеристик, провідності оброблюваної мішені і стікання плазових електронів. Стікання плазових електронів відбувається на діелектричній поверхні всередині робочої камери і в джерело іонів при відсутності потенційного бар'єру, що визначає потенціал ІПП.

7. ЗАГАЛЬНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ І ВІДМІННОСТІ ІОННО-ПЛАЗМОВИХ СИСТЕМ З РІЗНИМИ КОМБІНАЦІЯМИ ЕН ПОЛІВ

Проведеними дослідженнями встановлено, що найбільш універсальною характеристикою для порівняння всіх типів розглянутих ІПС є сумарна енергетична ціна іона η . Ця величина включає як сумарні пружні та непружні втрати енергії електрона ϵ_c , що супроводжують один акт іонізації при парних зіткненнях електрона з атомами, так і кінетичну енергію ек заряджених частинок: $\eta = \epsilon_c + \epsilon_k$. Втрати ϵ_c визначаються виглядом ФРЕЕ, а ϵ_k залежить від просторового розподілу потенціалу і відрізняється для різних типів розрядів.

На рис. 22 представлені залежності нормованої величини сумарної енергетичної ціни іона η/eI від нормованої величини середньої енергії електрона $t = T_e/eI$ при $e_k = T_e$ для різних ϵ_c , тобто ФРЕЕ – моноенергетичної для ос-електронів, максвеллової для р-електронів та згідно моделі Таундсена для s-електронів.

На рис. 23 представлено залежності η/eI для р-електронів при різних $\epsilon_k/eI = (1, 2, 5, 7)t$.

Як витікає з наведених графіків, величина η дає можливість порівняти іонізаційну

ефективність ансамблів електронів з різними ФРЕЕ в плазмі з різними приелектродними шарами просторового заряду.

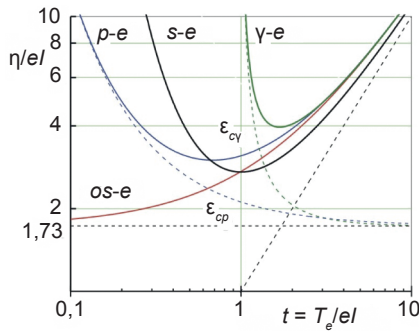


Рис. 22. Залежність сумарної енергетичної ціни іона η/eI для p -, s - та os -електронів і сумарних непружних втрат для γ -електронів ϵ_{γ} і p -електронів ϵ_{cp} (пунктир) від нормованої електронної температури $t = T_e/eI$

На підставі проведеного аналізу були зроблені наступні висновки: потенціал іонізації I та мінімальна довжина іонізації l_m (мінімальна довжина, на якій електрон набирає енергію eI) є загальними параметрами нормування енергії та простору для всіх моделей; сумарна, нормована енергетична ціна іона η/eI і величина d/l_m є енергетичними і просторовими параметрами подібності; для ПС без магнітного поля $d/l_m \sim pd$, а за наявності магнітного поля і класичної провідності електронів $d/l_m \sim Hd$.

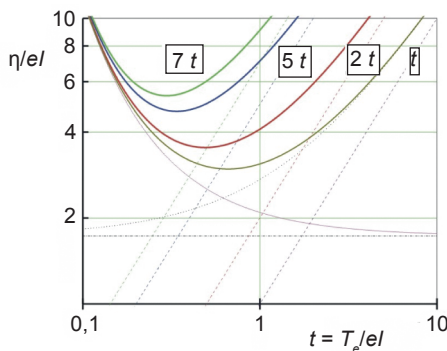


Рис. 23. Залежність нормованої сумарної енергетичної ціни іона η/eI для плазмових p -електронів з максвелловою ФРЕЕ від нормованої електронної температури $t = T_e/eI$ при різних значеннях $\epsilon_k/eI = (1, 2, 5, 7)t$ (пунктир)

Досліджені окремі випадки застосування рівняння балансу густини заряджених частинок для задач виникнення і розрахунку стаціонарних станів газових розрядів в ПС з різними комбінаціями EH полів. Проаналізовані пробій і запалювання газового розряду у вакуумному та магнітоізолюваному

діодах, прискорювальний і плазмовий режими генерації іонів у пласкому магнетронному розряді. На підставі аналізу побудовано узагальнюючу діаграму існування різних режимів ПМР залежно від температури електронів, тиску робочого газу і геометричних розмірів (рис. 24). Графіки на рисунку визначають наступні режими і параметри ПС.

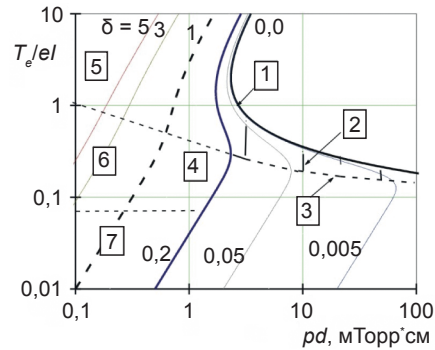


Рис. 24. Діаграма існування стаціонарних і перехідних режимів ПМР. 1 — індукційний розряд; 2 — ПМР в плазмовому режимі; 3 — крива виникнення ПМР; 4 — перехідний режим ПМР; 5 — прискорювальний режим ПМР; 6 — режим запалювання ПМР у прискорювальному режимі; 7 — іонно-пучкова плазма.

Графік 1 відповідає параметрам ВЧ індукційного розряду.

Область 2 визначає рівноважні значення електронної температури і межу існування ПМР в плазмовому режимі.

Графік 3 відповідає виникненню ПМР в плазмовому та прискорювальному режимах.

Область 4 відповідає перехідному режиму ПМР.

Області 5, 6 відповідають прискорювальному режиму ПМР.

Область 7 визначає параметри іонно-пучкової плазми.

Отримано загальний вигляд рівняння балансу енергії заряджених частинок і його окремі випадки, що дозволили розрахувати ватт- і вольт-амперні характеристики ВЧ індукційного та магнетронного розрядів у плазмовому режимі.

На основі аналізу розроблених просторово усереднених моделей розрядів побудовано узагальнені вольт-амперні характеристики ПС, графіки яких наведені на рис. 25.

Графік 1 визначає ватт-амперну характеристику ВЧ індукційного розряду, яка відповідає генерації потоку іонів з низькою енергією ($\epsilon_i \sim 10-30$ eV).

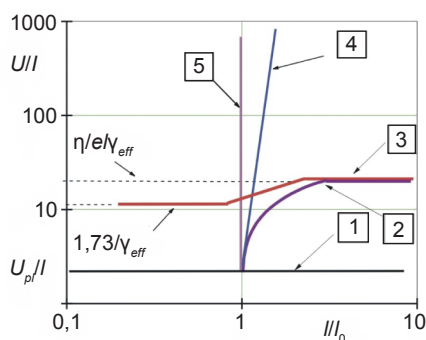


Рис. 25. Узагальнені вольт-амперні характеристики іонно-плазмових систем з комбінованими EH -полями

Графіки 2, 3 визначають ВАХ планарного магнетронного і комбінованого ВЧІМ розрядів у плазмовому режимі, які відповідають генерації потоку іонів з середньою енергією ($\epsilon_i \sim 300\text{--}700$ eВ).

Графіки 4, 5 визначають ВАХ комбінованого ВЧІЄ розряду, які відповідають генерації потоків іонів з високою енергією ($\epsilon_i \sim (1\text{--}3)$ keВ).

Таким чином дрейфові одновимірні моделі ПС дають можливість отримати аналітичні розв'язки рівнянь балансу частинок і енергій і проаналізувати фізичні механізми формування кривих запалювання і основних характеристик розряду. У низці випадків вони дають не лише якісну, але і гарну кількісну відповідність експериментальним даним.

ВИСНОВКИ

В огляді на основі фундаментальних законів збереження енергії, імпульсу та частинок визначені узагальнені характеристики плазмових систем з комбінованими EH полями і встановлено діапазон параметрів для максимально ефективного формування інтенсивних іонних потоків з різною енергією. На базі результатів експериментальних досліджень розроблено феноменологічні моделі ПС з різними комбінаціями EH полів і в дрейфовому наближенні аналітично отримані наступні фундаментальні результати:

- розраховані криві пробою і запалювання газового розряду в постійних EH полях з різними механізмами іонізаційного посилення струму електронів для прискорювального і плазмового режимів;
- визначені параметри подібності, спільні для систем без магнітного поля

і з магнітним полем в потенціальному і вихровому електричних полях;

- встановлені закономірності в інтегральних характеристиках планарного магнетронного розряду для прискорювального і плазмового режимів генерації іонних потоків: ВАХ, залежностях струмів заряджених частинок від напруженості магнітного поля і тиску робочого газу з урахуванням геометричних чинників;
- визначені причини існування порогу згасання по тиску робочого газу плазми в системах з об'ємною іонізацією на базі магнетронного і ВЧ індукційного розрядів і чинники, що впливають на просторову однорідність і енергію потоку іонів;
- розраховані оптимальні параметри комбінованих ВЧ індукційно-ємнісного та індукційно-магнетронного розрядів для енергетично ефективної іонізації робочого газу, незалежного керування густиною струму та енергією іонів;
- знайдено загальні закономірності процесів формування іонно-пучкової плазми для джерел іонів на базі плазмових систем з різними комбінаціями EH полів.

Таким чином, основним результатом проведених теоретичних досліджень є створення цілісної, логічно не суперечливої, фізичної картини процесів, що протікають в ПС з комбінованими полями EH в області низького тиску робочого газу, найбільш оптимальною для генерації і транспортування іонних потоків. Загальним для всіх ПС чинником для створення стаціонарної плазми при низькому тиску робочого газу є формування електростатичної або електромагнітної пастки для електронів за допомогою комбінації EH полів, сформованих як за рахунок зовнішніх систем, так і внаслідок існування шарів просторового заряду.

Також для всіх систем з постійним електричним полем принципову роль грає вторинна іон-електронна емісія з поверхні електродів та інжекція первинних, високоенергетичних γ -електронів до газорозрядного об'єму. Саме γ -електрони, захоплені в пастку, створену EH полями, іонізують газ у початковій стадії розряду і є джерелом енергії для створення густої плазми і досягнення великих значень струмів заряджених частинок.

Проведені фундаментальні дослідження продемонстрували, що використання комбінованих електричних і магнітних полів у іонно-плазмових системах дають можливість у широких межах керувати потоками іонів, хімічно активних частинок і розпорошених атомів. Застосовуючи різні комбінації потенціального електричного поля (постійного, високочастотного, імпульсного) і вихрових електромагнітних полів, а також постійного магнітного поля для локалізації плазми, можливо цілеспрямовано формувати потоки частинок із заданими властивостями: густиною струму, енергією, хімічним складом і геометричними розмірами. Можна виділити наступні основні фактори дії *EH* полів на процеси формування іонних потоків.

1. Схрещені постійні електричне і магнітне поля з напруженістю, що забезпечує сильне замагнічення електронів, дають можливість:

- створювати газовий розряд при низькому тиску робочого газу;
- локалізувати газорозрядну плазму в заданій області робочої камери;
- формувати шари просторового заряду електронів, що забезпечують інтенсивну генерацію і прискорення іонів;
- керувати потоками іонів в просторі транспортування.

2. Вихрові електричні і магнітні поля (електромагнітна хвиля) забезпечують створення низькотемпературної плазми з високою густиною і низькою енергією іонів при низькому тиску робочого газу, на два порядки меншому порівняно з розрядами з потенціальним електричним полем.

3. Комбіноване ВЧ потенціальне і вихрове електричні поля (комбінований ВЧІС розряд) дають можливість незалежно керувати густиною струму, енергією і зарядовою нейтралізацією інтенсивних низькоенергетичних іонних потоків.

4. Комбінування ВЧ вихрового електричного поля (ВЧ індукційний розряд) і схрещених постійних *EH* полів (планарний магнетронний розряд) дають можливість незалежно формувати потоки розпорошених атомів, хімічно активних частинок та іонів у комбінованому індукційно-магнетронному розряді.

Визначення цих закономірностей дало можливість вирішити низку прикладних

завдань — розробити оригінальні плазмові системи для генерації іонних потоків із заданими параметрами: геометричним розмірами, енергією та густиною струму іонів для технологій РПТ і РПС. Здобуті результати доводять, що планарний магнетронний і ВЧ індукційний розряди за цілою низкою параметрів — енергетичною ефективністю, діапазоном робочого тиску, простотою реалізації пристроїв з різними геометричними розмірами і можливістю комбінування з додатковими електричними і магнітними полями є оптимальними для розробки іонно-плазмового технологічного устаткування.

На базі комбінованого індукційно-ємнісного розряду з асиметричними електродами розроблені джерела взаємокомпенсуючих потоків низькоенергетичних іонів і електронів для технологій РПТ і РПС.

Комбінований індукційно-магнетронний розряд продемонстрував високу ефективність при реалізації технологій реактивного іонно-плазмового синтезу складнокомпозиційних покриттів.

Робота виконана при частковому фінансуванні Міністерством освіти і науки України за темами науково-дослідних робіт 0117U004875 та 0115U003166. Автори вдячні Турбіну П. В. за увагу до роботи.

ЛІТЕРАТУРА

1. Данилин Б. С., Киреев В. Ю. Применение низкотемпературной плазмы для травления и очистки материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1987. — 204 с.
2. Майшев Ю. П. Ионные и ионно-плазменные системы и пути их развития для задач микроэлектроники // Микроэлектроника. — 1977. — Т. 3, № 2. — С. 31–42.
3. Zhurin V. V. Industrial Gridless Broad Beam Ion Sources and the Need for Their Standardization. Part 4B. Hall-Current Ion Sources, Problems and Solutions. Standardization of Ion Sources // Vacuum Technology & Coating. — 2009. — P. 40–49.
4. Барченко В. Т., Быстров Ю. А., Колчин Е. А. Ионно-плазменные технологии в электронном производстве. — СПб.: Энергоатомиздат, 2001. — 331 с.
5. Brown J. G. The Physics and Technology of Ion Sources. — Hardcover, 1989. — 444 p.

6. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. — М.: Техносфера, 2010. — 528 с.
7. Кадыржанов К. К., Комаров Ф. Ф., Погребняк А. Д. и др. Ионно-лучевая и ионно-плазменная модификация материалов. — М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005. — 640 с.
8. Бабинов Н. А., Барченко В. Т., Кузьмичев А. И. и др. Физика и технология плазменных эмиссионных систем. — СПб.: Изд-во СПб ГЭТУ «ЛЭТИ», 2014. — 263 с.
9. Zhurin V. V. Industrial Ion Sources. — Weinheim, Germany: Wiley — VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. — 307 p.
10. Kaufman H. R. Technology of ion beam sources in sputtering // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1979. — Vol. 15, No. 2. — P. 272–276.
11. Габович М. Д., Гусева М. И., Юрасова В. Е. Ионная физика и технология. — Киев: Препр. Инст. физики АН УССР, 1990. — 62 с.
12. Rius G., Llobet J., Esplandiú M. J., Sole L., Borrise X., Perez-Murano F. Using electron and ion beams on carbon nanotube-based devices. Effects and considerations for nanofabrication // *Microelectronic Engineering*. — 2009. — Vol. 86. — P. 892–894.
13. Sugawara M., Stansfield B. L. Plasma etching: fundamentals and applications. — USA: Oxford University Press, 1998.
14. Roth J. R. Applications to Nonthermal Plasma Processing. *Industrial Plasma Engineering* // J. Reece Roth. — CRC Press, 2001. — Vol. 2. — 645 p.
15. Chen F. F., Chang J. P. Lecture notes on Principles of plasma processing. — Kluwer, 2002. — 249 p.
16. Смирницкая Г. В. Нгуэн-хыу-Ти. Зажигание разряда в трубке Пеннинга и в цилиндрическом магнетроне при низких давлениях // *ЖТФ*. — 1969. — Т. 39, № 4. — С. 694–703.
17. Рейхредель Э. М., Смирницкая Г. В., Егизарян Г. А. Диаграммы состояний разряда с осциллирующими электронами // *ЖТФ*. — 1973. — Т. 43, № 1. — С. 130–135.
18. Тюрюканов П. М., Фетисов И. К., Ходатенко Г. В. Условия зажигания разряда низкого давления в скрещенных аксиально-симметричных однородном электрическом и неоднородном магнитном полях // *ЖТФ*. — 1978. — Т. 48, № 8. — С. 1629–1636.
19. Райзер Ю. П. Физика газового разряда. — М.: Наука, 1987. — 590 с.
20. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principals of Plasma Discharge and Material Processing. — John Wiley and Sons, 1994. — 572 p.
21. Jamirzoev A., Yakovin S., Zykov A. Characteristics of discharge in crossed EH fields near breakdown curve in acceleration and plasma regime // *Problems of atomic science and technology. Series Plasma physics*. — 2013. — No. 1. — P. 186–188.
22. Jamirzoev A., Yakovin S., Zykov A. Low pressure gas discharge in magnetically insulated diode // *Problems of atomic science and technology. Series Plasma physics*. — 2015. — No. 1. — P. 259–262.
23. Zykov A. V., Azarenkov N. A. Ignition and break-down of the gas discharge in magnetic field // *Problems of atomic science and technology. Series Plasma physics*. — 2015. — No. 4. — P. 224–228.
24. Дудин С. В., Зыков А. В., Ушаков А. В. Особенности динамики электронов в аксиально-неоднородном прианодном EH слое разряда низкого давления // *Письма в ЖТФ*. — 1995. — Т. 21, № 2. — С. 25–30.
25. Дудин С. В., Зыков А. В., Ушаков А. В., Фареник В. И. Функция распределения электронов ионно-пучковой плазмы в неоднородных EH полях // *Письма в ЖТФ*. — 1996. — Т. 22, № 23. — С. 43–48.
26. Зыков А. В., Дудин С. В., Яковин С. Д. Стационарные режимы магнетронного разряда // *Физическая инженерия поверхности*. — 2015. — Т. 13, № 2. — С. 264–275.
27. Thornton I. A. Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetron // *J. Vac. Sci. Technol.* — 1978. — Vol. 15, No. 2. — P. 171–177.
28. Данилин Б. С., Сырчин В. К. Магнетронные распылительные системы. — М.: Радио и связь, 1982. — 72 с.
29. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Получение тонких пленок реактивным магнетронным распылением. — М.: Техносфера, 2014. — 256 с.
30. Яковин С. Д., Зиков О. В., Дудин С. В., Фареник В. І., Юнаков М. М. Іонно-плазмова система для реактивного магнетронного нанесення покриттів // *Фізична інженерія поверхні*. — 2014. — Т. 12, № 3. — С. 428–439.

31. Keller J. H. Inductive plasmas for plasma processing // *Plasma Sources Sci. Technol.* — 1996. — Vol. 5. — P. 166–172.
32. Зыков А. В., Положий К. И. Стационарные состояния ВЧ индукционного разряда низкого давления вблизи порога погасания // *Письма в ЖТФ.* — 2000. — Т. 26, № 11. — С. 68–74.
33. Garon A. V., Dahov A. N., Dudin S. V., Zykov A. V., Azarenkov N. A. 2D fluid model for interactive development of ICP technological tools // *Problems of atomic science and technology. Series Plasma physics.* — 2006. — No. 6. — P. 186–188.
34. Denysenko I., Dudin S., Zykov A., Azarenkov N. Ion flux uniformity in inductively coupled plasma sources // *Physics of Plasmas.* — 2002. — Vol. 9, No. 11. — P. 4767–4775.
35. Polozhiy K. I., Zykov A. V., Farenik V. I. The energy balance of the asymmetric combined inductive-capacitive RF discharge at a low gas pressure // *Problems of atomic science and technology. Series Plasma physics.* — 2003. — No. 1. — P. 130–132.
36. Walkowicz J., Miernik K., Dudin S., Zykov A., Farenik V. Pulsed-plasma assisted magnetron methods of depositing TiN coating // *Surface and coating technology.* — 2000. — Vol. 125. — P. 341–346.
37. Walkowicz J., Zykov A., Dudin S., Yakovin S., Brudnias R. ICP enhanced reactive magnetron sputtering system for synthesis of alumina coating // *Tribologia.* — 2006. — No. 6. — P. 163–174.
38. Габович М. Д. Ионно-пучковая плазма и распространение компенсированных ионных пучков // *УФН.* — 1977. — Т. 121, № 2. — С. 259–284.
39. Габович М. Д. Компенсированные ионные пучки // *УФЖ.* — 1979. — Т. 24, № 2. — С. 257–273.
40. Nir D. Dynamic interaction of floating substrate with an ion beam from a three grid microetch system operated without neutralizer // *Vacuum.* — 1986. — Vol. 36, No. 6. — P. 317–321.
41. Ивановский Г. Ф., Петров А. П. Плазменная обработка материалов. — М.: Энергоатомиздат, 1986. — 218 с.
42. Петров В. И., Ивановский Г. Ф., Маишев Ю. П. Влияние степени зарядовой нейтрализации на электрофизические параметры // *ПТП. Сер. «Микроэлектроника».* — 1975. — Т. 3, № 1 (41). — С. 66–71.
43. Зыков А. В., Марущенко Н. Б., Фареник В. И. Роль γ -электронов в механизме автокомпенсации ионного пучка // *Письма в ЖТФ.* — 1989. — Т. 15, № 9. — С. 9–13.
44. Дудин С. В., Зыков А. В., Фареник В. И. Функция распределения электронов в ограниченном пространстве транспортировки автокомпенсированного ионного пучка низкой энергии // *Письма в ЖТФ.* — 1991. — Т. 17, № 6. — С. 22–26.
45. Dudin S. V., Zykov A. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beam Space Charge Neutralization // *Review of Scientific Instruments.* — 1994. — Vol. 65, No. 4, part II. — P. 1451–1453.
46. Дудин С. В., Зыков А. В. Влияние термоэлектронной эмиссии на компенсацию объемного заряда широкого пучка ионов низкой энергии // *Письма в ЖТФ.* — 1994. — Т. 20, № 11. — С. 58–63.
47. Dudin S. V., Rafalskyi D. V., Zykov A. V. High homogeneity 25 cm low-energy rf ion source with inherent electron compensation // *Review of Scientific Instruments.* — 2010. — Vol. 81, No. 8. — P. 083302 (1–6).
48. Дудин С. В., Рафальский Д. В., Зыков А. В. Широкоапертурный высокочастотный источник ионов низкой энергии с электронной компенсацией // *Технология и конструирование в электронной аппаратуре.* — 2010. — № 2. — С. 52–55.

REFERENCES

1. Danilin B. S., Kireev V. Yu. *Primenenie nizkotemperaturnoj plazmy dlya travleniya i ochistki materialov.* — М.: Energoatomizdat, 1987. — 204 p.
2. Maishev Yu. P. *Ionnye i ionno-plazmennye sistemy i puti ih razvitiya dlya zadach mikroelektroniki* // *Mikroelektronika.* — 1977. — Vol. 3, No. 2. — P. 31–42.
3. Zhurin V. V. *Industrial Gridless Broad Beam Ion Sources and the Need for Their Standardization. Part 4B. Hall-Current Ion Sources, Problems and Solutions. Standardization of Ion Sources* // *Vacuum Technology & Coating.* — 2009. — P. 40–49.
4. Barchenko V. T., Bystrov Yu. A., Kolchin E. A.

- Ionno-plazmennyye tehnologii v elektronnom proizvodstve. — SPb.: Energoatomizdat, 2001. — 331 p.
5. Brown J. G. The Physics and Technology of Ion Sources. — Hardcover, 1989. — 444 p.
 6. Berlin E. V., Sejdman L. A. Ionno-plazmennyye processy v tonkoplenochnoy tehnologi. — M.: Tehnosfera, 2010. — 528 p.
 7. Kadyrzhyanov K. K., Komarov F. F., Pogrebnyak A. D. i dr. Ionno-luchevaya i ionno-plazmennaya modifikatsiya materialov. — M.: Izd-vo Mosk. un-ta, 2005. — 640 p.
 8. Babinov N. A., Barchenko V. T., Kuz'michev A. I. i dr. Fizika i tehnologiya plazmennyyh emissionnyh sistem. — SPb.: Izd-vo SPb GETU «LETI», 2014. — 263 p.
 9. Zhurin V. V. Industrial Ion Sources. — Weinheim, Germany: Wiley — VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012. — 307 p.
 10. Kaufman H. R. Technology of ion beam sources in sputtering // J. Vac. Sci. Technol. — 1979. — Vol. 15, No. 2. — P. 272–276.
 11. Gabovich M. D., Guseva M. I., Yurasova V. E. Ionnaya fizika i tehnologiya. — Kiev: Prepr. Inst. fiziki AN USSR, 1990. — 62 p.
 12. Rius G., Llobet J., Esplandiú M. J., Sole L., Borrise X., Perez-Murano F. Using electron and ion beams on carbon nanotube-based devices. Effects and considerations for nanofabrication // Microelectronic Engineering. — 2009. — Vol. 86. — P. 892–894.
 13. Sugawara M., Stansfield B. L. Plasma etching: fundamentals and applications. — USA: Oxford University Press, 1998.
 14. Roth J. R. Applications to Nonthermal Plasma Processing. Industrial Plasma Engineering // J. Reece Roth. — CRC Press, 2001. — Vol. 2. — 645 p.
 15. Chen F. F., Chang J. P. Lecture notes on Principles of plasma processing. — Kluwer, 2002. — 249 p.
 16. Smirnickaya G. V. Nguen-hyu-Ti. Zazhiganiye razryada v trubke Penninga i v cilindricheskom magnetrone pri nizkikh davleniyah // ZhTF. — 1969. — Vol. 39, No. 4. — P. 694–703.
 17. Rejhredel' E. M., Smirnickaya G. V., Egizaryan G. A. Diagrammy sostoyaniy razryada s oscilliruyuschimi elektronami // ZhTF. — 1973. — Vol. 43, No. 1. — P. 130–135.
 18. Tyuryukanov P. M., Fetisov I. K., Hodatenko G. V. Usloviya zazhiganiya razryada nizkogo davleniya v skreschennyh aksial'no-simmetrichnyh odnorodnom elektricheskom i neodnorodnom magnitnom polyah // ZhTF. — 1978. — Vol. 48, No. 8. — P. 1629–1636.
 19. Rajzer Yu. P. Fizika gazovogo razryada. — M.: Nauka, 1987. — 590 p.
 20. Lieberman M. A., Lichtenberg A. J. Principals of Plasma Discharge and Material Processing. — John Wiley and Sons, 1994. — 572 p.
 21. Jamirzoev A., Yakovin S., Zykov A. Characteristics of discharge in crossed *EH* fields near breakdown curve in acceleration and plasma regime // Problems of atomic science and technology. Series Plasma physics. — 2013. — No. 1. — P. 186–188.
 22. Jamirzoev A., Yakovin S., Zykov A. Low pressure gas discharge in magnetically insulated diode // Problems of atomic science and technology. Series Plasma physics. — 2015. — No. 1. — P. 259–262.
 23. Zykov A. V., Azarenkov N. A. Ignition and break-down of the gas discharge in magnetic field // Problems of atomic science and technology. Series Plasma physics. — 2015. — No. 4. — P. 224–228.
 24. Dudin S. V., Zykov A. V., Ushakov A. V. Osobennosti dinamiki elektronov v aksial'no-neodnorodnom priodnom *EN* sloe razryada nizkogo davleniya // Pis'ma v ZhTF. — 1995. — Vol. 21, No. 2. — P. 25–30.
 25. Dudin S. V., Zykov A. V., Ushakov A. V., Farenik V. I. Funkciya raspredeleniya elektronov ionno-puchkovoy plazmy v neodnorodnyh *EN* polyah // Pis'ma v ZhTF. — 1996. — Vol. 22, No. 23. — P. 43–48.
 26. Zykov A. V., Dudin S. V., Yakovin S. D. Stacionarnyye rezhimy magnetronnogo razryada // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2015. — Vol. 13, No. 2. — P. 264–275.
 27. Thornton I. A. Magnetron sputtering: basic physics and application to cylindrical magnetron // J. Vac. Sci. Technol. — 1978. — Vol. 15, No. 2. — P. 171–177.
 28. Danilin B. S., Syrchin V. K. Magnetronnye raspylitel'nye sistemy. — M.: Radio i svyaz', 1982. — 72 p.
 29. Berlin E. V., Sejdman L. A. Poluchenie tonkih plenok reaktivnym magnetronnym raspyleniem. — M.: Tehnosfera, 2014. — 256 p.
 30. Yakovin S. D., Zikov O. V., Dudin S. V., Farenik V. I., Yunakov M. M. Ionno-plazmovaya sistema

- dlya reaktivnogo magnetronnogo nanesennya pokrittiv // Fizichna inzheneriya poverhni. — 2014. — Vol. 12, No. 3. — P. 428–439.
31. Keller J. H. Inductive plasmas for plasma processing // Plasma Sources Sci. Technol. — 1996. — Vol. 5. — P. 166–172.
 32. Zykov A. V., Polozhij K. I. Stacionarnye sostoyaniya VCh indukcionnogo razryada nizkogo davleniya vblizi poroga pogasannya // Pis'ma v ZhTF. — 2000. — Vol. 26, No. 11. — P. 68–74.
 33. Gapon A. V., Dahov A. N., Dudin S. V., Zykov A. V., Azarenkov N. A. 2D fluid model for interactive development of ICP technological tools // Problems of atomic science and technology. Series Plasma physics. — 2006. — No. 6. — P. 186–188.
 34. Denysenko I., Dudin S., Zykov A., Azarenkov N. Ion flux uniformity in inductively coupled plasma sources // Physics of Plasmas. — 2002. — Vol. 9, No. 11. — P. 4767–4775.
 35. Polozhiy K. I., Zykov A. V., Farenik V. I. The energy balance of the asymmetric combined inductive-capacitive RF discharge at a low gas pressure // Problems of atomic science and technology. Series Plasma physics. — 2003. — No. 1. — P. 130–132.
 36. Walkowicz J., Miernik K., Dudin S., Zykov A., Farenik V. Pulsed-plasma assisted magnetron methods of depositing TiN coating // Surface and coating technology. — 2000. — Vol. 125. — P. 341–346.
 37. Walkowicz J., Zykov A., Dudin S., Yakovin S., Brudnias R. ICP enhanced reactive magnetron sputtering system for synthesis of alumina coating // Tribologia. — 2006. — No. 6. — P. 163–174.
 38. Gabovich M. D. Ionno-puchkovaya plazma i rasprostranenie kompensirovannyh ionnyh puchkov // UFN. — 1977. — Vol. 121, No. 2. — P. 259–284.
 39. Gabovich M. D. Kompensirovannye ionnye puchki // UFZh. — 1979. — Vol. 24, No. 2. — P. 257–273.
 40. Nir D. Dynamic interaction of floating substrate with an ion beam from a three grid microetch system operated without neutralizer // Vacuum. — 1986. — Vol. 36, No. 6. — P. 317–321.
 41. Ivanovskij G. F., Petrov A. P. Plazmennaya obrabotka materialov. — M.: Energoatomizdat, 1986. — 218 p.
 42. Petrov V. I., Ivanovskij G. F., Maishev Yu. P. Vliyanie stepeni zaryadovoj nejtralizacii na elektrofizicheskie parametry // PTP. Ser. «Mikroelektronika». — 1975. — Vol. 3, No. 1 (41). — P. 66–71.
 43. Zykov A. V., Maruschenko N. B., Farenik V. I. Rol' γ -elektronov v mehanizme avtokompensacii ionnogo puchka // Pis'ma v ZhTF. — 1989. — Vol. 15, No. 9. — P. 9–13.
 44. Dudin S. V., Zykov A. V., Farenik V. I. Funkciya raspredeleniya elektronov v ogranichenom prostranstve transportirovki avtokompensirovannogo ionnogo puchka nizkoj energii // Pis'ma v ZhTF. — 1991. — Vol. 17, No. 6. — P. 22–26.
 45. Dudin S. V., Zykov A. V., Farenik V. I. Low Energy Intcuse Ion Beam Space Charge Neutralization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4, part II. — P. 1451–1453.
 46. Dudin S. V., Zykov A. V. Vliyanie termo-elektronnoj emissii na kompensaciyu obemnogo zaryada shirokogo puchka ionov nizkoj energii // Pis'ma v ZhTF. — 1994. — Vol. 20, No. 11. — C. 58–63.
 47. Dudin S. V., Rafalskiy D. V., Zykov A. V. High homogeneity 25 cm low-energy rf ion source with inherent electron compensation // Review of Scientific Instruments. — 2010. — Vol. 81, No. 8. — P. 083302 (1–6).
 48. Dudin S. V., Rafal'skij D. V., Zykov A. V. Shirokoaperturnyj vysokochastotnyj istochnik ionov nizkoj energii s elektronnoj kompensaciej // Tehnologiya i konstruirovaniye v elektronnoj apparature. — 2010. — No. 2. — P. 52–55.

УДК 539.2:546.26

ФИЗИЧЕСКИЕ, ХИМИЧЕСКИЕ И ПЛАЗМО-ХИМИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ В ЭЛЕКТРОНИКЕ

В. Г. Удовицкий¹, Н. И. Слипченко², А. Ю. Кропотов¹, Б. Н. Чичков³

¹Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины,
Харьков,

²Харьковский национальный университет радиоэлектроники,
Харьков,

³Лазерный центр в Ганновере (Германия),
Ганновер

Поступила в редакцию 21.09.2017

Углеродные нанотрубки (УНТ) уже много лет изучаются и используются в электронике для изготовления различных устройств. В настоящее время большинство разработанных практических применений УНТ в электронике основаны на использовании их тонких пленок. Существует два метода нанесения тонких пленок УНТ на различные подложки — осаждение различными методами ранее синтезированных нанотрубок и непосредственный синтез УНТ на подложках. Нанесение тонких пленок из УНТ в соответствии с первым из вышеуказанных способов осуществляется в основном с использованием их дисперсий в различных жидкостях. Обсуждаются современные физические, химические и плазмохимические методы для функционализации и диспергирования УНТ в воде и неводных жидкостях. Наибольшее внимание уделяется ультразвуковым и плазменным методам, а также другим физическим и химическим приемам.

Ключевые слова: гибкая электроника, наноэлектроника, углеродная электроника, углеродные нанотрубки, функционализация, дисперсия, тонкие пленки.

ФІЗИЧНІ, ХІМІЧНІ ТА ПЛАЗМОХІМІЧНІ МЕТОДИ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ТА ДИСПЕРГУВАННЯ ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК ДЛЯ ЇХ ВИКОРИСТАННЯ В ЕЛЕКТРОНІЦІ

В. Г. Удовицький, М. І. Слипченко, О. Ю. Кропотов, Б. М. Чичков

Вуглецеві нанотрубки (УНТ) вже багато років вивчаються і використовуються в електроніці для виготовлення різних пристроїв. В даний час більшість розроблених практичних застосувань УНТ в електроніці засновані на використанні їх тонких плівок. Існує два методи нанесення тонких плівок УНТ на різні підкладки — осадження різними методами раніше синтезованих нанотрубок і безпосередній синтез УНТ на підкладках. Нанесення тонких плівок УНТ відповідно до першого з вказаних вище способів здійснюється в основному з використанням їх дисперсій в різних рідинах. Обговорюються сучасні фізичні, хімічні і плазмохімічні методи для функціоналізації і диспергування УНТ в воді і неводних рідинах. Найбільша увага приділяється ультразвуковим та плазмовим методам, а також іншим фізичним та хімічним прийомам.

Ключові слова: гнучка електроніка, наноелектроніка, вуглецева електроніка, вуглецеві нанотрубки, функціоналізація, дисперсія, тонкі плівки.

PHYSICAL, CHEMICAL AND PLASMOCHEMICAL METHODS OF FUNCTIONALIZATION AND DISPERSION OF CARBON NANOTUBES FOR THEIR APPLICATION IN ELECTRONICS

V. G. Udovitskiy, N. I. Slipchenko, A. Yu. Kropotov, B. N. Chichkov

Carbon nanotubes (CNTs) have been studied for many years and used in the electronics for the manufacture of various devices. At present, most of the developed practical applications of CNTs in electronics are based on the use of their thin films. There are two methods of deposition thin films of CNTs on different substrates — the deposition by different methods of previously synthesized nanotubes and directly synthesis of CNTs on substrates. The deposition of thin CNTs films according to the first of the above methods is carried out mainly using their dispersions in various liquids.

Contemporary physical, chemical and plasma-chemical methods for functionalization and dispersion of CNTs in water and non-aqueous liquids are discussed. Most attention is paid to ultrasonic and plasma techniques, as well as other physical and chemical techniques.

Keywords: flexible electronics, nanoelectronics, carbon electronics, carbon nanotubes, functionalization, dispersion, thin films.

ВВЕДЕНИЕ

Характерной особенностью развития электроники на современном этапе является значительная активизация исследований по созданию различных гибких устройств макро-, микро- и наноэлектроники, которые относятся к новому направлению электроники, называемой гибкой или мягкой электроникой (flexible, soft electronics). Такие электронные устройства благодаря своей гибкости, прочности, сравнительно простой, дешевой и высокопроизводительной технологии изготовления, экологичности и пр. имеют много преимуществ перед традиционными жесткими элементами на основе кристаллов кремния или других неорганических полупроводников при создании, например, дисплеев, солнечных элементов, различных сенсоров, устройств бытовой электроники и пр. [1, 2]. По прогнозам аналитиков известной исследовательской фирмы Grand View Research, Inc.(USA) глобальный рынок гибкой электроники в ближайшее десятилетие будет активно развиваться и к 2024 году достигнет 87,21 млрд. долларов США [3]. Ожидается, что наиболее динамичный рост этого рынка будет наблюдаться в странах Азиатско-Тихоокеанского региона. Это иллюстрируется номограммой рис. 1, на которой приведены уже фактически имеющиеся и прогнозные данные по развитию в странах этого региона гибких электронных устройств по различным секторам электроники — бытовая электроника, автомобильная электроника, электроника для здравоохранения, промышленная электроника, другая электроника [3].

При создании гибких электронных устройств большими преимуществами обладают и используются на практике наноматериалы с высоким аспектным соотношением — т.н. одномерные (1D) материалы [4]. Типичными представителями таких материалов являются однослойные и многослойные углеродные нанотрубки (УНТ), которые уже сейчас нашли очень

широкое применение в электронике, а также и в других областях науки, техники, медицины, промышленности и пр. [5–10].

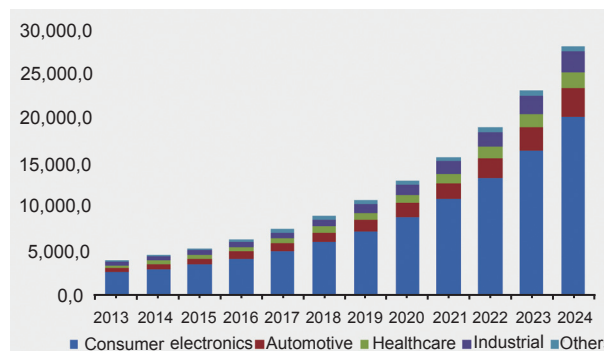


Рис. 1. Фактические данные и прогноз развития рынка (в млн. долл. США) гибких электронных приборов по различным секторам электроники

Господствующий в технологии электронных приборов, фактически начиная с момента изобретения транзистора, принцип уменьшения размеров отдельных элементов и увеличения плотности упаковки привел сейчас к очень впечатляющим результатам — преодолен миллиардный барьер количества транзисторов в одном ЧИПе, а один из ведущих производителей ЧИПов Intel сообщил, что в 2017 году уже начал выпуск изделий с использованием 10-нанометровой технологии, в 2018 г планирует использовать 7-нанометровую технологию, а в 2021 — 5-нанометровую. «Гонка миниатюризации» полупроводниковой технологии продолжается и значительные успехи в ней имеют также и ряд других компаний-производителей, в частности, Samsung, TSMC и др. [11]. На номограмме рис. 2 приведены фактические данные и прогноз развития мирового рынка (в млрд. долл. США) полупроводниковых приборов, выпущенных по технологиям с различными минимальными характеристическими размерами [11].

Достигнутые результаты кремниевой технологии, если рассматривать прогресс за последние годы, который подчиняется все еще действующему закону Мура, очень впечатляют и микроэлектроника сейчас фактически все больше становится

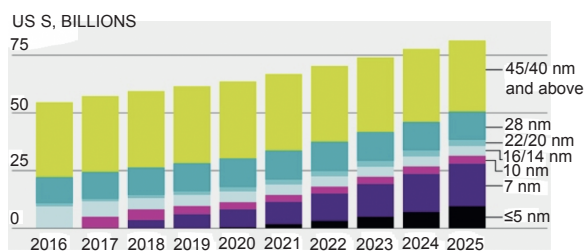


Рис. 2. Фактические данные и прогноз развития мирового рынка (в млрд. долл. США) полупроводниковых приборов, выпущенных и планируемых к выпуску, по технологиям с различными минимальными характеристическими размерами

нанoeлектроникой. Однако дальнейшее развитие нанoeлектроники просто путем уменьшения конструктивных размеров отдельных элементов и увеличения плотности их упаковки, как это было в полупроводниковой технологии много лет до настоящего времени, становится уже практически невозможным. Дальнейшее движение по этому пути сопряжено с огромными и постоянно возрастающими технологическими трудностями, неизбежно влекущими также и значительное повышение стоимости технологий, но самое главное — на пути дальнейшей миниатюризации существуют непреодолимые фундаментальные физические ограничения, обусловленные законами квантовой физики. Поэтому применение в электронике новых материалов, в частности, углеродных (фуллеритов, УНТ и графенов), открывает новые перспективы ее развития, поскольку они делают возможным создание элементов, обладающих наноразмерами, а также во многих случаях фактически другой идеологией их построения и функционирования. Это привело к возникновению в электронике на рубеже тысячелетий активно развивающегося сейчас направления, называемого термином «углеродная электроника», концепция которой предполагает возможность изготовления различных электронных приборов исключительно только из углеродных материалов. Углеродной электронике многие специалисты предсказывают сейчас большое будущее [12–15] и оно покажет — оправдаются ли эти прогнозы?

При создании электронных устройств на основе УНТ используются различные технологические подходы и решения,

разработанные конкретно для производства того или иного прибора. В настоящее время уже созданы, практически реализованы и опубликованы технологии изготовления многих электронных приборов на основе УНТ, вплоть до одноэлектронных транзисторов [16, 17]. Однако производство нанoeлектронных приборов, требующих манипулирования с отдельными УНТ, позиционирования и встраивания их в твердотельную схему в заданном месте, а также обеспечения надежной электрической коммутации с ними, представляет собой довольно сложную технологическую задачу, которая, несомненно, будет решена в обозримом будущем. Поэтому в настоящее время подавляющее большинство разработанных практических применений УНТ в электронике базируется на использовании массивов УНТ, многие технологические методы работы с которыми сейчас уже хорошо отработаны и продолжают совершенствоваться. [18, 19].

Наиболее удобно и технически целесообразно получать массивы из УНТ по тонкопленочной технологии, т. е. в нужном месте твердотельной схемы наносить тонкие или толстые пленки (слои, сети) из УНТ с требуемыми характеристиками. Технологий нанесения тонких пленок из УНТ известно несколько. Эти технологии рассмотрены, например, в обзорных работах [20–25] и других публикациях. Их можно разделить на две большие группы: 1 — нанесение пленок на подложки различными способами из ранее синтезированных УНТ; 2 — синтез (выращивание) пленок из УНТ непосредственно на требуемой подложке.

Целью настоящей работы является обзор существующих методов функционализации и диспергирования УНТ с целью последующего нанесения из таких дисперсий тонких пленок (слоев, сетей) УНТ на различные подложки.

1. МЕТОДЫ ПОЛУЧЕНИЯ ТОНКИХ ПЛЕНОК УНТ ПУТЕМ НАНЕСЕНИЯ НА РАЗЛИЧНЫЕ ПОДЛОЖКИ РАНЕЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ УНТ

Методы получения тонких пленок УНТ путем нанесения на различные подложки ранее синтезированных (т. е. уже имеющихся)

нанотрубок, которые относятся к первой из двух вышеупомянутых групп, сейчас довольно хорошо разработаны и часто используются. Наибольшую группу этих методов составляют т.н. «мокрые методы». Суть их состоит в том, что приготавливаются специальные жидкие составы, в которые вводятся ранее синтезированные УНТ. При этом следует иметь в виду, что при всех ныне существующих методах синтеза УНТ образуются, как правило, их массивы, содержащие нанотрубки различных типов — однослойные, многослойные, с различной хиральностью и размерами, с различным количеством дефектов, примесей и т. д. Это значит, что в таком большом массиве присутствуют УНТ с различными электрофизическими свойствами — однослойные, многослойные, металлические, полупроводниковые и т. д. В синтезированном материале, не подвергнувшись какой-либо обработке, содержание самих УНТ может сильно варьироваться и в зависимости от используемого метода синтеза составлять от единиц до нескольких десятков процентов [26]. Оставшуюся часть составляют примеси других углеродных наноструктур (частиц сажи, графита, графена, фуллеренов, онионов, конусов и т. п.), а также частицы использованного в процессе синтеза металла-катализатора и пр. Поэтому после синтеза углеродного материала, содержащего УНТ, на первом этапе последующих обработок этого материала решается задача его очистки, т. е. удаления из него всевозможных примесей. После удаления примесей во многих случаях требуется решить также важную технологическую задачу — разделить УНТ по их свойствам, например, типу проводимости (полупроводниковые или металлические), количеству слоев (однослойные, двухслойные или многослойные), длине и пр. После завершения этих операций полученные УНТ подвергаются тщательной характеристике (аттестации). Все указанные выше процессы — очистки, разделения по свойствам и характеристике УНТ, применяемые для изготовления электронных приборов, очень важны и им уделяется особое внимание. В настоящее время они уже довольно хорошо разработаны и продолжают совершенствоваться. Рассмотрение вопросов,

касающихся синтеза, очистки, разделения по типам и характеристике свойств УНТ выходит за рамки данной работы, но им посвящено много публикаций, в частности, обзорного характера, например, [26–30] и др.

2. МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ ДИСПЕРСИЙ УНТ

Одним из наиболее важных этапов при реализации «мокрых методов» является приготовление жидких составов («растворов», дисперсий), содержащих УНТ, которые затем уже наносятся на подложку. Трудность на данном этапе состоит в том, что УНТ, также как и графены, являются нерастворимыми веществами и это существенно затрудняет их использование для получения пленок, волокон и разнообразных композитов.

2.1. Проблема «растворимости» УНТ

Проблеме солюбилизации УНТ и обеспечения длительной стабильности их «растворов» (дисперсий) уделяется серьезное внимание исследователей. В литературе сейчас ведется дискуссия по поводу обоснованности использования по отношению к УНТ и другим углеродным наноструктурам терминов «растворение» или «диспергирование» [31–33]. Например, авторы [32], а также и многие другие, считают, что применительно к УНТ более правильно использовать термины «диспергирование» и «дисперсия», а авторы [33] считают, что более уместным был бы термин «солюбилизация» — образование более или менее устойчивых суспензий агрегатов трубок. Не втягиваясь в данной работе в терминологическую дискуссию (оставим ее профессиональным химикам, которые со временем, несомненно, придут к устоявшейся терминологии) будем далее применительно к УНТ применять более часто используемые в публикациях термины — «диспергирование» и «дисперсия», подразумевая под ними разделение агрегатов из УНТ на более мелкие агрегаты (или даже отдельные УНТ) и получение из них двухфазной системы «растворитель-УНТ». Поскольку сейчас еще в публикациях используются как термины «растворение» (dissolution), «раствор» (solution) УНТ [34], так и «дисперсия» [35], то считаем корректным далее при упоминании конкретных работ использовать

именно те термины, которые использовали авторы этих работ.

Анализ публикаций, в частности [31, 36–39], показывает, что сейчас на практике для приготовления дисперсий УНТ и графенов используются различные подходы. В недавно изданной интересной монографии [31] авторы все методы, используемые для солюбилизации и диспергирования УНТ, классифицировали на три большие группы: физические, химические и биологические. Эта классификация весьма удобна для систематизации очень большого объема информации по данной теме. При этом следует иметь в виду, что такая классификация (впрочем, как и любая другая классификация) в определенной мере является довольно условной, т.к. очень часто какой-либо конкретно взятый метод невозможно отнести только к одной группе. Например, обработка поверхности твердых тел или наноструктур в плазме традиционно относится к физическим методам, однако при этом ведь часто происходят не только физические, но и химические превращения. Кроме того, во многих технологиях одновременно используются как химические, так и физические методы, например, диспергирование УНТ в среде, содержащей поверхностно-активные вещества (ПАВ) или другие химические модификаторы, с использованием активирующего воздействия ультразвука. Подробный анализ всех методов, используемых для солюбилизации и диспергирования УНТ, выходит за рамки данной работы. Рассмотрим кратко лишь те методы и процессы, которые наиболее часто применяются на практике.

2.2. Функционализация поверхности УНТ

Анализ публикаций показывает, что для обеспечения возможности приготовления стабильных дисперсий УНТ наиболее часто используется модифицирование (функционализация) их поверхности. Цель этой операции состоит в химической прививке (с образованием ковалентной связи) к поверхности УНТ различных функциональных групп, которые обеспечивают возможность их диспергирования в воде или других растворителях. Функционализация УНТ может

также осуществляться путем физической адсорбции на их поверхности различных функциональных групп без образования ковалентной связи этих групп с поверхностью нанотрубки — это т. н. нековалентная функционализация. Вместе с тем, следует иметь в виду, что функционализация (особенно ковалентная) может существенно изменять электрофизические свойства УНТ, поэтому при нанесении пленок из функционализированных нанотрубок на заключительных стадиях процесса довольно часто необходимо выполнять операции по удалению введенных функциональных групп. Это увеличивает число стадий процесса, снижает выход целевых продуктов, а во многих случаях — и их качество, поскольку полное удаление некоторых функциональных групп возможно только в жестких условиях.

Для глубокого ознакомления с методами и методиками функционализации УНТ можно рекомендовать кроме уже упомянутой монографии [31] также довольно полные обзоры [33, 36, 39–44] и диссертацию [45]. В большом и подробном обзоре [33] авторы все методы функционализации УНТ разделили на три большие группы, которые, в основном, рассматриваются и в других обзорах: функционализация низкомолекулярными соединениями (ковалентная), нековалентное модифицирование поверхностно-активными веществами, функционализация полимерами (ковалентная и нековалентная). Для ковалентной функционализации УНТ могут использоваться различные химические реакции, например, — окисления, амидирования, циклоприсоединения, алкилирования, галогенирования и аминирования и другие [33].

2.2.1. Применение при функционализации и диспергировании УНТ поверхностно-активных веществ и ультразвуковой активации

Одной из характерных особенностей УНТ является их стремление к агрегатированию, т.е. к сборке в пучки (связки, bundles). Обусловлено это существующим между ними Ван-дер-ваальсовым притяжением, энергия которого для одностенных УНТ составляет приблизительно 500 эВ/мкм контакта

между трубками [46]. Поэтому при любом методе синтеза и очистки УНТ представляют собой не смесь отдельных нанотрубок, а смесь переплетенных между собой пучков из УНТ. На рис. 3 приведен СЭМ-снимок полученных нами дуговым методом связок из УНТ, которые переплелись между собой, а на рис. 4 — очень удачный и часто цитируемый ПЭМ-снимок торца одной из связок УНТ, показывающий, что она состоит из множества отдельных нанотрубок [47].

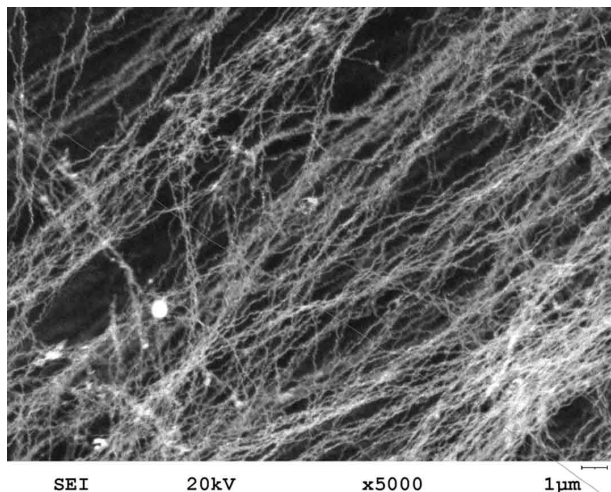


Рис. 3. СЭМ — снимок переплетенных между собой связок из УНТ

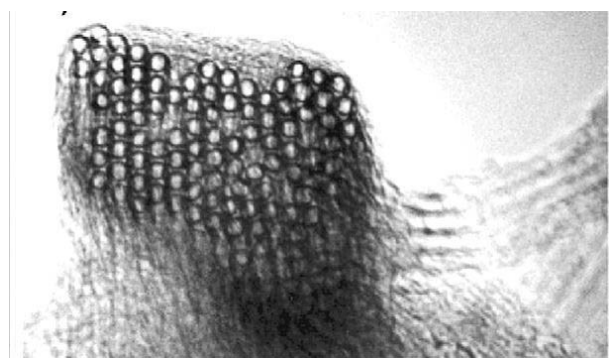


Рис. 4. ПЭМ-снимок торца одной из связок, образованных отдельными УНТ

Для получения стабильных дисперсий из УНТ необходимо «распутать» эти «хитросплетения», а отдельные пучки (связки) разрушить и не дать возможности им образоваться вновь. Весьма успешно эта задача решается путем введения в дисперсионную среду с УНТ различных ПАВ и воздействия на нее ультразвукового излучения. Молекулы ПАВ, как правило, прикрепляются к поверхности УНТ своими гидрофобными хвостами, а гидрофильные головки этих молекул ориентируются в сторону растворителя,

обеспечивая тем самым разделение связок УНТ на отдельные нанотрубки и их равномерное распределение в дисперсионной среде. Вопросы использования ПАВ при модификации и диспергировании УНТ подробно рассматриваются в [33, 35, 48–50]. В [35] проведено изучение эффективности различных типов ПАВ и сделан вывод о том, что наиболее эффективными являются биополимеры и катионные ПАВ. Методами малоугловой рентгеновской дифракции, электронной микроскопии и оптической спектроскопии было доказано, что связки УНТ в дисперсии расщепляются до отдельных нанотрубок.

В обзоре [48] был предложен механизм разрушения связок из УНТ и их диспергирования в среде растворителя с ПАВ при воздействии ультразвука. Схематически он иллюстрируется на рис. 5. Согласно предложенному механизму в растворителе (дисперсионной среде) УНТ изначально находятся в связках (рис. 5а); далее за счет воздействия УЗ на концах связок создаются высокие сдвиговые напряжения и под воздействием этих напряжений происходит локальный сдвиг (расщепление) связок и образование зазоров между нанотрубками на концах связок (б); по мере адсорбции молекул ПАВ на поверхности УНТ величина зазора увеличивается (с); молекулы ПАВ адсорбируются на всей поверхности нанотрубок, отделяя при этом их друг от друга, и образуется

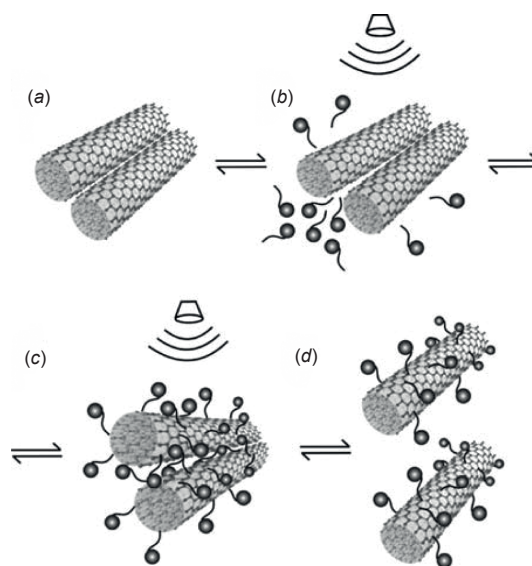


Рис. 5. Схематическое изображение механизма образования дисперсии из УНТ в среде с ПАВ при воздействии ультразвука

дисперсия, которая может стабильно существовать определенное время уже без воздействия ультразвука (*d*).

В [49] проведено сравнительное исследование эффективности четырех различных ПАВ (Triton X-100, Tween 20, Tween 80 и додецилсульфат натрия (SDS)) для диспергирования многослойных УНТ. Авторы сделали вывод о том, что наибольшей эффективностью обладал Triton X-100, а наименьшей — додецилсульфат натрия. В [50] также было выполнено сравнительное исследование диспергирующей способности четырех различных типов ПАВ и полученные результаты интерпретированы исходя из структуры молекул использованных соединений.

Для диспергирования УНТ могут применяться много разных соединений, относящихся к различным типам ПАВ, как неионогенным, так и анионным или катионным, а также биополимерам и пр. Используются также смеси из ПАВ различных типов, например, катионных и анионных. При этом было установлено, что при использовании смесей из ПАВ различных типов наблюдается синергетический эффект, что обеспечивает эффективное диспергирование УНТ при меньшей общей концентрации ПАВ [51, 52]. Химия и технология ПАВ постоянно развиваются и создаются новые соединения. В последние годы были разработаны т.н. структурированные ПАВ, получившие название «гемини» ПАВ (Gemini surfactants), которые состоят из двух молекул ПАВ, соединенных между собой различными спейсерными группами. ПАВ такого типа также могут использоваться для эффективного диспергирования УНТ [53, 54]. УНТ, а также различные материалы на их основе (включая и тонкие пленки) имеют большие перспективы использования в медицине [55]. В связи с этим актуальной также является задача их диспергирования в воде и в различных биологических жидкостях. При этом могут использоваться только не токсичные и биосовместимые соединения и субстанции. Это может быть обеспечено, например, использованием в качестве дисперсантов различных биомолекул [56].

Следует отметить, что процесс диспергирования УНТ с использованием ПАВ при воздействии ультразвука является многофакторным. На конечный результат влияет много факторов — тип дисперсионной среды (растворителя), тип ПАВ, его концентрация, температура в ванне, а также, несомненно, и характеристики используемого УЗ-излучения — частота, мощность, длительность периода обработки и пр. Поэтому должен выполняться поиск оптимальных условий диспергирования [57]. При этом нужно учитывать еще и то, что материал, содержащий УНТ, которые нужно диспергировать, также может быть разным. Поэтому условия, которые являются оптимальными для одного материала, могут не быть таковыми для другого исходного материала или для другого растворителя.

3. ФИЗИЧЕСКИЕ МЕТОДЫ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ И ДИСПЕРГИРОВАНИЯ УНТ

3.1. УЗ-диспергирование в электрическом поле УНТ, не подвергавшихся ковалентной или нековалентной функционализации

Выше уже рассматривалось применение УЗ-излучения, которое относится к физическим методам, применяемым совместно с химическими методами функционализации для повышения их эффективности. Особый интерес, особенно для технологии изготовления электронных приборов на основе УНТ, представляет получение дисперсий из нанотрубок, не подвергавшихся ковалентной или нековалентной функционализации. Преимущества использования таких дисперсий очевидны — в них нанотрубки обладают своими характеристическими электрофизическими свойствами, которые могут существенно изменяться при функционализации, и на завершающем этапе технологии не нужно будет решать задачу удаления модифицирующих агентов. В работе [58] было предложено выполнять диспергирование УНТ при одновременном воздействии на них ультразвукового и электрического полей. На рис. 6 показано устройство установки, в которой выполнялось такое диспергирование.

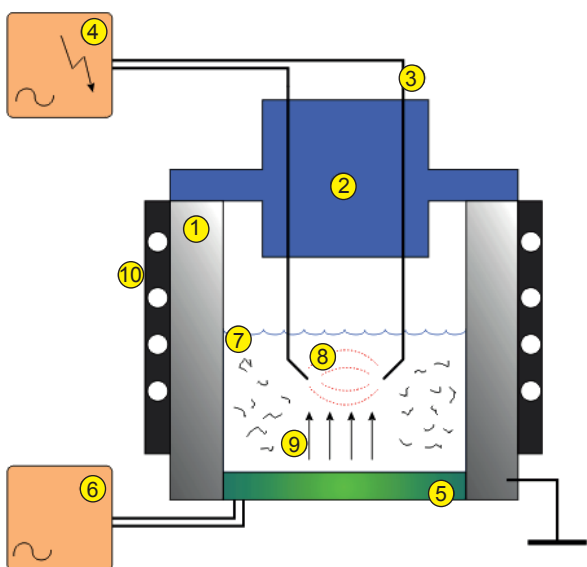


Рис. 6. Устройство для диспергирования УНТ при воздействии ультразвука в электрическом поле: 1 — стальная камера, 2 — крышка из фторопласта, 3 — электроды, 4 — источник питания для создания электрического поля, 5 — УЗ-излучатель, 6 — блок питания УЗ-излучателя, 7 — дисперсионная среда, 8 — силовые линии электрического поля, 9 — звуковые волны, 10 — нагреватель/теплоотводящий радиатор

Авторы в качестве дисперсионной среды использовали дистиллированную воду, ацетон и изопропиловый спирт объемом 10 мл. Масса введенных в растворитель УНТ — 0,01 г. Максимальное напряжение в амплитуде электрического поля между электродами составляло 30 кВ. Особенностью эксперимента было то, что использовался мегавльтразвук — частота колебаний составляла 1,65 МГц (обычно для диспергирования используют ультразвук с частотой до 150 кГц). Авторы отмечают интересную особенность полученных ими результатов — при изменении электрического поля можно было наблюдать как диспергирование, так и агрегатирование УНТ. Наилучшие результаты диспергирования, которые оценивали спектральным методом, было получено в воде — дисперсии были однородными и сохранялись более 30 минут. Предложенный метод представляется интересным, однако он не нашел еще широкого применения — возможно из-за достаточно сложной технической реализации, обусловленной необходимостью применения мегавльтразвука и высокого напряжения, а также из-за сравнительно незначительного периода сохранности дисперсий.

Дисперсии УНТ, полученные только методами механического или электрического воздействия (без функционализации поверхности нанотрубок) в воде или органических растворителях, т. е. в дисперсионных средах с невысокой вязкостью, сохраняются незначительное время — от нескольких минут до нескольких десятков минут. После этого за счет взаимного притяжения неизбежно происходит агрегатирование УНТ и их седиментация. Более успешно осуществляется диспергирование физическими методами (в основном с помощью ультразвука) не функционализированных УНТ в средах с большой вязкостью [59]. Такие среды используются, например, для получения композитных материалов на основе различных смол, цементного теста и пр., однако дисперсионные среды с большой вязкостью в рамках рассматриваемого вопроса интереса не представляют.

3.2. Плазменные методы функционализации УНТ

Уже несколько десятилетий ионно-плазменные процессы широко используются в различных областях науки и техники и они стали эффективным, надежно работающим инструментом, во многих технологиях. Довольно подробные обзоры (дорожные карты), касающиеся достижений и перспектив использования плазменных технологий в различных областях науки и техники содержатся в [60, 61]. При этом анализ этих обзоров, опубликованных с разрывом всего 5 лет (2012 и 2017 гг.), позволяет увидеть очевидный прогресс в развитии плазменных технологий и расширении областей их применения даже за такой короткий период. Трудно переоценить роль ионно-плазменных процессов в электронике, особенно в технологии изготовления наноэлектронных устройств. Ведь на самом деле ионно-плазменные процессы относятся к процессам, в которых рабочим инструментом являются отдельные заряженные или нейтральные частицы (атомы, ионы, электроны, радикалы), т.е. это инструмент, который работает на наноуровне, и поэтому по своему механизму является нанотехнологическим инструментом. Важно только научиться правильно им пользоваться.

Особое место ионно-плазменные процессы занимают также и в технологии производства различных наноматериалов и наноструктур, в частности, углеродных. Этим вопросам посвящен ряд интересных монографий и обзоров [62–66].

Роль различных плазменных технологий в открытии и последующем лавинообразном увеличении количества работ, посвященных синтезу, исследованию и применению новых углеродных наноструктур — фуллеренов, углеродных нанотрубок и графенов можно назвать уникальной, т.к. трудно назвать другие (не плазменные) методы, которые так широко применялись бы в этой области. Широко применяются плазменные процессы и для функционализации УНТ с целью их диспергирования. По сравнению с функционализацией УНТ путем их химической обработки, в частности, в сильных неорганических кислотах, плазменная обработка имеет ряд важных преимуществ. Они состоят в том, что обработка поверхности УНТ содержащимися в плазме возбужденными частицами, радикалами, электронами, ионами, а также воздействие УФ-излучения позволяют обеспечить уменьшение времени обработки, расширить возможности выбора радикалов и функциональных групп, которые могут модифицировать поверхность, практически исключить загрязнение УНТ нежелательными примесями, исключить или свести к минимуму количество дефектов, вносимых в УНТ при их обработке (это, впрочем, зависит от режимов и длительности обработки), повысить экологическую безопасность технологии и пр. [67–70].

Анализ публикаций показывает, что для плазменной обработки УНТ используются различные виды плазм (по методам их возбуждения и поддержания), различные плазмообразующие газы и примеси к ним, различные режимы обработок, различные конструктивные решения установок и пр. Наиболее часто для функционализации УНТ с целью их диспергирования применяется т.н. «кислородная» плазма, т.е. плазма, возбуждаемая в среде, содержащей кислород или кислородсодержащие соединения [67, 71–75]. Такая обработка позволяет сформировать на поверхности УНТ различные

кислородсодержащие группы, например, гидроксильные ($-\text{OH}$), карбоксильные ($-\text{COOH}$), карбонильные ($-\text{CO}-$) и др. Это придает нанотрубкам гидрофильные свойства и хорошую диспергируемость в жидких средах. Дисперсии, полученные из функционализированных в кислородсодержащей плазме УНТ, имеют хорошую стабильность и могут длительное время храниться без существенного ухудшения свойств, что важно для их практического применения. В [72] исходные многослойные УНТ в порошкообразном виде обрабатывались в кислородсодержащей плазме, возбужденной поверхностными электромагнитными волнами (в качестве плазмообразующей использовалась газовая смесь Ar/O_2). Варьировались мощность, вводимая в плазму, расход газа, время обработки. Нанотрубки исследовали до и после обработки методами рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (РФЭС), рамановской спектроскопии (РС) и сканирующей полевой эмиссионной микроскопии (СПЭМ). Дисперсии в деионизированной воде с обработанными таким образом УНТ (концентрация 0,5 г/л) не расслаивались даже через 20 дней после их приготовления (рис. 7).

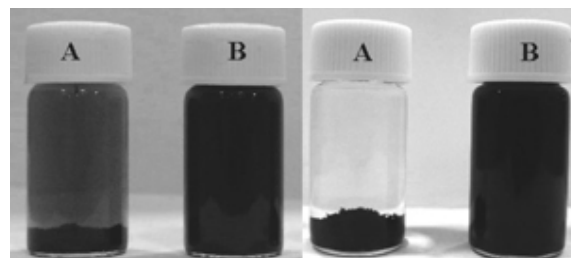


Рис. 7. Дисперсии многослойных УНТ в деионизированной воде: А — нанотрубки плазменной обработке не подвергались, В — нанотрубки подвергались плазменной обработке, А и В слева — через 15 минут после изготовления дисперсии, А и В справа — через 20 дней после изготовления дисперсии

При обработке УНТ в плазме, также возбужденной поверхностными электромагнитными волнами, но с использованием в качестве плазмообразующей смеси $\text{Ar}/\text{H}_2\text{O}$, наблюдали подобный результат [68, 73]. Схема установки, используемая для обработки УНТ в плазме, возбуждаемой поверхностными электромагнитными волнами, показана на рис. 8 [73].

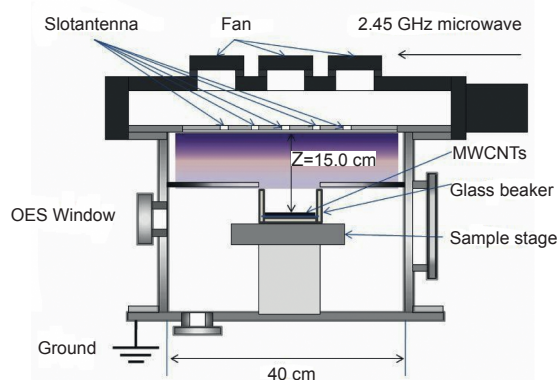


Рис. 8. Схема установки для обработки УНТ в плазме, возбуждаемой поверхностными электромагнитными волнами

В работах [74, 75] с использованием современных методов исследования — РФЭС, РС, СПЭМ, просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ), сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) тщательно исследовались те изменения, которые происходят на поверхности УНТ при их обработке в плазме в зависимости от характеристик самой плазмы, времени обработки, расположения контейнера с УНТ внутри камеры с плазмой и пр. Полученные результаты подтвердили, что все перечисленные факторы могут существенно влиять на конечный результат и должны учитываться и оптимизироваться в технологическом процессе, т. к. без этого может быть получен и отрицательный конечный результат, вплоть до частичного разрушения или даже сгорания УНТ, подвергнутых плазменной обработке.

Для целей плазменной функционализации УНТ кроме упомянутой выше плазмы, возбуждаемой поверхностными электромагнитными волнами, используются также и плазмы других типов (по методам их возбуждения) — плазма ВЧ-индукционного разряда (индукционная плазма) [76, 77], плазма ВЧ-емкостного разряда (емкостная плазма) [78, 79], плазма диэлектрического барьерного разряда (ДБР-плазма) [69, 71, 80–83], плазма электронного циклотронного резонанса (ЭЦР-плазма) [84–88]. В [76] для обработки многослойных УНТ использовалась индукционная H_2O плазма. Авторы отмечают, что чисто H_2O -плазма интенсивно химически взаимодействует с УНТ, что приводит к модификации их поверхности кислородсодержащими

группами. В H_2O -плазме происходит также и физическая бомбардировка поверхности нанотрубок протонами, но результат такой бомбардировки значительно слабее, чем в случае использования в качестве плазмообразующего газа смеси Ar/H_2O . В смеси с Ar нанотрубки подвергаются бомбардировке его ионами и это может привести к появлению дефектов или разрушению нанотрубок. В работе [77] обработку многослойных УНТ выполняли в ВЧ-индукционной плазме (13,56 МГц), возбуждаемой в средах, содержащих O_2 , NH_3 или CF_4 . Методом РФЭС исследовалось влияние мощности плазмы, типа газа, давления, времени обработки, а также расположения обрабатываемых образцов в камере с плазмой на тип и количество функциональных групп (гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, аминных, фторидных и пр.) на поверхности нанотрубок после их обработки. Авторы отмечают, что при оптимальном выборе параметров процесса поверхность УНТ можно функционализировать самыми разными группами, которые требуются для тех или иных применений УНТ. В то же время, при неправильном выборе параметров процесса вместо функционализации поверхности УНТ может происходить их химическое травление. Это также важно с учетом того, что в технологии производства приборов на основе массивов УНТ процесс их травления (или разного рода содержащихся в них примесей) также может найти применение.

С целью модификации плазменной обработке могут подвергаться не только исходные УНТ в порошкообразном виде, но и образованные ими различные структуры. В работе [78] выполнено тщательное аналитическое исследование осажденных на бумаге пленочных массивов из УНТ до и после их плазменной обработки. Использовалась емкостная плазма (13,56 МГц, расстояние между электродами 40 мм), которая возбуждалась в средах, содержащих Ar , H_2 , O_2 , H_2O в чистом виде или в различных комбинациях и концентрациях. Варьировались мощность плазмы, время обработки, состав среды. В работе [79] исследовали воздействие емкостной плазмы (13,56 МГц, расстояние между электродами 50 мм, плазмообразующая

среда — Ar , O_2 , Ar/O_2) на лес из вертикально упорядоченных УНТ. Результаты, полученные в этих работах, свидетельствуют о широких возможностях модификации путем плазменной обработки свойств не только исходных УНТ, но и различных структур из них, а также и предостерегают о необходимости тщательного подхода к выбору и оптимизации параметров такой технологической операции.

В последние годы существенный интерес специалистов вызывает ДБР-плазма, которая находит все более широкое применение в различных плазменных технологиях, в том числе, и для синтеза различных наноструктур [80]. Для желающих более подробно ознакомиться с вопросами, касающимися практического использования ДБР-плазмы в различных плазменных технологиях, можно рекомендовать недавно опубликованный большой обзор [81]. ДБР-плазма используется также и для функционализации УНТ. В [69] проведено сравнительное исследование УНТ, подвергнутых кислотной обработке (концентрированная HNO_3) и в ДБР-плазме в следующих средах: воздух, He , CO_2 , NH_3 и их различные смеси. Авторы отмечают, что плазменная обработка приводила к функционализации поверхности УНТ кислородсодержащими группами и была менее деструктивной, чем химическая обработка в HNO_3 . Аналогичный вывод был сделан и в работе [82], но при этом авторы отметили, что дисперсии, приготовленные из УНТ, модифицированных обработкой в HNO_3 , более длительное время сохраняли свои свойства, чем дисперсии из нанотрубок, подвергнутых плазменной модификации (рис. 9).

В [71] было установлено, что обработка УНТ в кислородсодержащей среде в ДБР-плазме (15Вт, 40 мин) приводила к увеличению на поверхности нанотрубок атомарного содержания кислорода с 1,9% до 7,47 %, а удельной поверхности нанотрубок — с $125 \text{ м}^2/\text{г}$ до $156 \text{ м}^2/\text{г}$. Авторы предложили возможный механизм протекания процессов при такой обработке, предполагающий, что на первом этапе обработки активные частицы плазмы атакуют прежде всего дефектные участки на поверхности УНТ и переводят

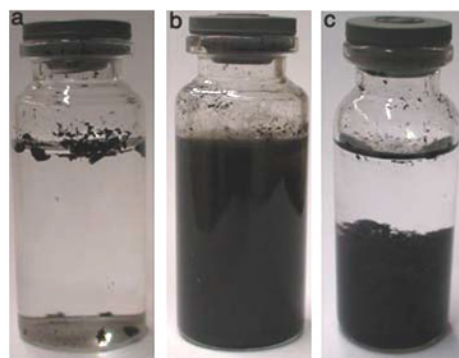


Рис. 9. Вид дисперсий УНТ (0,5 мг/мл) через 3 недели после УЗ-диспергирования: *a* — УНТ функционализации не подвергались; *b* — УНТ подвергались обработке в HNO_3 , *c* — УНТ подвергались функционализации в ДБР-плазме

углеродные атомы на этих участках с sp^2 в sp^3 -гибридизацию за счет образования связей этих атомов с различными кислородсодержащими группами, например OH , COOH . По истечении определенного времени обработки (приблизительно 10 мин) при дальнейшем продолжении обработки происходит воздействие активных частиц плазмы уже на эти кислородсодержащие группы с образованием CO_2 и H_2O , которые могут покинуть поверхность. В [83] многослойные УНТ обрабатывали также в ДБР-плазме (50–80 Вт, среда — Ar/O_2). Авторы установили, что при мощности плазмы 50 Вт количество кислородсодержащих групп на поверхности УНТ ($\text{C}=\text{O}$, $\text{C}-\text{O}$, $\text{O}-\text{COO}$) возрастало только в первые 10 минут обработки. Процентное содержание O_2 в плазмообразующем газе не влияло на его количественное содержание на поверхности, а увеличение мощности плазмы до 100 Вт приводило к уменьшению количества кислородсодержащих групп на поверхности. Эти результаты, на наш взгляд, хорошо согласуются с упомянутым выше механизмом, предложенным в [71].

Еще одним видом плазмы, которая вызывает все большее внимание специалистов и применение в плазменных технологиях, является ЭЦР-плазма, которая возбуждается при одновременном воздействии на плазмообразующий газ электрического и магнитного полей. Плазменные системы с комбинированными электрическими и магнитными полями находят все большее применение, в частности, и в области нанотехнологий и наноматериалов [84, 85]. В ЭЦР-плазме

по сравнению с плазмами, возбуждаемыми только электрическими полями, благодаря воздействию магнитного поля может быть получена значительно более высокая степень ионизации плазмы при низкой электронной температуре, что часто является важным фактором при синтезе и обработке наноструктур, а также в технологии производства приборов нанoeлектроники. В [86] многослойные УНТ подвергали функционализации в ЭЦР-плазме (плазмообразующая смесь — H_2/O_2) и затем исследовали структуру обработанных УНТ в зависимости от соотношения компонентов этой смеси. Исследования подтвердили, что указанная обработка приводит к эффективной функционализации поверхности кислородсодержащими группами, а структурные изменения обработанных УНТ были незначительными. В [87] этот же коллектив авторов предложил обрабатывать УНТ в два этапа — сначала 5 минут в ЭЦР-плазме, а затем в растворе HNO_3 средней концентрации при УЗ-воздействии на раствор (2 часа). Полученные результаты показывают, что такая двухэтапная обработка УНТ обеспечивает более эффективную функционализацию их поверхности кислородсодержащими группами при минимальном деструктивном воздействии. Интересные результаты представлены в [88]. Авторы в данном исследовании оценивали возможность одновременной очистки и модификации УНТ, полученных дуговым методом. УНТ сначала диспергировали с помощью УЗ в ДМФА, а затем из этой дисперсии наносили их пленки на пластину Si. Полученные пленки из УНТ обрабатывали в ЭЦР-плазме (плазмообразующий газ N_2) или в емкостной ВЧ-плазме и затем сравнивали результаты таких двух обработок. Оказалось, что чистота УНТ после обработки в ЭЦР-плазме составила 96 %, а при обработке в емкостной ВЧ-плазме — 91 %, но при этом нанотрубки во втором случае имели значительно больше дефектов, чем в первом. Угол смачивания капель воды на поверхности исходных УНТ составлял 108 град., а после обработки в ЭЦР-плазме — 72,5 град. (рис. 10). Это свидетельствует о том, что поверхность необработанных УНТ была гидрофобной, а после обработки стала гидрофильной. Авторы отмечают также, что УНТ,

обработанные в емкостной плазме, имели больше дефектов, чем нанотрубки, обработанные в ЭЦР-плазме.

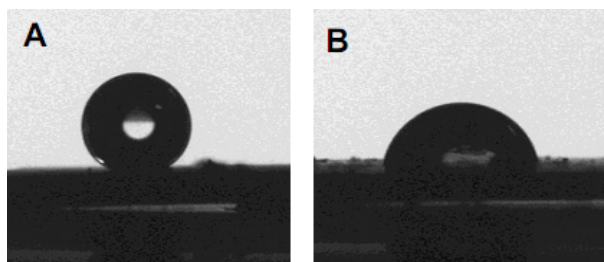


Рис. 10. Фотография капли воды на поверхности необработанных нанотрубок (А) и нанотрубок, подвергнутых обработке в ЭЦР-плазме (В)

Плазменную обработку УНТ можно производить не только в специальном вакуумном оборудовании при пониженном давлении, но и при атмосферном давлении, например, в плазменной струе. В [89] многослойные УНТ подвергали функционализации кислородсодержащими группами путем впрыскивания их дисперсии в зону послесвечения воздушной плазменной струи. Исследования обработанных таким образом УНТ показали, что после обработки атомарная концентрация кислорода на поверхности (в основном в составе гидроксильных и карбоксильных групп) составляет приблизительно 6,6%, морфология УНТ в основном не нарушена. Измерения угла смачивания поверхности обработанных УНТ подтвердили ее хорошую гидрофильность. Этот метод позволяет эффективно и очень быстро (время обработки УНТ было в диапазоне миллисекунд) функционализировать значительное количество материала и поэтому может использоваться в промышленном производстве. Однако для этого, как представляется, следует тщательно изучить вопрос о возможности получения хорошей воспроизводимости результатов функционализации, осуществляемой таким методом. Впрочем, вопрос о воспроизводимости полученных результатов является одним из главных при внедрении той или иной технологии в производство, но на нем авторы рассмотренных выше работ свое внимание, к сожалению, не акцентировали.

В последние годы в физике и технологии плазмы значительное внимание привлекают плазменные процессы

в жидкостях. Это обусловлено огромными возможностями практического применения плазменных процессов в жидких средах в энергетике, аналитической химии, экологии, медицине, машиностроении, при синтезе и обработке новых материалов и пр. Захватывающие возможности, достижения и перспективы использования плазменных процессов в жидкостях хорошо освещены в обзоре [90]. Плазменные процессы в жидкости открывают широкие возможности и для синтеза различных наноструктур и наноматериалов. Следует отметить, что плазма в жидкости (как и в газовых средах) может возбуждаться не только с использованием электрического и магнитного полей, но и путем концентрированного лазерного облучения мишеней. При этом возникает т. н. «лазерная плазма» с помощью которой можно эффективно синтезировать наночастицы различных материалов [91, 92], которые другими методами получить сложно. Для более глубокого знакомства с вопросами, касающимися плазменного синтеза различных наноматериалов в жидких средах, можно рекомендовать обзор [93]. Используются плазменные процессы в жидкости и для обработки УНТ. В [94] получили дисперсии многослойных УНТ путем их плазменной обработки в жидкой смеси $\text{H}_2\text{O} + \text{NH}_3$. Использовался импульсный разряд в жидкости между двумя вольфрамовыми электродами (напряжение 2,4 кВ, частота 15 кГц, длительность импульсов 15 мкс). Авторы отмечают, что без модификации УНТ очень плохо диспергировались в воде (понадобилось 7 дней и дополнительная химическая обработка чтобы диспергировать 0,185 г нанотрубок), а с применением указанной обработки удалось диспергировать 10 г УНТ в течение двух часов. При исследовании обработанных УНТ методами РС и ПЭМ значительных повреждений их структуры авторы не обнаружили.

Следует отметить еще один вид плазменных процессов и технологий, которые сейчас активно исследуются и практически используются в различных областях. Это микроплазменные процессы, которые развиваются и протекают в небольших объемах и на небольших межэлектродных расстояниях. Различным вопросам микроплазменных

процессов (в публикациях для их обозначения часто используется термин «микроплазма») посвящено сейчас много публикаций. Использование микроплазмы для синтеза функциональных наноматериалов освещено в большом обзоре [95]. Известно также использование микроплазменных процессов, в частности, в воде или водных растворах различных соединений, и для функционализации УНТ. Электрические разряды в воде приводят к образованию различных химически активных атомов, радикалов и соединений — H , O , OH , H_2O_2 , HO_2 , O_3 и пр. При их взаимодействии с находящимися в воде УНТ происходит модификация поверхности нанотрубок различными радикалами и соединениями, в частности, кислородсодержащими. В [96] авторы успешно модифицировали диспергированные в воде многослойные УНТ путем пропускания через нее импульсных искровых разрядов. Однако при этом было замечено, что однослойные УНТ при одинаковых условиях диспергируются не так эффективно, как многослойные УНТ. Учитывая известный факт о том, что пропускание кислорода или аргона через воду способствует более активному образованию в зоне электрических разрядов активных частиц, авторы провели процесс обработки УНТ в воде с пропусканием через нее (в зоне разрядов) мелких пузырьков Ar , N_2 или O_2 [97]. Результат оказался положительным — диспергируемость однослойных УНТ существенно улучшилась. На рис. 11 приведена фотография микроразрядов в емкости

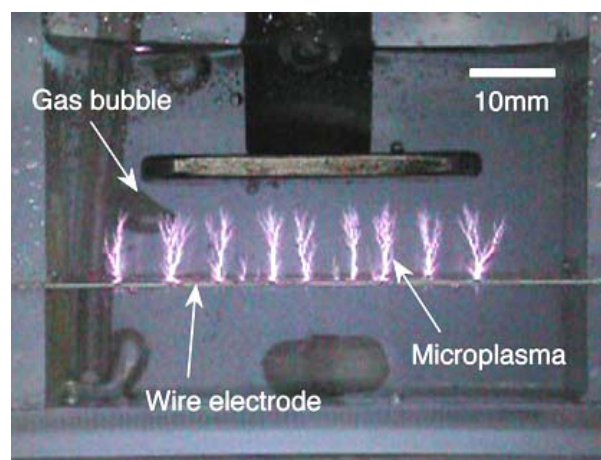


Рис. 11. Фото микроразрядов в емкости с водой, в которой диспергируются УНТ

с водой, в которой диспергированы УНТ, на рис. 12 — фото полученных дисперсий, а на рис. 13 — график зависимости от времени оптической плотности полученных дисперсий [97].

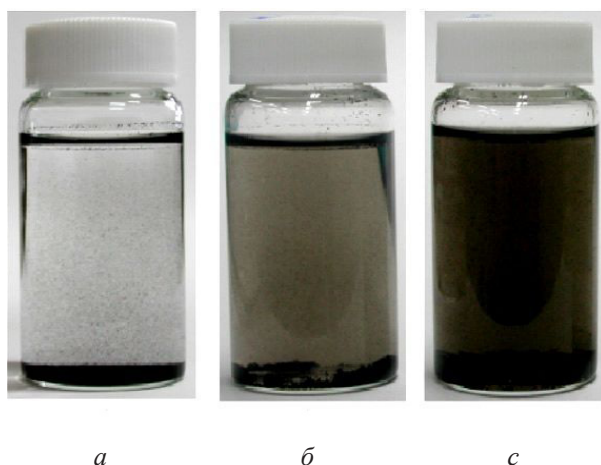


Рис. 12. Фото дисперсий УНТ в воде: *a* — без микроплазменной обработки, *b* — с микроплазменной обработкой без пропускания газа, *c* — микроплазменной обработкой и пропусканием газа

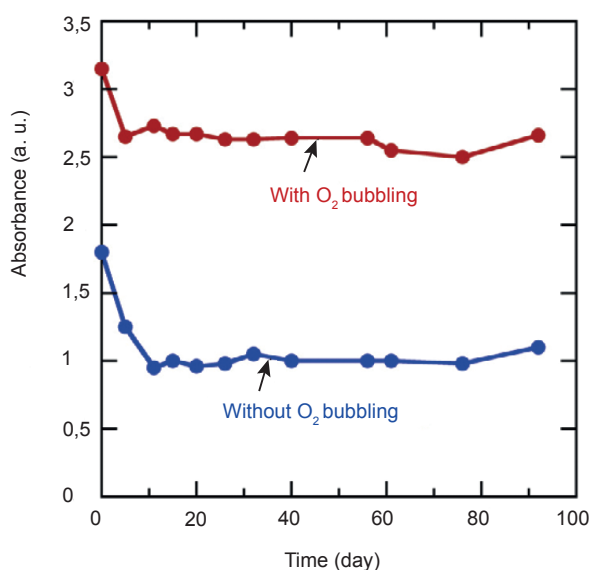


Рис. 13. Зависимость от времени оптической плотности дисперсий, полученных с пропусканием и без пропускания кислорода в зоне разрядов

Фото, приведенное на рис. 12, и график рис. 13 убедительно подтверждают возможность эффективного диспергирования однослойных УНТ в воде путем использования микроплазменных разрядов в ней. При этом график рис. 13 свидетельствует о том, что в первый период времени в дисперсиях имеет место седиментация, а затем их оптическая плотность длительное время

(до 90 дней) остается практически неизменной. Также наглядно видно, что пропускание газов в зоне разряда приводит к существенному повышению оптической плотности дисперсий, т. е. концентрации УНТ в них.

3.3. Использование γ -облучения углеродных нанотрубок

Помимо рассмотренных выше физических методов, которые находят применение в процессах функционализации УНТ (УЗ-облучение и обработка в плазме) для этой цели используется ряд других физических методов. Значительное количество работ опубликовано по влиянию на свойства УНТ различных излучений, в том числе, и по использованию облучения УНТ для их функционализации. В [98] изучалось влияние облучения γ -лучами многослойных УНТ на химическую модификацию их поверхности тионилхлоридом и додециламином. Исследования показали, что предварительное γ -облучение УНТ приводит к увеличению количества функциональных групп на их поверхности и существенному повышению их «растворимости» в ацетоне и тетрагидрофуране. В [99] многослойные УНТ подвергали γ -облучению на воздухе и в эпоксихлоргидрине и установили, что такое облучение в двух разных средах приводило к увеличению количества кислородсодержащих функциональных групп на поверхности нанотрубок, а облучение в эпоксихлоргидрине было более эффективным. Функционализация поверхности УНТ очень важна также и для их применений в нанобиологии и наномедицине. Для этого их функционализируют различными биомолекулами. В [100] поверхность однослойных УНТ функционализировали молекулами ДНК. Для повышения эффективности этого процесса нанотрубки предварительно подвергали γ -облучению (доза 50 кГр) в трех различных средах — на воздухе, в воде или в аммиаке. Авторы сделали вывод о том, что предварительное облучение значительно улучшает функционализацию нанотрубок молекулами ДНК. Наилучшие результаты были получены на образцах, которые облучались в аммиачной среде.

Важным является вопрос о нахождении оптимального режима облучения нанотрубок, в частности, дозы облучения, для получения максимального положительного эффекта. Многие авторы отмечают, что доза облучения является главным фактором, влияющим на получаемый результат. В [101] отмечается, что до дозы 100 кГр функционализация поверхности нанотрубок улучшается, а доза 150 кГр уже приводит к значительным повреждениям поверхности нанотрубок. В этом аспекте интересным является вопрос о процессах, протекающих на поверхности УНТ, а также и других углеродных наноматериалов при воздействии на них различных излучений, включая и γ -излучение. Эти вопросы сейчас еще мало изучены и дискутируются. Их актуальность повышают также и возможности использования углеродных наноматериалов (включая и различные электронные приборы на их основе) в космической технике. Однако эта тема выходит за рамки данной работы. Желаящим более глубоко ознакомиться с такими вопросами можно рекомендовать обзор [102].

3.4. Использование оптического облучения УНТ

3.4.1. Облучение УФ-излучением

В химии давно известны фотокаталитические реакции, скорость протекания которых может изменяться за счет освещения реагирующих компонентов светом с различной длиной волн. Такие реакции используются и для функционализации УНТ. Этот процесс иногда называют фотофункционализацией. Чаще всего для этого используется УФ-излучение. В [103] была выполнена фотофункционализация УНТ гидразином или 1, 3, 4-оксидазолом. Такие УНТ хорошо «растворялись» в неполярных органических растворителях и такие «растворы» не изменяли своих свойств даже после двух месяцев хранения. В [104] было выполнено фотоокисление однослойных УНТ в среде полярных растворителей. В жидкую среду добавляли органический краситель (бенгальский розовый), который при возбуждении может генерировать атомарный кислород. УФ-облучение атомов кислорода переводило их в возбужденное состояние, которое

характеризуется высокой химической активностью. За счет этого на поверхности УНТ образовывались различные кислородсодержащие группы. Для фотоокисления УНТ применяли также жесткое УФ-излучение — т. е. вакуумный ультрафиолет. В [105] с использованием вакуумного ультрафиолета, излучаемого микроволновой аргоновой плазмой, фотоокисление УНТ выполнили в газовой фазе. Последующие измерения также подтвердили наличие на поверхности УНТ, подвергнутых фотоокислению, до 9,5 ат. % кислорода.

3.4.2. Воздействие лазерным излучением

Лазерное излучение широко применяется при синтезе различных углеродных наноматериалов. Фактически очень интересная «эра углерода» (так многие специалисты называют нынешнее время) началась после открытия в 1985 г. фуллеренов, которые впервые были получены при облучении графитовой мишени импульсным лазерным излучением [106]. Для желающих более глубоко ознакомиться с различными лазерными технологиями синтеза и обработки углеродных наноматериалов можно рекомендовать недавно вышедший интересный обзор [92]. Вопросам лазерной модификации УНТ различных типов посвящена также работа [107]. В [108] наблюдали локальное фотоокисление поверхности однослойных УНТ при воздействии на них в воздушной среде лазерными импульсами фемтосекундной длительности. Следует отметить, что лазерный луч может быть сфокусирован таким образом, что он будет воздействовать только на очень маленькую поверхность образца. Это является важной особенностью для применения лазерных технологий в производстве приборов нанoeлектроники.

Работа выполнена при частичном финансировании Министерством образования и науки Украины по теме НИР 0117U004875.

ВЫВОДЫ

Рассмотрены основные достижения, тенденции и перспективы дальнейшего развития электроники. Одной из главных тенденций сейчас является развитие гибкой электроники, а также продолжающаяся

миниатюризация приборов элементного базиса электроники. Для успешного дальнейшего развития по этим направлениям очень важным является использование в электронном приборостроении новых материалов, в частности, углеродных — фуллеренов, УНТ, графенов. Эти углеродные наноструктуры и материалы на их основе открывают огромные перспективы дальнейшего развития электроники поскольку делают возможным создание элементов, обладающих наноразмерами, а также во многих случаях фактически другой идеологией их построения и функционирования. Это привело к возникновению в электронике на рубеже тысячелетий активно развивающегося сейчас направления, называемого термином «углеродная электроника», концепция которой предполагает возможность изготовления различных электронных приборов исключительно только из углеродных материалов.

Из новых углеродных наноструктур наиболее широкое применение в электронике, а также и в других областях науки и техники, сейчас имеют УНТ. В настоящее время большинство разработанных практических применений УНТ в электронике основаны на использовании их тонких пленок. Они могут быть нанесены на различные подложки двумя методами — осаждением различными способами ранее синтезированных нанотрубок и их синтезом непосредственно на подложках. Нанесение тонких пленок из УНТ в соответствии с первым из вышеуказанных способов осуществляется в основном с использованием их дисперсий в различных жидкостях. Выполнен критический обзор современных физических, химических и плазмохимических методов функционализации и диспергирования УНТ в воде и неводных жидкостях, что необходимо для нанесения их тонких пленок. Наибольшее внимание уделяется плазменным и ультразвуковым методам, а также и другим физическим и химическим приемам.

REFERENCES

1. Shen G., Fan Z. (ed-s) *Flexible Electronics: From Materials to Devices*. — World Scientific, 2016. — 476 p.
2. Logothetidis S. (ed.) *Handbook of Flexible Organic Electronics. Materials, Manufacturing and Applications*. — Elsevier Ltd., 2015. — 465 p.
3. *Flexible Electronics Market By Components (Display, Battery, Sensors, Memory), By Application (Consumer Electronics, Automotive, Healthcare, Industrial) And Segment Forecast To 2024 / Grand View Research Inc. Report ID: 978-1-68038-838-1, 2016 —70 p.* <http://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/flexible-electronics-market>
4. Gong S., Cheng W. *One-Dimensional Nanomaterials for Soft Electronics // Advanced Electronic Materials*. — 2017. — Vol. 3, No. 3. — P. 1600314.
5. Chae S. H., Lee Y. H. *Carbon nanotubes and graphene towards soft electronics // Nano Convergence*. — 2014. — Vol. 1. — article 15(26).
6. Peng H., Li Q., Chen T. *Industrial applications of carbon nanotubes*. — Elsevier Inc., 2017. — 492 p.
7. Zhong D., Zhang Z., Peng L. -M. *Carbon nanotube radio-frequency electronics // Nanotechnology*. — 2017. — Vol. 28, No. 21(212001).
8. Peng L. -M., Zhang Z., Wang S. *Carbon nanotube electronics: recent advances // Materials Today*. — 2014. — Vol. 17, Iss. 9. — P. 433–442.
9. Chen K., Gao W., Emaminejad S., Kiriya D., Ota H., Nyein Y. Y., Takei K., Javey A. *Printed Carbon Nanotube Electronics and Sensor Systems // Advanced Materials*. — 2016. — Vol. 28, Iss. 22. — P. 4397–4414.
10. Wang C., K. Takei K., Takahashi T., Wang A. J. *Carbon nanotube electronics — moving forward // Chemical Society Reviews*. — 2013. — Vol. 42, Iss.7. — P. 2592–2609.
11. Courtland R. *Moore’s law’s next step: 10 nanometers // IEEE Spectrum Magazine*. — 2017. — Vol. 54, Iss. 1. — P. 52–53.
12. McEuen P. L. *Carbon-based electronics // Nature*. — 1998. — Vol. 393, No. 6880. — P. 16–17.
13. Avouris P., Chen Z, Perebeinos V. *Carbon-based electronics // Nature Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 2, No. 10. — P. 605–615.
14. Nicholas R. J., Mainwood A., Eaves L. *Introduction. Carbon-based electronics: fundamentals and device applications //*

- Philosophical Transactions of the Royal Society A. — 2008. — Vol. 366. — P.189–193.
15. Srivastava A., Marulanda J. M., Xu Y., Sharma A. K. Carbon-Based Electronics. Transistors and Interconnects at the Nanoscale. — Taylor & Francis Group LLC, 2015. — 140 p.
 16. Stokes P., Khondaker S. I. Controlled fabrication of single electron transistors from single-walled carbon nanotubes // *Applied Physics Letters*. — 2008. — Vol. 92, Iss. 26. — P. 262107(26).
 17. Seike K., Kanai Y., Ohno Y. et al. Carbon nanotube single-electron transistors with single-electron charge storages // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2015. — Vol. 54, No. 6. — P. 1(06FF05).
 18. Slipchenko N. I., Udovitskiy V. G., Kropotov A. Yu. The technological aspects of carbon nanotubes based electronic devices fabrication 1. Methods of carbon nanotubes purification // *Radioelectronics & Informatics*. — 2010, No.1. — P. 3–15 (in Russian).
 19. Cai Le, Wang C. Carbon Nanotube Flexible and Stretchable Electronics // *Nanoscale Research Letters*. — 2015. — Vol. 10:320.
 20. Wang Q., Moriyama H. Carbon Nanotube-Based Thin Films: Synthesis and Properties. — Ch. 23 (P. 487–514) in book: Yellampalli S. (ed.) *Carbon nanotubes — synthesis, characterization, applications*. — InTech, 2011. — 514 p.
 21. Saha A., Jiang C, Mart A. A. Carbon nanotube networks on different platforms // *Carbon*. — 2014. — Vol. 79. — P. 1–18.
 22. Chen Y., Zhang Y., Hu Y., Kang L, Zhang S, Xie H, Liu D, Zhao Q, Li Q, Zhang J. State of the Art of Single-Walled Carbon Nanotube Synthesis on Surfaces // *Advanced Materials*. — 2014. — Vol. 26, No. 34. — P. 5898–5922.
 23. Cao Q., Rogers J. A. Ultrathin Films of Single-Walled Carbon Nanotubes for Electronics and Sensors: A Review of Fundamental and Applied Aspects // *Advanced Materials*. — 2009. — Vol. 21, Iss. 1. — P. 29–53.
 24. Fu L., Yu A. M. Carbon nanotubes based thin films fabrication, characterization and applications // *Review of Advanced Materials Science*. — 2014. — Vol. 36, No. 1. — P. 40–61.
 25. Hu L., Hecht D. S., Grüner G. Carbon Nanotube Thin Films: Fabrication, Properties, and Applications // *Chemical review*. — 2010. — Vol. 110, Iss. 10. — 5790–5844.
 26. Hou P. -H., Liu C., Cheng H. -M. Purification of carbon nanotubes // *Carbon*. — 2008. — Vol. 46, Iss. 15. — P. 2003–2025.
 27. Arepalli S., Nikolaev P., Gorelik O., Hadjiev V. G., Holmes W., Files B., Yowell L. Protocol for the characterization of single-wall carbon nanotube material quality // *Carbon*. — 2004. — Vol. 42, Iss. 8/9. — P.1783–1791.
 28. Udovitskiy V. G. Methods of carbon nanotubes purity estimation and properties characterization // *Physical Surface Engineering*. — 2009. — Vol. 7, No. 4. — P. 351–373 (in Russian).
 29. Lehman J. H., Terrones M., Mansfield E., Hurst K. E. Meunier V. Evaluating the characteristics of multiwall carbon nanotubes // *Carbon*. — 2011. — Vol. 49, Iss.8. — P. 2581–2602.
 30. Makama A. B., Salmiaton A., Abdullah N., Chong T. S. Y., Saion E. B. Recent Developments in Purification of Single Wall Carbon Nanotubes // *Separation Science and Technology*. — 2014. — Vol. 49, Iss. 17. — P. 2797–2812.
 31. Kharissova O. V., Kharisov B.I. *Solubilization and Dispersion of Carbon Nanotubes*. — Springer International Publishing, 2017. — 250 p.
 32. Geckeler K. E., Premkumar T. Carbon nanotubes: are they dispersed or dissolved in liquids? // *Nanoscale Research Letters*. — 2011. — Vol. 6. — P. 136(3).
 33. Badamshina E. R., Gafurova M. P., Estrin Ya. I. Modification of carbon nanotubes and synthesis of polymeric composites involving the nanotubes // *Russian Chemical Reviews*. — 2010. — Vol. 79. — No. 11. — P. 945–979.
 34. Clancy A. J., Anthony D. B., Fisher S. J., Leese H. S., Roberts C. S., Shaffer M. S. P. Reductive dissolution of supergrowth carbon nanotubes for tougher nanocomposites by reactive coagulation spinning // *Nanoscale*. — 2017. — Vol. 9, Iss. 25. — P. 8764–8773.
 35. Ramos E., Pardo W. A., Mir M., Samitie J. Dependence of carbon nanotubes dispersion kinetics on surfactants // *Nanotechnology*. — 2017. — Vol. 28, No. 13. — P. 135702.
 36. Kim S. W., Kim T., Kim Y. S., Choi H. S., Lim H. J., Yang S. J., Chong R. P. Surface modifications for the effective dispersion of

- carbon nanotubes in solvents and polymers // Carbon — 2012. — Vol. 50, Iss. 1. — P. 3–33.
37. Tasis D., Tagmatarchis N., Georgakilas V., Prato M. Soluble Carbon Nanotubes // Chemistry — A European Journal. — 2003. — Vol. 9, Iss. 17. — P. 4000–4008.
38. Kharissova O. V., Kharisov B. I., Ortiz E. G. C. Dispersion of carbon nanotubes in water and non-aqueous solvents // RSC Advances. — 2013. — Vol. 3, Iss. 47. — P. 24812–24852.
39. Kharisov B. I., Kharissova O. V., Dimas A. V. The dispersion, solubilization and stabilization in «solution» of single-walled carbon nanotubes // RSC Advances. — 2016. — Vol. 6, Iss. 73. — P. 68760–68787.
40. Balasubramanian K., Burghard M. Chemically Functionalized Carbon Nanotubes // Small. — 2005. — Vol. 1, No. 2. — P. 180–192.
41. Jeon In-Y., Chang D. W., Kumar N. A., Baek J-B. Functionalization of Carbon Nanotubes. — Ch. 5 (P. 91–110) in book: Yellampalli S. (ed.) Carbon Nanotubes — Polymer Nanocomposites. — InTech, 2011. — 396 p.
42. Ma P-C, Siddiqui N. A., Marom G., Kim J-K. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymer-based nanocomposites: A review // Composites: Part A. — 2010. — Vol. 41, Iss. 10. — P. 1345–1367.
43. Chen L., Xie H., Yu W. Functionalization Methods of Carbon Nanotubes and its Applications. — Ch. 9 (P. 213–232) in book: Marulanda J. M. (ed.) Carbon Nanotubes Applications on Electron Devices. — InTech, 2011. — 556 p.
44. Sadegh H., Shahryari-Ghoshekandi R. Functionalization of carbon nanotubes and its application in nanomedicine: A review // Nanomedicine Journal. — 2015. — Vol. 2, Iss. 4. — P. 231–248.
45. Backes C. Noncovalent Functionalization of Carbon Nanotubes. Fundamental Aspects of Dispersion and Separation in Water, Doctoral Thesis accepted by University Erlangen-Nürnberg, Germany, 2012. — 203 p.
46. Vaisman L., Wagner H. D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes // Advances in Colloid and Interface Science. — 2006. — Vol. 128–130. — P. 37–46.
47. Thess A., Lee R., Nikolaev P., Dai H., Petit P., Robert J. et al. Crystalline ropes of metallic carbon nanotubes // Science. — 1996. — Vol. 273, Iss. 5274. — P. 483–487.
48. Strano M. S., Moore V. C., Miller M. K., Allen M. J., Haroz E. H., Kittrell C., Hauge R. H., Smalley R. E. The role of surfactant adsorption during ultrasonication in the dispersion of single-walled carbon nanotubes // Journal of nanoscience and nanotechnology. — 2003. — Vol. 3, Iss. 1–2. — P. 81–86.
49. Rastogi R., Kaushal R., Tripathi S. K., Sharma A. L., Kaur I., Bharadwaj L. M. Comparative study of carbon nanotube dispersion using surfactants // Journal of Colloid and Interface Science. — 2008. — Vol. 328, Iss. 2. — P. 421–428.
50. Cui H., Yan X., Monasterio M., Xing F. Effects of Various Surfactants on the Dispersion of WCNTs-OH in Aqueous Solution // Nanomaterials. — 2017. — Vol. 7, Iss. 9(262).
51. Madni I., Hwang C. -Y., Park S-D., Choa Y-Ho, Kim H-T. Mixed surfactant system for stable suspension of multiwalled carbon nanotubes // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. — 2010. — Vol. 358, Iss. 1–3. — P. 101–107.
52. Sohrabi B., Poorgholami-Bejarpasi N., Nayeri N. Dispersion of Carbon Nanotubes Using Mixed Surfactants: Experimental and Molecular Dynamics Simulation Studies // The Journal of Physical Chemistry, B. — 2014. — Vol. 118, Iss. 11. — P. 3094–3103.
53. Poorgholami-Bejarpasi N., Sohrabi B. Role of surfactant structure in aqueous dispersions of carbon nanotubes // Fluid Phase Equilibria. — 2015. — Vol. 394. — P. 19–28.
54. Chen G., Liu J., Yang J., Xie J., Liu Z., Li R., Li X. A facile gemini surfactant-improved dispersion of carbon nanotubes in polystyrene // Polymer. — 2009. — Vol. 50, Iss. 24. — P. 5787–5793.
55. Amenta V., Aschberger K. Carbon nanotubes: potential medical applications and safety concerns // Wiley Interdisciplinary Reviews: Nanomedicine and Nanobiotechnology. — 2015. — Vol. 7, Iss. 3. — P. 371–386.
56. Moulton S. E., Minett A. I., Murphy R., McCarthly D., Murphy R., Blau W., Ryan K. Biomolecules as selective dispersants for carbon nanotubes // Carbon. — 2005. — Vol. 43, Iss. 9. — P. 1879–1884.
57. Rahman Md. M., Younes H., Subramanian N., Ghaferi A. Al. Optimizing the Dispersion

- Conditions of SWCNTs in Aqueous Solution of Surfactants and Organic Solvents // *Journal of Nanomaterials*. — Vol. 2014. — Article ID 102621(11).
58. Urbanski K., Platek B., Falat T., Felba J., Marcq F. Novel Method for CNTs Dispersion in Fluids. — Proceedings of 34-th International Microelectronics and Packaging IMAPSCPMT Poland Conference, Wrocław, 22–25 September 2010. — P. 22–25.
59. Alsharefa J. M. A., Tahaa M. R., Khan T. A. Physical dispersion of nanocarbons in composites — a review // *Technology Journal*. — 2017. — Vol. 79, Iss. 5. — P. 69–81.
60. Samukawa S., Hori M., Rauf S., Tachibana K., Bruggeman P., Kroesen G., Whitehead J. C., Murphy A. B., Gutsol A. F., Starikovskaia S. et al. The 2012 Plasma Roadmap // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2012. — Vol. 45, No. 25. — P. 253001 (37 p.).
61. Adamovich I., Baalrud S. D., Bogaerts A., Bruggeman P. J., Cappelli M., Colombo V., Czarnetzki U., Ebert U., Eden J. G., Favia P. et al. The 2017 Plasma Roadmap: Low temperature plasma science and technology // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2017, No. 45. — P. 323001 (46).
62. Ostrikov K., Xu S. Y. Plasma-aided nanofabrication. — Wiley-VCH, Germany, 2007. — 315 p.
63. Sankaran M. (ed.) Plasma Processing of Nanomaterials. — CRC Press Taylor & Francis Group, 2012. — 432 p.
64. Mieno T. (ed.) Plasma Science and Technology: Progress in Physical States and Chemical Reactions. — InTech, 2016. — 535 p.
65. Kumar K. A., Arvind A. Plasma Processing of Nanomaterials for Functional Applications — A Review // *Nanoscience and Nanotechnology Letters*. — 2012. — Vol. 4, No. 3. — P. 228–250.
66. Ostrikov K., Neyts E. C., Meyyappan M. Plasma Nanoscience: from Nano-Solids in Plasmas to Nano-Plasmas in Solids // *Advances in Physics*. — 2013. — Vol. 62, No. 02. — P. 113–124.
67. Trulli M. G., Sardella E., Palumbo F., Palazzo G., Giannossa L. C., Mangone M., Comparelli R., Musso S., Favia P. Towards highly stable aqueous dispersions of multi-walled carbon nanotubes: the effect of oxygen plasma functionalization // *Journal of Colloid and Interface Science*. — 2017. — Vol. 491. — P. 255–264.
68. Chen C., Ogino A., Wang X., Nagatsu M. Plasma treatment of multiwall carbon nanotubes for dispersion improvement in water // *Applied Physics Letters*. — 2010. — Vol. 96, Iss. 13. — P. 131504 (3).
69. Pourfayaz F., Mortazavi Y., Khodadadi A., Jafari S. H., Boroun S., Naseh M. V. A comparison of effects of plasma and acid functionalizations on structure and electrical property of multi-wall carbon nanotubes // *Applied Surface Science*. — 2014. — Vol. 295. — P. 66–70.
70. Nair L. G., Mahapatra A. S., Gomathi N., Joseph K., Neogi S. C. P., Nair C. P. R. Radio frequency plasma mediated dry functionalization of multiwall carbon nanotube // *Applied Surface Science*. — 2015. — Vol. 340. — P. 64–71.
71. Wang W-H., Huang B-C., Ye D-Q. Oxidative treatment of multi-wall carbon nanotubes with oxygen dielectric barrier discharge plasma // *Surface and Coatings Technology*. — 2011. — Vol. 205, Iss. 21–22. — P. 4896–4901.
72. Chen C., Liang B., Ogino A. Oxygen Functionalization of Multiwall Carbon Nanotubes by Microwave-Excited Surface-Wave Plasma Treatment // *Journal of Physical Chemistry C*. — 2009. — Vol. 113. — P. 7659–7665.
73. Chen C., Ogino A., Wang X., Nagatsu M. Oxygen functionalization of multiwall carbon nanotubes by Ar/H₂O plasma treatment // *Diamond and Related Materials*. — 2011. — Vol. 20, Iss. 2. — P. 153–156.
74. Mishra P., Islam H. S. S. Surface modification of MWCNTs by O₂ plasma treatment and its exposure time dependent analysis by SEM, TEM and vibrational spectroscopy // *Superlattices and Microstructures*. — 2013. — Vol. 64. — P. 399–407.
75. Xu T., Yang J., Liu J., Fu Q. Surface modification of multi-walled carbon nanotubes by O₂ plasma // *Applied Surface Science*. — 2007. — Vol. 253, Iss. 22. — P. 8945–8951.
76. Hussain S., Amade R., Jover E., Bertran E. Functionalization of carbon nanotubes by water plasma // *Nanotechnology*. — 2012. — Vol. 23, No. 38. — P. 385604(8).
77. Felten A., Bittencourt C., Pireaux J. J. G.,

- Lier V., Charlier J. C. Radio-frequency plasma functionalization of carbon nanotubes surface O_2 , NH_3 , and CF_4 treatments // *Journal of Applied Physics*. — 2005. — Vol. 98, Iss. 7. — P. 074308.
78. Zschoerpera N. P., Katzenmaier V., Vohrer U., Haupt M., Oehr C., Hirth T. Analytical investigation of the composition of plasma-induced functional groups on carbon nanotube sheets // *Carbon*. — 2009. — Vol. 47, Iss. 9. — P. 2174–2185.
79. Zhao B., Zhang L., Wang X. Surface functionalization of vertically-aligned carbon nanotube forests by radio-frequency Ar/ O_2 plasma // *Carbon*. — 2012. — Vol. 50, Iss. 8. — P. 2710–2716.
80. Vasilev K., Ramiasa M. R. Plasma Nano-engineering and Nanofabrication // *Nanomaterials*. — 2016, Vol. 6, Iss. 7. — 122 p.
81. Brandenburg R. Dielectric barrier discharges: progress on plasma sources and on the understanding of regimes and single filaments // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2017. — Vol. 26, Iss. 5. — P. 053001(29).
82. Naseh M. V., Khodadadi A. A., Mortazavi Y., Sahraei O. A., Pourfayaz F., Sedghi S. M. Functionalization of Carbon Nanotubes Using Nitric Acid Oxidation and DBD Plasma // *International Journal of Chemical and Biological Engineering*. — 2009. — Vol. 2, Iss. 2. — P. 66–68.
83. Abdel-Fattah E., Ogawa D., Nakamura K. Oxygen functionalization of MWCNTs in RF-dielectric barrier discharge Ar/ O_2 plasma // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2017. — Vol. 50, No. 26. — P. 265301.
84. Azarenkov N. A., Dudin S. V., Zykov A. V., Farenik V. I., Yakovin S. D. Ion-plasma systems with combined electrical and magnetic fields for micro- and nanotechnologies // *Journal of Surface Physics and Engineering*. — 2017. — Vol. 2, No. 2–3. — P. 119–143 (in Ukrainian).
85. Kulkarni S. K. Synthesis of Nanomaterials — I (Physical Methods) — Ch. 3 in book: Kulkarni S. K. (ed.) *Nanotechnology: Principles and Practices*. — Springer, 2015. — 403 p.
86. Tseng W. S., Tseng C. Y., Kuo C. T. Effects of Gas Composition on Highly Efficient Surface Modification of Multi-Walled Carbon Nanotubes by Cation Treatment // *Nanoscale Research Letters*. — 2009. — Vol. 4. — P. 234–239.
87. Tseng W. S., Tseng C. Y., Kuo C. T. Functionalizing multi-walled carbon nanotubes using ECR plasma and a mild nitric acid treatment // *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 9, Iss. 12. — P. 6889–6895.
88. Iyer G. R. S., Papakonstantinou P., Abbas G., Maguire P. D. Dual Role of Purification and Functionalisation of Single Walled CNT by Electron Cyclotron Resonance (ECR) Nitrogen Plasma // *e-Journal of Surface Science and Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 7. — P. 337–340.
89. Kolacyak D., Ihde J., Merten C., Hartwig A., Lommatzsch U. Fast functionalization of multi-walled carbon nanotubes by an atmospheric pressure plasma jet // *Colloid Interface Science*. — 2011. — Vol. 359, Iss. 1. — P. 311–317.
90. Bruggeman P. J., Kushner M. J., Locke B. R., Gardeniers J. G. E., Graham W. G., Graves D. B., Hofman-Caris R. C., Maric D., Reid J. P., E Ceriani E. et al. Plasma-liquid interactions: a review and roadmap // *Plasma Sources Science and Technology*. — 2016. — Vol. 25. — P. 053002 (59).
91. Hahn A., Barcikowski S., Chichkov B. N. Influences on Nanoparticle Production during Pulsed Laser Ablation // *Journal of Laser Micro/Nanoengineering*. — 2008. — Vol. 3, No. 2. — P. 73–77.
92. Barberio M., Antici P. Laser-Plasma Driven Synthesis of Carbon-Based Nanomaterials // *Scientific Reports*. — 2017. — Iss. 7. — P. 12009 (7).
93. Chen Q., Li J., Li Y. A review of plasma-liquid interactions for nanomaterial synthesis // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — Vol. 48, No. 42. — P. 424005 (26).
94. Shirafuji T., Noguchi Y., Yamamoto T. Functionalization of Multiwalled Carbon Nanotubes by Solution Plasma Processing in Ammonia Aqueous Solution and Preparation of Composite Material with Polyamide 6 // *Japanese Journal of Applied Physics*. — 2013. — Vol. 52, No. 12R. — P. 125101.
95. Lin L., Wang Q. Microplasma: A New Generation of Technology for Functional Nanomaterial Synthesis // *Plasma Chemistry and Plasma Processing*. — 2015. — Vol. 35, Iss. 6. — P. 925–962.

96. Imasaka K., Suehiro J., Kanatake Y., Kato Y., Hara M. Preparation of water-soluble carbon nanotubes using a pulsed streamer discharge in water // *Nanotechnology*. — 2006. — Vol. 17. — No. 14. — P. 3421(5).
97. Imasaka K., Kato Y., Suehiro J. Enhancement of microplasma-based water-solubilization of single-walled carbon nanotubes using gas bubbling in water // *Nanotechnology*. — 2007. — Vol. 18, No. 33. — P. 335602 (7).
98. Guo J., Li Y., Wu S., Li W. The effects of γ -irradiation dose on chemical modification of multi-walled carbon nanotubes // *Nanotechnology*. — 2005. — Vol. 16, No. 10. — P. 2385–2388.
99. Xu Z., Min C., Chen L., Liu L., Chen G., Ning Wu N. Modification of surface functionality and interlayer spacing of multi-walled carbon nanotubes using γ -rays // *Journal of Applied Physics*. — 2011. — Vol. 109. — P. 054303(7).
100. Jovanovic S. P., Markovic Z. M., Kleut D. N. A novel method for the functionalization of γ -irradiated single wall carbon nanotubes with DNA // *Nanotechnology*. — 2009. — Vol. 20, No. 44. — P. 445602 (7).
101. Safibonab B., Reyhani A., Golikand A. N., Mortazavi S. Z., Mirershadi S., Ghoranneviss M. Improving the surface properties of multi-walled carbon nanotubes after irradiation with gamma rays // *Applied Surface Science*. — 2011. — Vol. 258, Iss. 2. — P. 766–773.
102. Xu Z., Chen L., Zhou B., Li Y., Li B., Niu J., Shan M., Guo Q., Wang Z., Qian X. Nanostructure and property transformations of carbon systems under γ -ray irradiation: a review // *RSC Advances*. — 2013. — Vol. 3., Iss. 27. — P. 10579–10597.
103. Li J., Tang T., Zhang X., Li S., Li M. Dissolution, characterization and photofunctionalization of carbon nanotubes // *Materials Letters*. — 2007. — Vol. 61, Iss. 22. — P. 4351–4353.
104. Lebrón-Colón M., Meador M. A., Lukco D., Solá F., Santos-Pérez J., McCorkle L. S. Surface oxidation study of single wall carbon nanotubes // *Nanotechnology*. — 2011. — Vol. 22, No. 45. — P. 455707.
105. Krysak M., Parekh B., Debies T. Gas-phase surface functionalization of multi-walled carbon nanotubes with vacuum UV photo-oxidation // *Journal of Adhesion Science and Technology*. — 2007. — Vol. 21, Iss. 10. — P. 999–1007.
106. Kroto H. W., Heath J. R., O'Brien S. C., Curl R. F. R. E. Smalley R. E. C60: Buckminsterfullerene // *Nature*. — 1985. — Vol. 318, No. 6042. — P. 162–164.
107. Chuang C. -H., Sow C. -H., Lin M-T. Spectro-Microscopic Study of Laser-Modified Carbon Nanotubes — Ch. 11 (P. 247–266) in book: Marulanda J. M. (ed.) *Electronic Properties of Carbon Nanotubes* — InTech, 2011. — 680 p.
108. Aumanen J., Johansson A., Herranen O., Myllyperkiö P., Pettersson M. Local photo-oxidation of individual single walled carbon nanotubes probed by femtosecond four wave mixing imaging // *Physical Chemistry Chemical Physics*. — 2015. — Vol. 17, Iss. 1. — P. 209–216.

НАЙКРАЩІ ВЧИТЕЛІ ЄВРОПИ ЗУСТРІЛИСЯ НА ОСВІТНЬОМУ ФЕСТИВАЛІ В УГОРЩИНІ

Н. О. Казачкова*^{1, 2}

¹Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України,
Харків, Україна,

²Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
Харків, Україна

Надійшла до редакції 27.09.2017

Наведена інформація стосовно міжнародного фестивалю «Наука на сцені». Фестиваль сприяє розповсюдженню новітніх педагогічних ідей викладання природничих та фізико-математичних дисциплін у початковій і середній школах. Висвітлено участь у фестивалі делегації вчителів-новаторів з України.

Ключові слова: викладання природничих наук, викладання фізико-математичних наук, новітні педагогічні ідеї, освітній фестиваль.

ЛУЧШИЕ УЧИТЕЛЯ ЕВРОПЫ ВСТРЕТИЛИСЬ НА ОБРАЗОВАТЕЛЬНОМ ФЕСТИВАЛЕ В ВЕНГРИИ

Н. А. Казачкова

Приведена информация относительно международного фестиваля «Наука на сцене». Фестиваль способствует распространению новейших педагогических идей преподавания естественных и физико-математических дисциплин в начальной и средней школах. Освещено участие в фестивале делегации учителей-новаторов из Украины.

Ключевые слова: преподавание естественных наук, преподавания физико-математических наук, новейшие педагогические идеи, образовательный фестиваль.

THE BEST TEACHERS OF EUROPE MET IN THE EDUCATIONAL FESTIVAL IN HUNGARY

N. O. Kazachkova

Information on the international festival «Science on the Stage» is given. The festival promotes the dissemination of the latest pedagogical ideas for teaching natural and physical and mathematical disciplines in primary and secondary schools. The participation in the festival of the delegation of teachers-innovators from Ukraine is highlighted.

Keywords: teaching of natural sciences, teaching of physical and mathematical sciences, the latest pedagogical ideas, educational festival.

* Н. О. Казачкова, кандидат педагогічних наук, старший науковий співробітник Наукового фізико-технологічного центру МОН та НАН України, завідувачка спільної наукової лабораторії інтерактивних методів навчання (ХНУ імені В. Н. Каразіна та НФТЦ МОН і НАН України).

«Винайдемо майбутнє для природничих наук» — це гасло 10-го міжнародного фестивалю «Наука на сцені». Один з найбільших європейських наукових заходів для вчителів проходив з 29 червня по 2 липня, 2017 року у Центрі «Колізей» у місті Дебрецен, Угорщина. Близько 350 вчителів з тридцяти країн, а також з України зібралися разом для того, щоб обмінятися інноваційними навчальними технологіями на ярмарку ідей, постер-сесія та презентаціями на сцені. Цим фестивалем організація «Наука на сцені Європа» підтримує професійний розвиток вчителів.

Загальна мета — заохочувати більше учнів та студентів до природничих наук, інженерної справи та інформаційних технологій (програмування), шляхом підвищення якості вивчення предметів природничонаукового напрямку.

Українська команда нараховувала 12 фахівців з міст: Київ, Харків, Суми, Яготин, Маріуполь. Учасників було обрано шляхом всеукраїнського конкурсу, який проходив у листопаді 2016 року у місті Харків. Вибір проектів проводився міжнародним журі, організаторами фестивалю були: Харківський Національний Університет ім. В. Н. Каразіна



та Громадська Організація Освітній Центр Розвитку обдарованості юнацтва. Вчителі мали можливість вразити своїми унікальними ідеями з навчання міжнародне журі, яке складалося з фахівців із Великобританії, Сербії та Угорщини, а також провідних викладачів з ХНУ ім. В. Н. Каразіна та Харківського педагогічного університету ім. Г. С. Сковороди. Серед 26 проєктів обрано 10, які презентувалися в Угорщині. Автори цих проєктів мали змогу поділитися своїми поглядами на навчання із колегами зі всього світу, а також побачити та надихнутися новими ідеями інших вчителів і науковців.



Основне гасло фестивалю: найкращі інновації від вчителів вчителям.

Спільноту «Наука на сцені» було започатковано за підтримки Європейського Союзу. З 2007 року ініціатива підтримана найбільш прогресивними вчителями природничих напрямків з усієї Європи. Ця неприбуткова організація є найбільшою мережею, що об'єднує понад 100 000 педагогів. Організація підтримує покращення викладання science, technology, engineering and mathematics (STEM) дисциплін, шляхом

поєднання вчителів з виключними та унікальними прикладними ідеями для навчання в усіх країнах Європи. Вчителі з 30 країн збираються разом кожні два роки для того, щоб ділитися ідеями на фестивалі «Наука на сцені», який вже проводився у Берліні, Копенгагені, Франкфурті на Одері, Любіце та Лондоні.

Ось перелік видатних вчителів-новаторів України, які гідно представили нашу країну на Фестивалі: Юлія Батура (хімія) та Віта Чмеленко (біологія) — місто Суми, Ігор Плюто (фізика) — Київ, Тетяна Кравець (фізика), Олександр Панов (фізика), Фаїна Божинова (фізика), Уляна Немченко (фізика), Галина Годована (математика) та Марина Корнієнко (інформатика) — представляли Харків, Наталя Бойко (біологія) з Яготину, Алла та Тетяна Зіганжинови (початкові класи) — Маріуполь. Керівником делегації була кандидат педагогічних наук Наталія Казачкова, яку було призначено головою національного відбіркового комітету «Наука на сцені» в Україні.

Наведемо враження щодо фестивалю вустами його учасників. Юлія Батура та Віта Чмеленко з проєктом «Життя у стилі ЕКО», м. Суми: «Як учасники фестивалю маємо сказати, що «Наука на сцені» — це креатив, позитив та натхнення без обмежень! Це концентрат позитивної енергії, яка спонукає вас до активних дій та подальших досягнень. А головне, фестиваль відкрив перед нами грандіозні можливості: побачити безліч майстер-класів від педагогів, поспілкуватися з європейськими колегами. Для нас головною подією фестивалю і водночас випробуванням стала участь у одній з лінійок коротких майстер-класів (high light session), під час якої ми мали честь презентувати свій проєкт «Life in the ECO style!» зі сцени. Це був дуже хвилюючий та відповідальний момент. В Україну ми повернулися вже зовсім іншими — з новими ідеями та творчими планами.»

Тетяна Кравець (вчитель фізики приватної гімназії «ОЧАГ», Харків): «Фестиваль є цілком феноменальною подією. Він пройшов на найвищому рівні — це свято інтелекту, допитливої думки і уяви! Це фестиваль, який, без сумніву, зробили



вчителі для вчителів. Свої ідеї на фестивалі презентували лише вчителі. Фестиваль став якісно новим етапом мого життя. Багато повсякденних речей відкрилися з якісно нового боку — з'явилися нові ідеї, додався сил і бажання працювати далі. Ключова ідея фестивалю в тому, що всі вчителі мають працювати прозоро один для одного і розуміти, навіщо вони один одному потрібні — творчість триває!».

А щодо майбутніх перспектив? Наступну європейську конференцію «Наука на сцені» буде проведено у Португалії. Попереду рік підготовки до всеукраїнського відбіркового етапу, який відбудеться у жовтні 2018 року у Харкові, ми чекаємо на нові проекти, талановитих вчителів, безліч інновацій та ідей. Щиро запрошуємо всіх бажуючих приєднатися до міжнародної спільноти «Наука на сцені». Для участі необхідно представити інноваційний проект зі STEM дисциплін англійською мовою у національний відбіркового комітет України, який розташований у ХНУ ім. В. Н. Каразіна, контактна особа — Казачкова Н. О.

ЛІТЕРАТУРА

1. Kazachkova N., Kurnosov V., Kurnosova J., Yurko V., Nyemchenko U. Non-Classical Lab Environment at SPTC Laboratory // GIREP 2016 Seminar, August 30 — September 3, 2016, Krakow, Poland, The Book of Abstract.
2. Kazachkova N. O. Methods of using self-made devices and physics toys at the lessons and beyond // GIREP-ICPE-MPTL 2014 International Conference, Teaching and Learning Physics (7–12 July, 2014), Palermo, Italy : Book of Abstract (2 pp).
3. Kazachkova N., Kazachkova D. Three stages of the students research skills development at sptc laboratory // TPI conference proceedings, June, 2015, Budapest (6 pp).

4. Казачкова Н. О. Інноваційні технології узагальнюючих уроків, як засоби активізації пізнавальної діяльності учнів з фізики у 7–8 класах основної школи // *Наук. часопис Нац. пед. ун-ту ім. М. П. Драгоманова. Сер. 5, Педагогічні науки: реалії та перспективи.* — 2010. — Вип. 23. — С. 88–92.
5. Datsenko I., Kazachkova N. Entertaining Optical Demonstrations and Paradoxes of Human's Eyes // 17-th International Conference of Young Scientists, (12–17 April, 2010) : [Book of Abstract]. — Bali, 2010. — 38 p.
6. Kazachkova N., Kasperskiy A., Polikhun N. The Developing Motivation In Physics by Means of Science Presentation of New Format Paradox Show // GIREP-ICPE-MPTL 2010 International Conference, Teaching and Learning Physics Today: Challenges? Benefits? (22–27 August, 2010), Reims, France : [Book of Abstract]. — Reims, 2010. — P. 291–292.
7. Касперський А. В., Казачкова Н. О. Системний підхід до формування пізнавального інтересу учнів 7–8 класів на уроках фізики та в позаурочний час // *Зб. наук. пр. Бердян. держ. пед. ун-ту. Сер. Педагогічні науки.* — Бердянськ : БДПУ, 2009. — № 3. — С. 40–46.

REFERENCES

1. Kazachkova N., Kurnosov V., Kurnosova J., Yurko V., Nyemchenko U. Non-Classical Lab Environment at SPTC Laboratory // GIREP 2016 Seminar, August 30 — September 3, 2016, Krakow, Poland, The Book of Abstract.
2. Kazachkova N. O. Methods of using self-made devices and physics toys at the lessons and beyond // GIREP-ICPE-MPTL 2014 International Conference, Teaching and Learning Physics (7–12 July, 2014), Palermo, Italy : Book of Abstract (2 pp).
3. Kazachkova N., Kazachkova D. Three stages of the students research skills development at sptc laboratory // TPI conference proceedings, June, 2015, Budapest (6 pp).
4. Kazachkova N. O. Innovacijni tehnologii uzagalnyuyuchih urokiv, yak zasobi aktivizacii piznavalnoï diyalnosti uchniv z fiziki u 7–8 klasah osnovnoï shkoli // *Nauk. chasopis Nac. ped. un-tu im. M. P. Dragomanova. Ser. 5, Pedagogichni nauki: realii taperspektivi.* — 2010. — Vip. 23. — P. 88–92.
5. Datsenko I., Kazachkova N. Entertaining

- Optical Demonstrations and Paradoxes of Human's Eyes // 17-th International Conference of Young Scientists, (12–17 April, 2010) : [Book of Abstract]. — Bali, 2010. — 38 p.
6. Kazachkova N., Kasperskiy A., Polikhun N. The Developing Motivation In Physics by Means of Science Presentation of New Format Paradox Show // GIREP-ICPE-MPTL 2010 International Conference, Teaching and Learning Physics Today: Challenges? Benefits? (22-27 August, 2010), Reims, France : [Book of Abstract]. — Reims, 2010. — P. 291–292.
7. Kasperskiy A. V., Kazachkova N. O. Sistemnij pidhid do formuvannya piznavalnogo interesu uchniv 7–8 klasiv na urokah fiziki ta v pozaurochnij chas // Zb. nauk. pr. Berdyan. derzh. ped. un-tu. Ser. Pedagogichni nauki. — Berdyansk : BDPU, 2009. — No. 3. — P. 40–46.

ПЕРВЫЕ

М. В. Сосипатров¹

В статье «**Rotating plasma**», опубликованной в Журнале физики и инженерии поверхности, 2016, том 1, № 1, подробно описана встреча осенью 1965 года академика К. Д. Синельникова и инженера-конструктора физико-технического факультета Харьковского государственного университета Алима Михайловича Рожкова, определившая развитие перспективного научного направления на кафедре физики плазмы. Для создания новой лаборатории деканом факультета Г. А. Милютиним в распоряжение А. М. Рожкова были направлены три студента 5-го курса, среди которых выделялся Виктор Бителёв, отмеченный Алимом Михайловичем на лабораторных работах: способен в науках, быстро соображает, в меру инициативен, рукастый радиолобитель.

Виктору и был поручен завершающий монтаж, физический пуск, методические измерения на установке «Магнетрон Габора» для создания плазмы в скрещенных электрическом и магнитном полях. Устройство подробно описано ниже.

В. Бителёв, таким образом, стал первым сотрудником на кафедре, который рядом с А. М. Рожковым регулярно и последовательно осваивал технику создания «вращающейся» плазмы.

Дипломную работу Виктор под руководством А. М. Рожкова защитил в декабре 1967 года.

На предложение остаться и продолжить работу на кафедре он ответил вынужденным отказом — семейные обстоятельства обязывали возвращаться в родной Торжок Подмосковья: прибавление в семье, жильё от будущего работодателя, предприятия союзного МЭП.

В. И. Фареник к работам по упомянутой тематике был привлечен в начале 1968 года.

В. И. Фареник вспоминает: «Работать будешь здесь, на линзе Габора, Алим Михайлович завёл меня в «секретную» комнату с установкой. На вопрос о наработках диплома В. Бителёва ответ был краток, Разберётесь сами! «Сами» — это я, В. Фареник и дипломники того года Вячеслав Власов и Михаил Пикуль.

После замечания А. М. обратить внимание в килогерцовом частотном спектре вращающейся плазмы на колебания, по характеристикам похожим на циклотронную частоту ионов и ранее отмеченных, но не изучавшихся на этой установке, вопрос о наработках Виктора отпал. Группа авторитетов из УФТИ — Владимир Тарасович Толок, Виктор Афанасиевич Супруненко и Константин Николаевич Степанов ТРЕБОВАЛИ от нас с А. М. результатов по ионно-циклотронным колебаниям в нашей плазме. Нагрев ионной компоненты на собственных частотах ионов был центральным у термоядерщиков. В бортовом журнале установки, планшетах с графиками, оставшихся после Виктора, упоминался частотный диапазон в несколько десятков килогерц.»

Ранее перипетии развития исследований резонансной циклотронной неустойчивости во вращающейся плазме, на долгие годы ставшими основной научной тематикой лаборатории А. М. Рожкова, изложены подробно, приведём только для удобства читателей список первых публикаций тех лет.

Уже при подготовке материала к 80-летию со Дня рождения профессора А. М. Рожкова, нам подумалось, что славная анфилада публикаций из почти тысячи наименований экспериментальной школы физики плазмы Алима Михайловича, его учеников и соратников первого и второго поколений должна была бы иметь знаковое, заметное начало. А ответ мы искали, исходя из простого постулата: не могли способнейший студент физтеха Виктор Бителёв и талантливый физик-экспериментатор Алим Рожков сделать проходной, рядовой ДИПЛОМНЫЙ ПРОЕКТ! Даже в начале разработки новой тематики, даже среди поисков рабочих экспериментальных устройств для создания плазмы в скрещенных полях!

Искать дипломную работу!

¹Заместитель Генерального директора, главный инженер ННЦ «ХФТИ», выпускник ФТФ 1972 г., один из ведущих сотрудников лаборатории профессора А. М. Рожкова в 70–90-х гг., в 1992–1995 гг. — заместитель директора НФТЦ МОН и НАН Украины.

Более года заняли поиски в архивах, кипах многолетней давности бумаг. И, как не редко бывает, искомым объект оказался почти под рукой почетного пенсионера, бывшего главного инженера крупного предприятия электронной промышленности Виктора Борисовича Бителёва. Среди инфарктов и прочих спутников нелёгкого трудового пути, в домашней кладовой был найден дипломный труд пятидесятилетнего возраста.

Младший Бителев проявил чудеса фотоискусства и владения эфиром интернета, а редакционная группа «физики и инженерии поверхности» привела к журнальным стандартам присланный материал, который мы имеем возможность представить ниже.

Приводим для идентификации материала ксероксную фотокопию титульной страницы дипломной работы В. Бителёва.

Далее следует точная копия текста этой работы, без правок стиля или «осовременивания».

Рисунки сделаны на основе соответствующих фотографий, осциллограммы скопированы с оригинального фотоматериала.

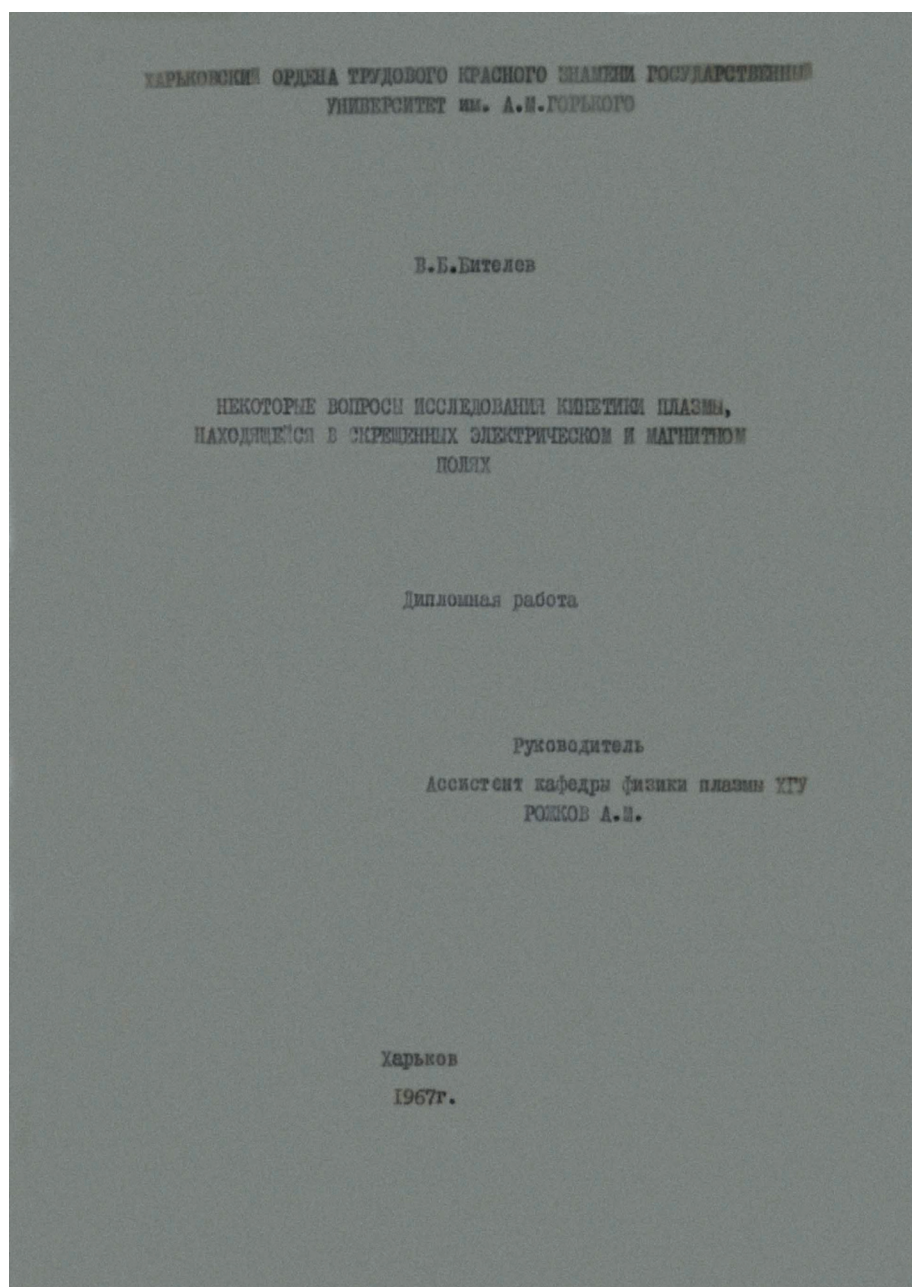
Редакция позволила себе вынести тему дипломной работы в название всего материала и составить авторский коллектив истинных исполнителей первой работы в области вращающейся плазмы в Харьковском университете, положившей начало развитию одного из продуктивнейших научно-прикладных направлений на физико-техническом факультете ХНУ им. В. Н. Каразина.

Из перечня научных и учебно-методических работ Фареника Владимира Ивановича

№ п/п	Название	Характер работы	Выходные данные	Соавторы
1	2	3	4	5
1.	Резонансное возбуждение ионно-циклотронных колебаний во вращающейся плазме	печат.	«Письма в ЖЭТФ», 10, вып. 2, 71. 1969	Рожков А. М. Степанов К. Н. Супруненко В. А. Власов В. В.
2.	Резонансная циклотронная неустойчивость во вращающейся плазме	печат.	Ротапринт ФТИ АН СССР, ХФТИ 69-35, Харьков, 1969	Рожков А. М. Степанов К. Н.
3.	Резонансное возбуждение ионно-циклотронных колебаний в плазме, находящейся в скрещенных электрическом и магнитном полях	печат.	УФЖ, 14, вып. 2, 1856, 1969	Власов В. В. Рожков А. М. Степанов К. Н. Супруненко В. А.
4.	Cyclotron resonance instability in rotating plasma	печат.	Plasma Physics, 12, 519, 1970	Rozkov A. M. Stepanov K. N. Suprunenko V. A. Vlasov V. V.
5.	Исследование возбуждения ионно-циклотронных колебаний в плазме, находящейся в скрещенных электрическом и магнитном полях	печат.	Сб. «Физика плазмы и проблемы управляемого термоядерного синтеза», вып. 1. из-во «Наукова думка», Киев, 1971	Рожков А. М. Степанов К. Н. Супруненко В. А.
6.	Резонансная циклотронная неустойчивость во вращающейся плазме	печат.	Сб. «Физика плазмы и проблемы управляемого термоядерного синтеза» вып. 3, стр.193, из-во «Наукова думка», Киев, 1972	Рожков А. М. Степанов К. Н. Супруненко В. А.

**НЕКОТОРЫЕ ВОПРОСЫ ИССЛЕДОВАНИЙ КИНЕТИКИ ПЛАЗМЫ,
НАХОДЯЩЕЙСЯ В СКРЕЩЕННЫХ ЭЛЕКТРИЧЕСКОМ И МАГНИТНОМ ПОЛЯХ**

В. Б. Бителев, А. М. Рожков



ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в экспериментах, связанных с управляемым термоядерным синтезом, большое внимание уделяется изучению физики процессов в плазме, находящейся в комбинированных электрическом и магнитном полях.

В связи с этим особую актуальность приобретают эксперименты по изучению коллективных взаимодействий в ограниченной плазме.

Актуальность и научный интерес к исследованиям коллективных процессов продиктован следующим: во-первых, имеющиеся экспериментальные данные показывают, что ряд микронеустойчивостей, развивающихся в плазме, появляется в результате взаимодействия пучков заряженных частиц с плазмой. Поэтому дальнейшее изучение физики процессов, обуславливающих как появление таких неустойчивостей, так и их срыв, дают возможность дополнительного уточнения общей теории устойчивости ограниченной плазмы, находящейся в различных замкнутых электромагнитных ловушках.

Во-вторых, нелинейные взаимодействия в безстолкновительной плазме приводят к значительному увеличению энергии частиц плазмы. В связи с этим большой интерес представляет изучение физики таких взаимодействий с целью использования этого механизма для нагрева плазмы.

Изучение указанных явлений представляет значительный научный интерес в связи с разработкой новых методов высокочастотного нагрева и ускорения частиц.

Особый интерес представляет использование результатов исследования коллективных взаимодействий применительно к изучению физических процессов, протекающих в сверхвысокочастотных приборах со скрещенными E и H полями (в частности к исследованию магнетрона). Это важно с точки зрения теории СВЧ по следующим причинам. Первое, существующие в настоящее время одно- и двухпоточные теории магнетрона, в основу которых положены работы Лэнгмюра, Бриллюэна, Хелла, Гринберга, Харви и др., не дают строго ответа, почему в реальном магнетроне не выполняется условие Хелла, по которому выражение

$$1/2mr^2 + 1/2m(\Theta)^2 + e\varphi$$

равно нулю, при $\varphi_0 = eB/8m \cdot r_0^2 (r_a/r_0 - r_0/r_a)$, где r_a и r_0 — радиусы анода и катода соответственно, φ — потенциал анода, B — напряженность магнитного поля.

Однако в экспериментах это не подтверждается, и работа Хартри показала, что ни скорость эмиссии, ни краевые эффекты, ни перенос магнитных силовых линий, ни пространственный заряд, ни эксцентриситет катода не могут служить причиной невыполнения условий Хелла. Отсюда становится понятным интерес к исследованию этого явления с точки зрения взаимодействия пучков в плазме. Второе, существующие теории дают расчет порога генерации колебаний магнетрона, который вообще не подтверждается экспериментально, и поэтому необходимо новое рассмотрение экспериментальных характеристик предгенерационного режима магнетрона с целью уточнения модели, принятой для теоретических расчетов.

ОПИСАНИЕ УСТАНОВКИ

Блок-схема установки, которая использовалась для проведения измерений, представлена на рис. 1. В камере 1 расположен гладкий цилиндрический анод 3 диаметром 45 мм и длиной 70 мм. На расстоянии 17 мм от анода установлен петлеобразный катод 2, представляющий собой вольфрамовую петлю

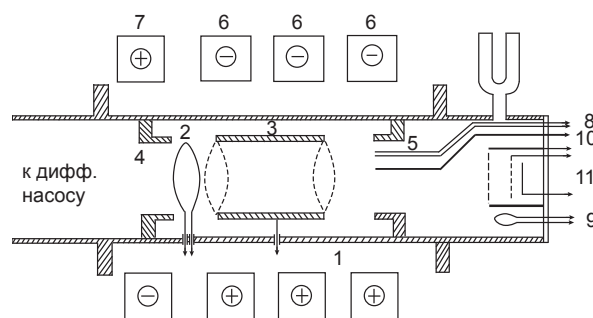


Рис. 1. Блок-схема установки:

1. камера,
2. катод,
3. диод,
- 4, 5 охранные кольца,
6. катушки основного магнитного поля,
7. катушка вспомогательного магнитного поля,
8. двойной зонд Лэнгмюра,
9. петлевой зонд,
10. штыревой зонд,
11. многосеточный зонд

26 мм. Охранные кольца в области катода — 4 и в области виртуального катода — 5 служат для создания лучшей однородности и симметрии электрического поля.

Магнитное поле в установке создавалось четырьмя катушками. Основное магнитное поле создавалось тремя катушками 6 с общим количеством витков — 5740. Ток в катушке вспомогательного поля протекает в направлении, противоположном току в основных катушках.

Подобное направление токов в катушках, а, следовательно, встречное направление магнитных полей, а так же соответственное расположение катушек магнитной системы, давало возможность расположить катод системы в плоскости, где магнитное поле равнялось нулю.

В эксперименте плазма создавалась следующим образом: электроны, ускоренные на промежутке анод-катод, из области, где $H = H_{\text{мин}}$, попадали в область нарастающего продольного магнитного поля. Здесь электрическое поле создает действующую на электрон силу, не зависящую от его скорости. Наоборот, магнитное поле создает силу, которая пропорциональна как скорости электрона, так и величине поля, искривляющего движение электрона. С помощью магнитного поля, достаточно большой напряженности, всегда можно отклонить траекторию электронов так, чтобы они не попали на анод. В этом случае электроны, вместо движения в направлении силовых линий электрического поля, движутся со скоростью в направлении, перпендикулярном, как электрическому, так и магнитному полям. Из-за наличия петлеобразного катода, вынесенного за пределы анода, движение электронов сопровождается их перемещением из области катода в область виртуального катода. Электроны при своем движении ионизуют молекулы остаточного газа. Облако пространственного заряда электронов, в принципе, представляют собой потенциальную яму для этих положительно заряженных частиц. И это облако можно использовать как ловушку для ионов с целью дальнейшего нагрева последних.

Соответственным подбором магнитных полей можно было изменять расположение плоскости, где магнитное поле равняется нулю, относительно катода. Этим достигались различные условия инжекции пучка электронов в продольное магнитное поле.

Для измерения излучения использовались петлевой — 9 и штыревой — 10 зонды. При исследовании формы, частоты и амплитуды колебаний вдоль продольной оси системы использовался подвижный штыревой зонд. При исследовании ухода электронов и их энергетических спектров использовался многосеточный зонд — 11. Измерение плотности велось двойным зондом 8. Сигналы с зондов подавались на осциллографы.

Система откачивалась диффузионным насосом до давления $2 \cdot 10^{-6} - 1 \cdot 10^{-5}$ мм рт. ст.

МЕТОДИЧЕСКИЕ ИЗМЕРЕНИЯ

Измерение магнитного поля

Измерение продольного магнитного поля вдоль оси системы проводилось методом баллистического гальванометра отдельно для основных и вспомогательных полей. Соответствующее распределение продольного магнитного поля для основного поля представлено на рис. 2а, а для вспомогательного поля на рис. 2б. Эти распределения снимались при токе через катушки равным 1 амперу. По этим данным можно рассчитать конфигурацию магнитного поля для любых значений токов в катушках.

Одно из таких распределений суперпозиции полей, при токе 1 ампер, дано на рис. 3. Если рассматривать центральную часть системы, то имеется область, где магнитное поле равно нулю. В обе стороны от этой точки мы имеем случай нарастания магнитного поля (по направлению полей противоположное).

Таким образом, катод, расположенный в этой области, в зависимости от выбранной величины магнитных полей, может находиться в различных по величине и направлению магнитных полях. Этим самым достигаются различные условия инжекции электронного пучка.

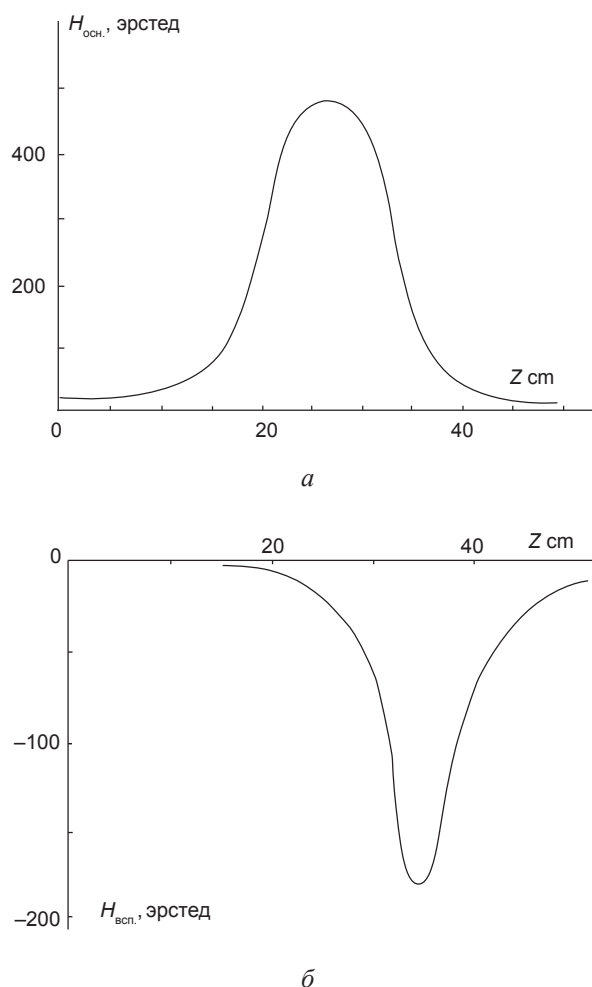


Рис. 2. *a* — распределение основного магнитного поля вдоль оси системы при токе $J = 1$ А; *б* — распределение вспомогательного магнитного поля вдоль оси системы при токе $J = 1$ А

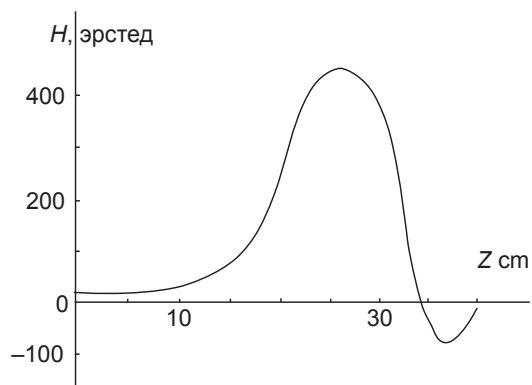


Рис. 3. Распределение магнитного поля вдоль оси системы при токе $J = 1$ А

Зависимость максимальных значений магнитного поля от тока даны на рис. 4а, а для основного поля на рис. 4б для вспомогательного.

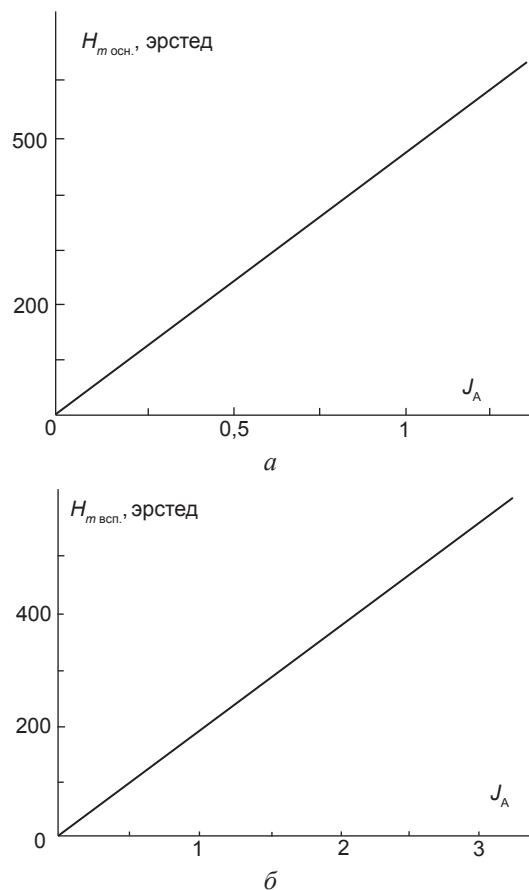


Рис. 4. График зависимости максимальной величины вспомогательного магнитного поля от тока в катушке

Измерение плотности электронов и электронной температуры

Одной из важных характеристик плазмы является ее плотность. Для измерения плотности использовался метод двойного зонда Ленгмюра. Результаты обработки зондовых характеристик даны на рис. 5. Из полученных

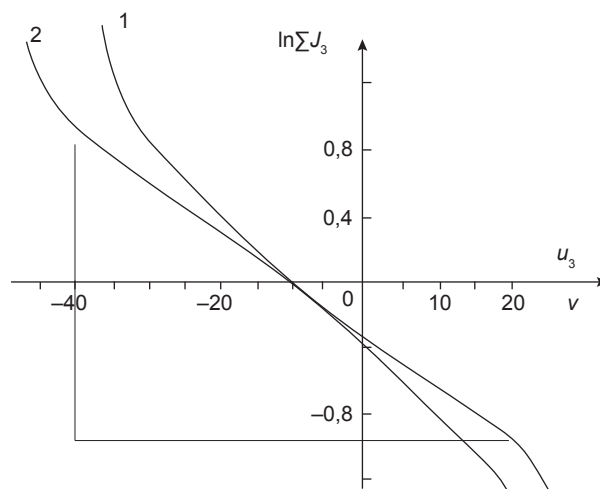


Рис. 5. Зондовые характеристики. Режимы:
 1. $U_A = 600$ В, $H_{всп.} = 237$ эрстед, $H_{осн.} = 195$ эрстед, $N_e = 2,3 \cdot 10^9$ частиц/см³, $T_e = 45$ eV;
 2. $U_A = 600$ В, $H_{всп.} = 237$ эрстед, $H_{осн.} = 219$ эрстед, $N_e = 1,76 \cdot 10^9$ частиц/см³, $T_e = 60$ eV

данных следует, что с изменением основного магнитного поля имеет место, как изменение электронной температуры, так и изменение плотности электронов. Так как эти два измерения проводились вблизи границы электронного облака в области виртуального катода, то можно видеть, что при возрастании магнитного поля происходит сжатие облака. Измерения показали, что температура электронов порядка нескольких десятков электрон-вольт, а плотность частиц порядка нескольких единиц, умноженных на 10^9см^{-3} . Эти измерения носят чисто оценочный характер, поскольку провести исследование распределения плотности внутри облака зондовым методом затруднительно, так как внесение зонда в облако приводит к искажениям в структуре его полей, что проявляется в виде изменения спектра генерируемых частот. Кроме того, в случае генерации, зонд начинает работать как штыревая антенна. Это делает зондовые измерения недостаточно точными.

Исследование токовых характеристик

Особенностями систем со скрещенными E и H полями является то, что анодный ток при некотором фиксированном анодном

напряжении, с увеличением напряженности магнитного поля и достижением им некоторой величины $H_{кр}$, резко падает до некоторой минимальной величины. Это объясняется тем, что траектория пучка электронов, попавшего в скрещенные E и H поля, искривляется. При достаточно больших величинах $H > H_{кр}$ происходит такое искривление траектории электронов, что последние не могут достигнуть анода и приходят во вращательное движение. В наших условиях в силу геометрии электрического поля, происходит, кроме закручивания еще и движение в продольном направлении. В результате этого электроны движутся по замкнутым траекториям, ионизируя молекулы остаточного газа.

Таким образом, режим, при котором анодный ток достигает минимального значения, является режимом, при котором происходит образование нескомпенсированной плазмы. Проверка кривых анодного тока позволяет найти те значения магнитного поля, при которых происходит процесс создания нескомпенсированной плазмы.

В нашей работе было рассмотрено сорок режимов. Результаты этих измерений представлены на рис. 6, 7. На всех графиках видно изменение величины анодного тока при

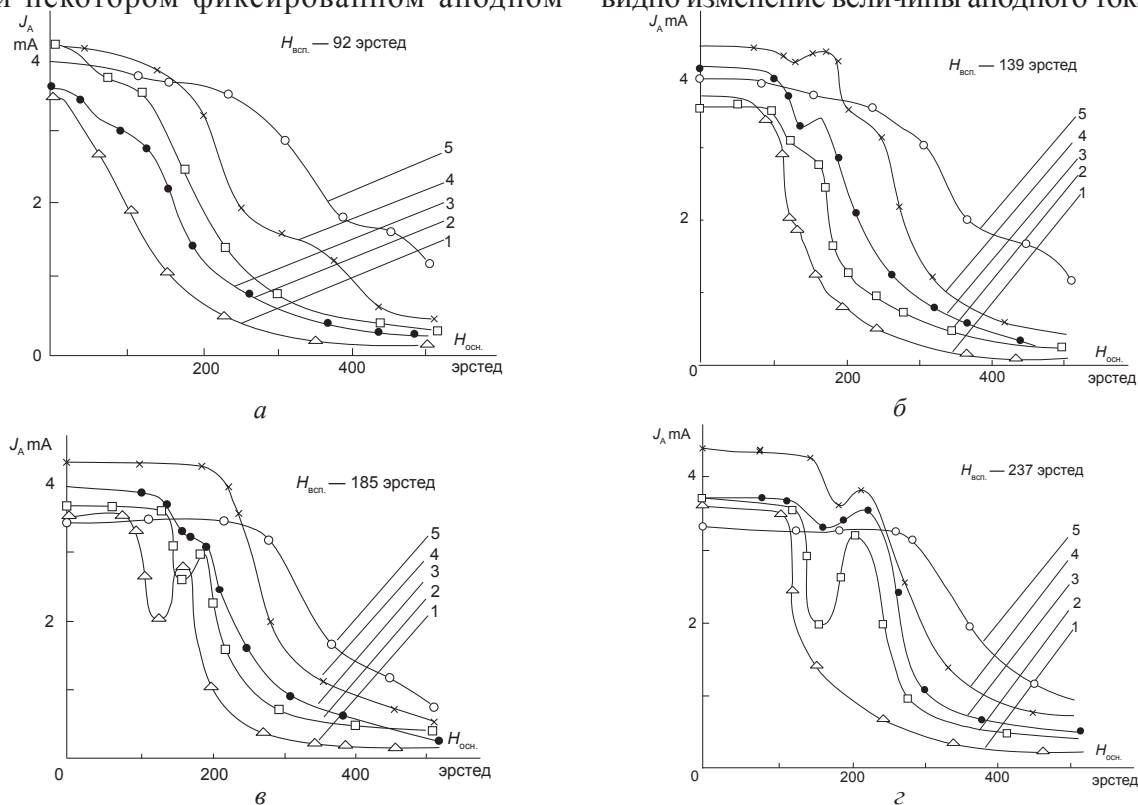


Рис. 6. Токовые характеристики. Режимы: 1. $U_A = 300 \text{ V}$; 2. $U_A = 400 \text{ V}$; 3. $U_A = 500 \text{ V}$; 4. $U_A = 600 \text{ V}$; 5. $U_A = 800 \text{ V}$

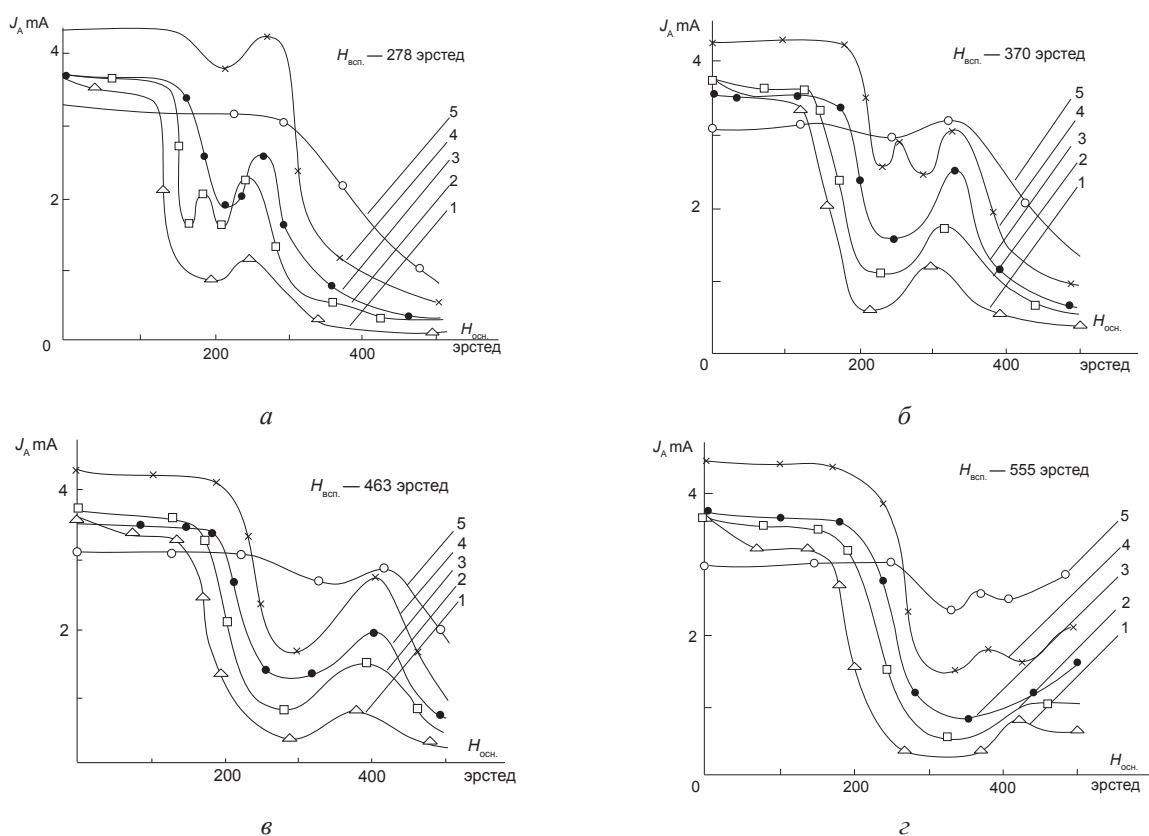


Рис. 7. Токвые характеристики. Режимы: 1. $U_A = 300$ V; 2. $U_A = 400$ V; 3. $U_A = 500$ V; 4. $U_A = 600$ V; 5. $U_A = 800$ V

достижении некоторой величины $H_{кр}$. Рассматривая кривые рис. 6, 7, можно отметить следующее: с ростом анодного напряжения, ток на анодах при $H > H_{кр}$ возрастает (кривые 1, 2, 3, 4, 5 сняты при разных, возрастающих значениях анодного напряжения). Так же, если рассматривать режимы при различных $H_{всп}$ (т. е. при различных условиях инжекции электронного пучка), можно отметить зависимость скорости спада анодного тока от $H_{всп}$.

Для ряда режимов, при подходе H к $H_{кр}$, на токвых характеристиках имеются особенности, природа которых пока что не выяснена.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

Все эксперименты, проведенные на установке со скрещенными E и H полями, можно условно разделить на три основные части:

1. эксперименты по изучению устойчивости нескомпенсированного плазменного облака;

2. эксперименты по изучению условий нагрева ионов и электронов в электромагнитной ловушке;
3. эксперименты по исследованию высокочастотных спектров колебаний из облака нескомпенсированной плазмы и взаимодействия волн в плазме.

Ниже в такой же последовательности излагаются основные результаты этих экспериментов.

Результаты экспериментов по изучению устойчивости нескомпенсированного плазменного облака

Устойчивость облака нескомпенсированной плазмы в устройствах со скрещенными E и H полями определяется, как правило отсутствием или наличием колебательных процессов. Эти процессы, как показали теоретические работы 4, 5, 6, вызываются автомодумящей плотности пучка заряженных частиц с последующим усилением колебаний в результате взаимодействия пучка с плазмой. В ряде экспериментальных работ 7, 8 было показано, что при прохождении

пучков заряженных частиц через плазму в ней развивается пучковая неустойчивость. Как правило, эта неустойчивость сопровождается высокочастотным излучением из плазмы. Идентифицируя начало колебаний в плазме с началом развития неустойчивости, можно, изучая высокочастотное излучение из плазмы, определять развитие неустойчивости или ее срыв. В этой связи мы проводили измерения интегральных спектров (без разделения частот) шумов из плазмы в зависимости от различных параметров электрического и магнитного поля, от различных условий инжекции электронного пучка в продольное магнитное поле. На рис. 8 представлены результаты этих измерений. Из них видно, что *а*) облако нескомпенсированной плазмы генерирует высокочастотные колебания практически во всем интервале значений магнитного поля; *б*) изменение положения плоскости Бриллюэна (т. е. изменение условий инжекции электронного пучка) приводит к значительным структурным перестройкам спектра высокочастотного излучения и к сдвигу начала генерации область больших магнитных полей.

В результате экспериментов было установлено, что с началом генерации облако нескомпенсированной плазмы начинает распадаться и в связи с этим изменяется анодный ток при постоянных значениях электрического и магнитного полей.

Это подтверждается осциллограммой на рис. 9. Здесь на верхнем луче сигнал от детектора излучения из плазмы, а на нижнем — колебания анодного тока. Из рис. 9 видно, что начало колебаний анодного тока

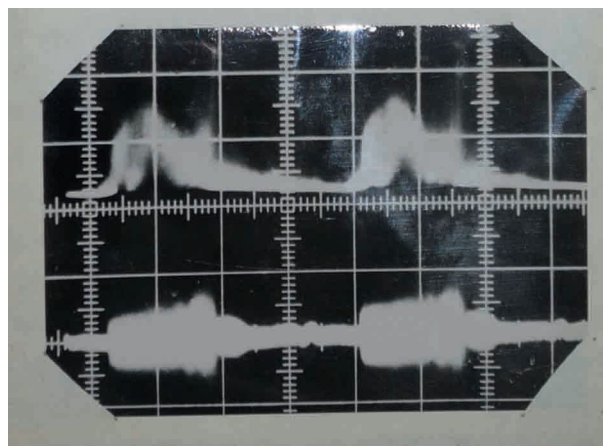
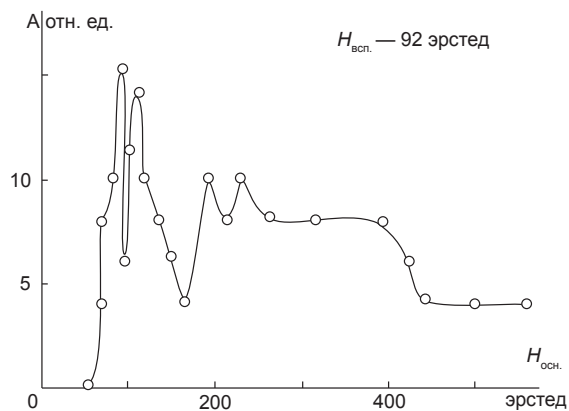
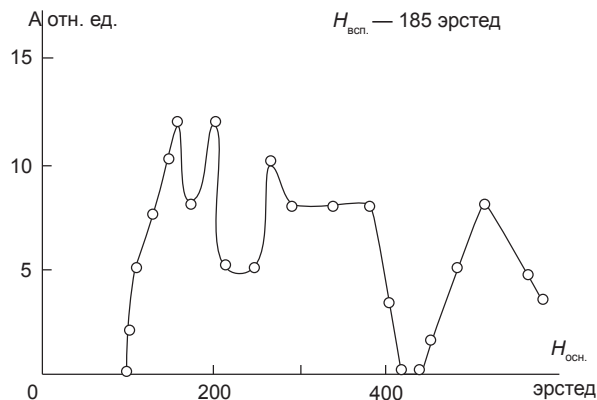


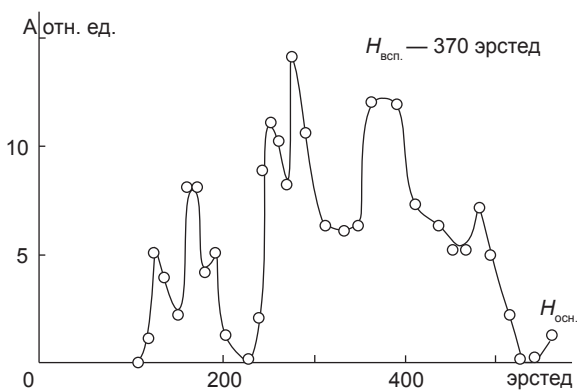
Рис. 9. Осциллограмма В4-излучения (верхний луч) и колебаний анодного тока (нижний луч)



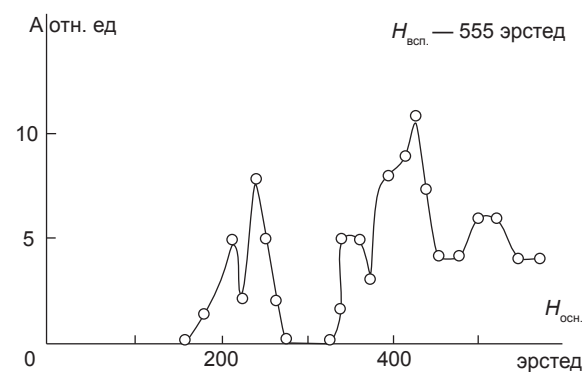
а



б



в



г

Рис. 8. Интегральные спектры излучения. $U_A = 100$ В

и начало генерации из плазмы хорошо совпадают. Вероятно, в процессе генерации за счет нелинейных эффектов в плазме, некоторая часть электронов приобретает такую энергию, которая позволяет им уйти на анод при данном соответствии между электрическим и магнитным полями.

Экспериментальные результаты по изучению условий нагрева электронов в электромагнитной ловушке

Как указывалось выше, облако пространственного заряда нескомпенсированной плазмы, в принципе, представляет собой ловушку для положительно заряженных частиц. В связи с этим, на ряду с экспериментами по устойчивости плазмы в такой ловушке, нами проводились эксперименты по изучению условий нагрева частиц в такой ловушке. В проведенных опытах было обнаружено, что

с началом генерации из плазмы вдоль магнитного поля наблюдался уход электронов в зависимости от величины магнитного поля при различных ускоряющих напряжениях см. рис. 10:

1. Кривые ухода электронов имеют пороговый резонансный характер;
2. С ростом ускоряющего напряжения количество электронов, уходящих вдоль магнитного поля, возрастает;
3. С изменением условий инжекции (т. е. с изменением положения плоскости Бриллюэна) начало ухода частиц перемещается в сторону больших значений магнитного поля;
4. Начало ухода электронов вдоль магнитного поля практически совпадает с началом генерации высокочастотных колебаний из плазмы.

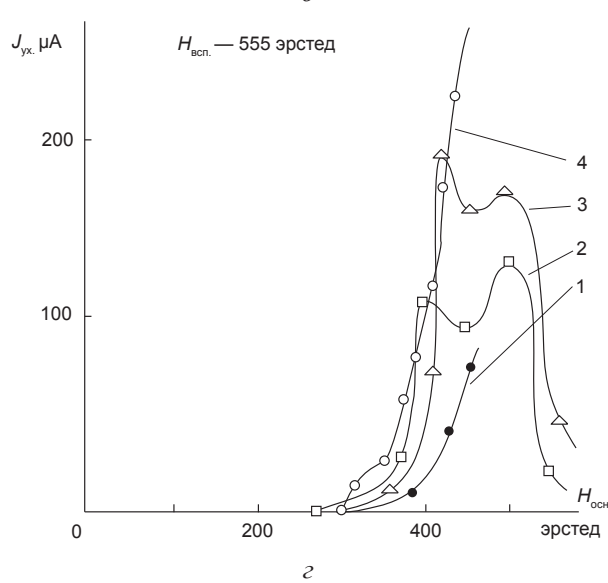
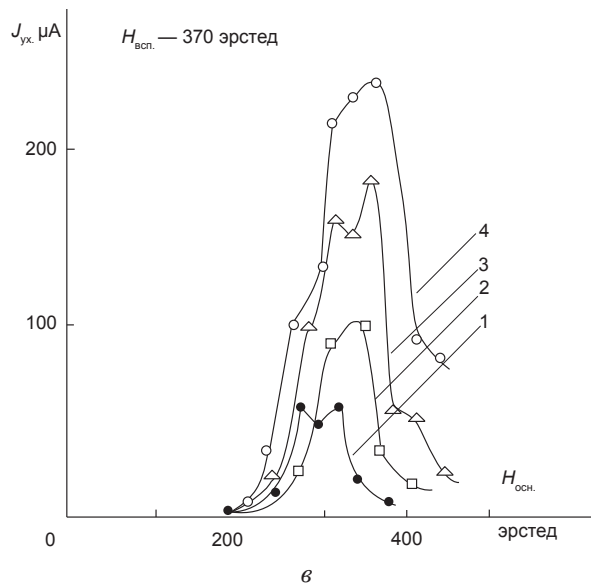
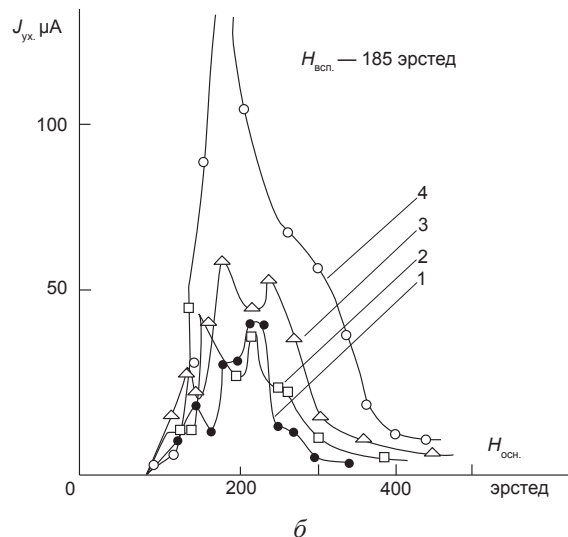
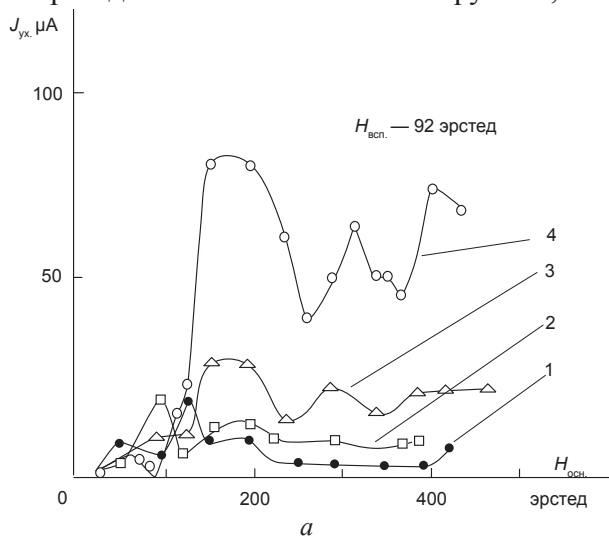


Рис. 10. Уход электронов вдоль магнитного поля. Режимы: 1. $U_A = 300$ V; 2. $U_A = 400$ V; 3. $U_A = 500$ V; 4. $U_A = 600$ V

Одновременно с уходом электронов на осциллограммах колебаний из плазмы наблюдались нелинейные искажения амплитуды. На рис.11 представлены типичные осциллограммы таких нелинейных искажений.

Можно предположить, что электроны, уходящие через торец системы, получают добавку энергии в результате взаимодействия с медленной продольной волной. Такой эффект, согласно работе 6, возможен при условии

$$V_e / V_\phi = \sqrt{eE\lambda / 2\pi V_\phi^2} \sim 1,$$

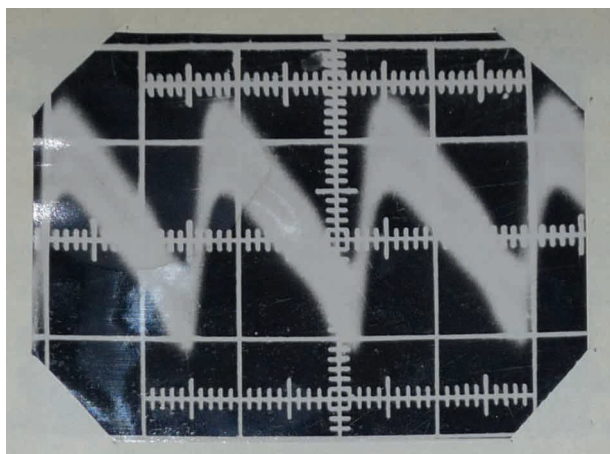
где V_e — скорость электрона, V_ϕ — фазовая скорость волны, λ — длина волны,

E — напряженность электрического поля волны в плазме.

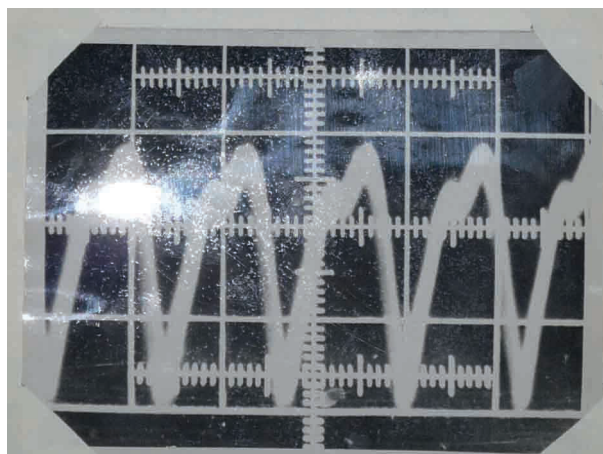
Исходя из этого, нами были измерены электрические спектры электронов, уходящих вдоль магнитного поля (рис. 12) и зависимость энергии этих электронов от ускоряющего напряжения (рис. 13).

Энергетический спектр электронов измерялся в области, где отсутствует тормозящий потенциал анода, т. е. измерялись электроны, энергия которых $E_e > eU_A$. На рис. 12 видно, что энергия уходящих электронов превышает величину eU_A на 50–100 электрон-вольт.

Зависимость энергии уходящих электронов от ускоряющего напряжения (рис. 13)

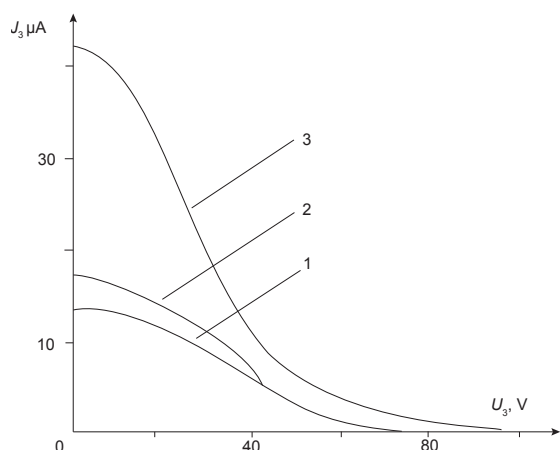


а

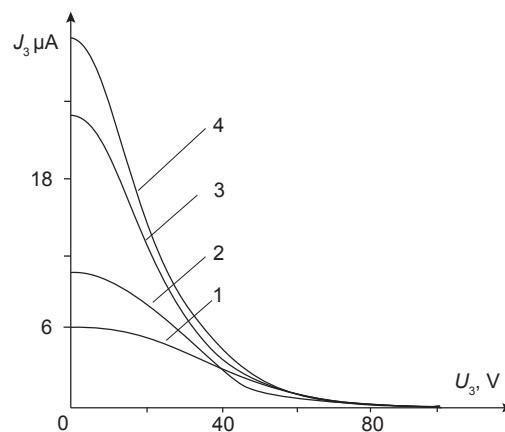


б

Рис. 11. Осциллограммы нелинейных эффектов. а — излучение соответствует рис. 10, $H_{всп.} = 278$ эрстед, кривая 1; б — излучение соответствует рис. 10, $H_{всп.} = 278$ эрстед, кривая 3



а



б

Рис. 12. Энергетический спектр электронов, уходящих вдоль магнитного поля. Режим: а. 1. $U_A = 600$ В, $H_{всп.} = 278$ эрстед, $H_{осн.} = 192$ эрстед; 2. $U_A = 600$ В, $H_{всп.} = 278$ эрстед, $H_{осн.} = 168$ эрстед; 3. $U_A = 600$ В, $H_{всп.} = 278$ эрстед, $H_{осн.} = 109$ эрстед; б. $U_A = 500$ В, $H_{всп.} = 278$ эрстед. 1. $H_{осн.} = 102$ эрстед, 2. $H_{осн.} = 121$ эрстед, 3. $H_{осн.} = 153$ эрстед, 4. $H_{осн.} = 73$ эрстед

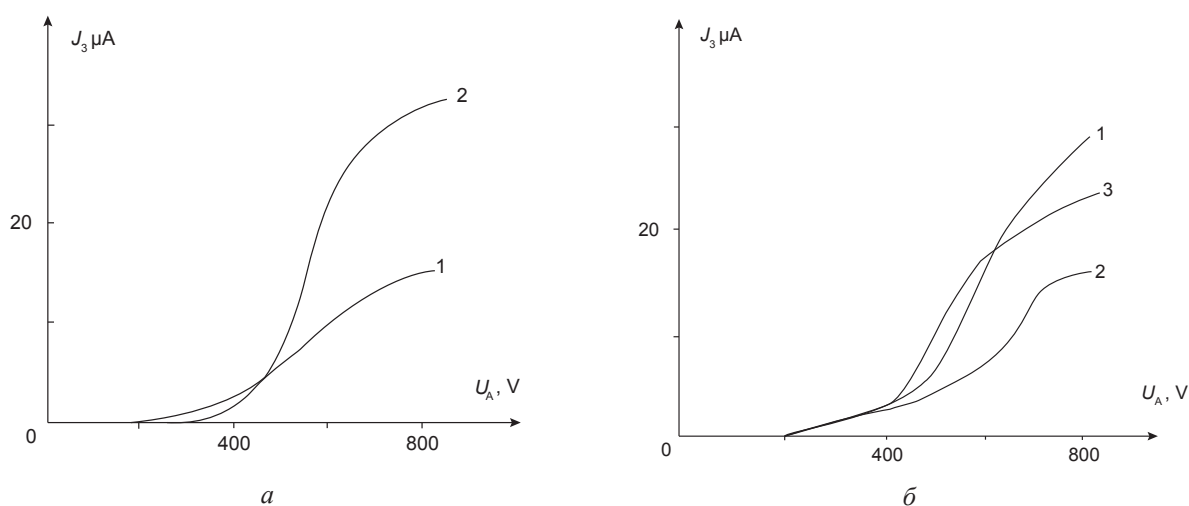


Рис. 13. Зависимость энергии ухода электронов от анодного напряжения. *а.* Режим: $U_{\text{зонда}} = -20 \text{ В}$, $H_{\text{всп.}} = 278$ эрстед. 1. $H_{\text{осн.}} = 105$ эрстед, 2. $H_{\text{осн.}} = 136$ эрстед. *б.* Режим: $U_{\text{зонда}} = -30 \text{ В}$, $H_{\text{всп.}} = 136$ эрстед. 1. $H_{\text{осн.}} = 278$ эрстед, 2. $H_{\text{осн.}} = 370$ эрстед, 3. $H_{\text{всп.}} = 462$ эрстед

показывает, что наблюдается сильный рост энергии уходящих электронов от энергии первичного пучка.

Результаты экспериментов по исследованию высокочастотных спектров колебаний из области нескомпенсированной плазмы и взаимодействию волн в плазме

Как уже упоминалось выше, облако электронов начинает генерировать при слабых магнитных полях. Интегральные спектры изучения, приведенные выше, действительно показывают, что в очень широком диапазоне величин магнитного поля наблюдается генерация ряда гармоник от нескольких килогерц до десятков мегагерц. Измерение отдельных гармоник показало, что их частоты лежат в интервале 5–100 кГц по низким частотам и от 1–100 мГц по высоким.

При изучении интегральных спектров излучения, вдоль магнитного поля с помощью подвижной штыревой антенны, было установлено, что изучение носит локальный характер. Наибольшая интенсивность излучения наблюдалась в области, расположенной между анодом и виртуальным катодом. На рис. 14 представлены зависимости амплитуды излучения и распределение магнитного поля вдоль оси. Из рисунка так же видно, что максимальная амплитуда излучения наблюдается на частоте 60–70 кГц, далее следует спад амплитуды до некоторого

минимального значения с частотами порядка 7–10 кГц.

Для установления корреляции между зависимостью энергии электронов от ускоряющего напряжения и такой же зависимости амплитуды излучения, нами была измерена зависимость амплитуды излучения от ускоряющего напряжения. Эта зависимость представлена на рис. 15. Из хода кривой видно, что, начиная с некоторого ускоряющего напряжения, амплитуда излучения зависит от ускоряющего напряжения экспоненциально. Если сравнивать эту кривую с кривой 2 на рис. 13 то можно отметить, что зависимость энергии уходящих вдоль оси электронов практически растет экспоненциально с ростом U_A .

Некоторое ослабление роста энергии электронов с ростом ускоряющего напряжения можно объяснить влиянием ионного тока на результаты измерений, т. к. задерживающий потенциал для ионов в этом случае отсутствовал.

При изучении выделенных гармоник излучения из плазмы было установлено, что в исследованном диапазоне частот, последние линейно зависят от ускоряющего напряжения U_A . На рис. 16 показана зависимость частоты исследуемого сигнала из плазмы от величины ускоряющего напряжения.

В ряде экспериментов наблюдалось взаимодействие вводимой высокочастотной мощности с генерируемой из плазмы. Для этого от генератора вводилась калиброванная

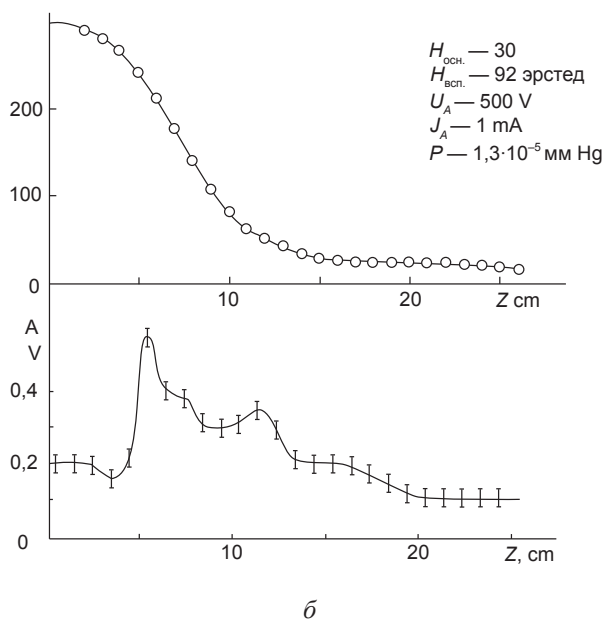
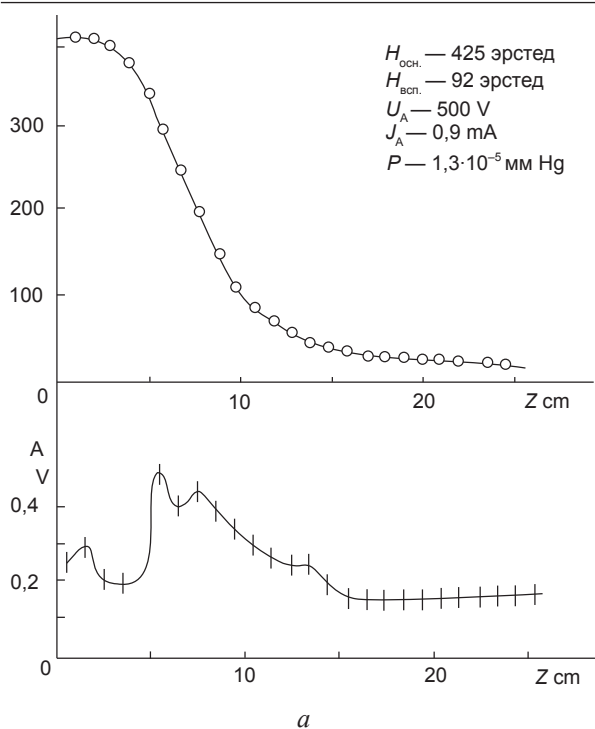


Рис. 14. Зависимость амплитуды излучения и магнитного поля от координаты

частота, сравнимая с частотой, генерируемой плазмой, а результирующее излучение осциллографировалось. На рис. 17 представлена типичная осциллограмма этого эффекта. На рисунках видно, что излучение на частоте 27 мГц промодулировано излучением частотой 1 мГц при рабочей частоте внешнего генератора 26 мГц.

Было так же отмечено, что с уменьшением амплитуды калиброванного сигнала глубина модуляции уменьшается и наоборот.

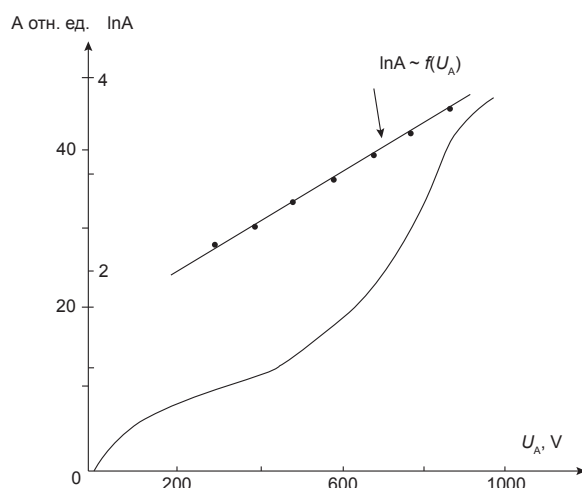


Рис. 15. Зависимость амплитуды излучения от анодного напряжения

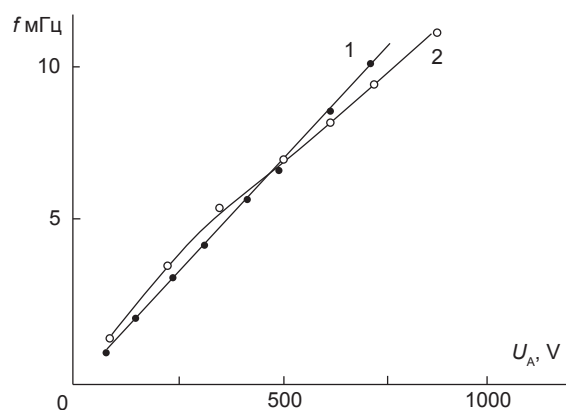


Рис. 16. Зависимость частоты излучения от анодного напряжения

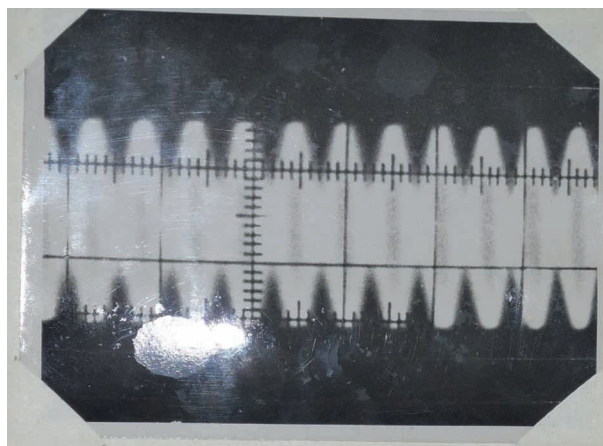


Рис. 17. Излучение на частоте 27 мГц промодулировано разностной частотой в 1 мГц при рабочей частоте внешнего генератора 26 мГц

ВЫВОДЫ

Основные результаты проведенной работы можно вкратце сформулировать следующим образом.

1. При прохождении электронных пучков через нескомпенсированную плазму, находящуюся в скрещенных E и H полях, в плазме развиваются пучковые неустойчивости, приводящие к развалу облака нескомпенсированной плазмы.
2. Развал плазмы и появление неустойчивости сопровождается высокочастотным излучением в диапазонах частот от 5 до 100 кГц и от 1 до 100 мГц.
3. Появление генерации из облака сопровождается уходом электронов вдоль магнитного поля, а энергия последних на 50–100 электрон-вольт больше, чем энергия инжектированного в плазму пучка.
4. Было зарегистрировано взаимодействие внешних калибровочных сигналов с собственным излучением из плазмы.

В заключении выражаем благодарность за постоянный интерес к работе В. Т. Толоку и В. А. Супруненко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Русанов В. Д. В Кн. «Современные методы исследования плазмы». Госатомиздат, 1962 г.
2. Brillouin L. // Phys Rev — 1944. — № 32. — 216 с.
3. Hull A. W. // Phys Rev — 1924. — № 23. — 112 с.
4. Ахиезер А. И., Файнберг Я. Б. // ДАН. — 1949. — № 69. — 559 с.

5. Ахиезер А. И., Файнберг Я. Б. // ЖЭТФ. — 1951. — № 21. — 1262 с.
6. Файнберг Я. Б. // Атомная энергия. — 1959. — № 6. — С. 431–447.
7. Федорченко В. Д., Муратов В. И. Руткевич Б. Н. // Сб. «Физика плазмы и проблемы управляемого термоядерного синтеза». — Вып. 3. — 44 с.
8. Супруненко В. А., Файнберг Я. Б., Толок В. Т. и др. // Сб. «Физика плазмы и проблемы управляемого термоядерного синтеза». — Вып. 3. — 144 с.

REFERENCES

1. Rusanov V. D. V Kn. «Sovremennye metody issledovaniya plazmy». Gosatomizdat, 1962 g.
2. Brillouin L. // Phys Rev — 1944. — No. 32. — 216 p.
3. Hull A. W. // Phys Rev. — 1924. — No. 23. — 112 p.
4. Ahiezer A. I., Fajnberg Ya. B. // DAN. — 1949. — No. 69. — 559 p.
5. Ahiezer A. I., Fajnberg Ya. B. // ZhETF. — 1951. — No. 21. — 1262 p.
6. Fajnberg Ya. B. // Atomnaya energiya. — 1959. — No. 6. — P. 431–447.
7. Fedorchenko V. D., Muratov V. I. Rutke-vich B. N. // Sb. «Fizika plazmy i problemy upravlyаемого termoyadernogo sinteza». — Вып. 3. — 44 p.
8. Suprunenko V. A., Fajnberg Ya. B., Tolok V. T. i dr. // Sb. «Fizika plazmy i problemy upravlyаемого termoyadernogo sinteza». — Вып. 3. — 144 p.

Послесловие

В настоящей работе изучаются параметры плазмы, находящейся в скрещенном электрическом и магнитных полях. При этом создание магнитного поля предоставляет возможность обеспечивать минимальную величину его напряженности в области инъекции электронного пучка. Это позволяет расширить область параметров взаимодействия электронных пучков с плазмой. Комплекс результатов, полученных в настоящей работе с определенностью указывает на развитие пучково-плазменной неустойчивости, впервые описанной А. И. Ахиезером и Я. Б. Файнбергом.

Особое внимание в дипломной работе было уделено изучению характеристик магнетрона Габора. И, если «пучковая» научная тематика в такой постановке в дальнейшем группой А. М. Рожкова не была продолжена, экспериментальная техника для создания вращающейся плазмы оставила, без преувеличения, богатое наследие на многие годы. Использовались классические цилиндрические прямой и обращенный магнетроны, ячейка Пеннинга с длинным анодом, секционированным в различных вариантах, с дополнительным перемещаемым центральным электродом, разнообразные ионные источники и ускорители со скрещенными

полями, прочее. На этих устройствах, экспериментальных и технологических установках, оснащенных упомянутыми устройствами и их модификациями, в лаборатории А. М. Рожкова, в научных подразделениях его учеников и сподвижников выполнены десятки бюджетных и хозрасчетных работ, защищены около тридцати кандидатских, четыре докторских диссертации по тематике «плазма в комбинированных электрическом и магнитном полях», число публикаций около тысячи. Смотреть дополненную таблицу из статьи «**Rotating plasma**», Журнал физики и инженерии поверхности, 2016, том 1, № 1.

	Соискатель	Научный руководитель	Год защиты
1.	Рожков А. М.	Толок В. Т.	1970
2.	Фареник В. И.	Толок В. Т., Рожков А. М.	1974
3.	Власов В. В.	Степанов К. Н., Рожков А. М.	1976
4.	Пикуль М. И.	Достанко А. П.	1976
5.	Сосипатров М. В.	Рожков А. М.	1979
6.	Редванский В. М.	Рожков А. М.	1991
7.	Маслов А.	Рожков А. М.	1982
8.	Якимчук Ю.	Рожков А. М.	1981
9.	Бориско В. Н.	Лапшин В. И.	1989
10.	Битная И.	Лапшин В. И.	1993
11.	Лучанинов А. А.	Рожков А. М.	1986
12.	Петрушеня	Бориско В. Н.	2005
13.	Серета И. Н.	Бориско В. Н.	2006
14.	Юнаков Н. Н.	Фареник В. И.	1985
15.	Бизюков А. А.	Луценко Е. И.	1986
16.	Зыков А. В.	Фареник В. И.	1987
17.	Марущенко Н.	Фареник В. И.	1989
18.	Лисовский В. А.	Фареник В. И.	1993
19.	Дудин С. В.	Фареник В. И.	1995
20.	Ушаков А.	Фареник В. И.	1997
21.	Будянский А. М.	Фареник В. И.	1999
22.	Положий К. И.	Фареник В. И.	2001
23.	Яковин С. Д.	Фареник В. И.	2002
24.	Бизюков И. А.	Азаренков Н. А.	2007
25.	Кашаба А.	Бизюков А. А.	1999
26.	Харченко Н. Д.	Лисовский В. А.	2011
27.	Рафальский Д.	Дудин С. В.	2011
28.	Коваль В.	Лисовский В. А.	2015
Доктора наук: Рожков А. М. — 1984, Бизюков А. А. — 2002, Лисовский В. А. — 2008, Зыков А. В. — 2017			

ПЛАЗМЕННЫЙ ФЕНОМЕН ФИЗТЕХА

В. И. Фареник*

Краткая автобиографическая справка: с 01.09.1962 года зачислен студентом физического факультета на отделение ядерной физики, с ноября того же года реорганизованного в физико-технический факультет Харьковского государственного университета. Окончил физ-тех ХГУ в декабре 1967 г. Зачислен инженером кафедры физики плазмы с 01.01.1968 года. Вся деятельность в дальнейшем была связана с факультетом, и, хотя трудовая книжка с 1993 года находится в ОК организованного при поддержке руководства ХГУ в 1992 г. вместе с профессором А. М. Рожковым научно-исследовательского института, деловые творческие отношения с ФТФ были сохранены и постоянно укреплялись. Это, надеюсь, позволяет мне коснуться одной из интересных особенностей разнообразной деятельности родного мне по всей жизни факультета.

Отмечу, что настоящие заметки не претендуют на роль непогрешимой исторической справки, в ней приведены факты, которые могут быть с незначительными неточностями, не искажающими общего направления их представления, обозначенного в названии материала.

Начиная с 1980 года и по настоящее время деканы факультета-специалисты в области физики плазмы: фундаментальные исследования, теоретические вопросы горячей и низкотемпературной плазмы, прикладные технико-технологические разработки. При этом, являясь признанными авторитетами в соответствующих научных областях, каждый из них способствовал неоспоримому развитию учебно-организационной деятельности, укреплению авторитета ФТФ в университете, в Украине, за её пределами.

Остановимся в порядке зачисления на должность декана.

В. И. Муратов — Лауреат госпремии Украины — умело и дипломатично провёл факультет сквозь коллизии не простых отношений с руководством Университета, Министерством высшего образования Украины, союзным Госкомитетом высшего образования. Это были времена, когда укос сена на неудобьях закреплённых совхозов был равен должности и партбилету.

В. И. Фареник — положил начало масштабным технологическим разработкам на ФТФ — отстоял самостоятельность факультета, увеличил набор с 50 до 75 студентов, открыл ныне действующую специальность «физика пучков заряженных частиц». Заменил частично косьбу на участие в стройках и ремонте сельхозтехники. В 1992 г. назначен директором НИИ.

В. И. Лапшин — специалист по явлениям на Солнце — решительно изменил гендерную и профориентационную политику ф-та, положил начало приёму девушек, показал себя искуснейшим администратором. Был приглашен на должность Генерального директора Национального научного центра «ХФТИ».

Н. А. Азаренков — академик НАН Украины — создал на базе ФТФ факультеты компьютерных наук и физико-энергетический, организовал — Институт высоких технологий, беспрецедентная по результативности подготовка кадров высшей квалификации, ныне — проректор Харьковского национального университета им. В. Н. Каразина, заместитель академика-секретаря отделения ядерной физики и энергетики НАН Украины.

И. А. Гирка — специалист в области термоядерной плазмы — в тяжелейшее для факультета и всего высшего образования Украины время нашел жесткие необходимые меры для оптимизации учебно-научной структуры ФТФ, ведёт объёмную профориентационную работу со школами города и области. Был несколько лет проректором ХНУ им. В. Н. Каразина, с этой должности назначен деканом сложнейшего факультета.

*Директор Научного физико-технологического центра МОН и НАН Украины, ведущий научный сотрудник кафедры материалов реакторостроения и физических технологий Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина.

Добавим, что у упомянутых деканов (вовсе не по принципам цехового братства, а по деловым качествам) среди заместителей насчитаем шестерых «плазмистов», кандидатов наук: В. В. Власов, А. Ф. Целуйко, Н. Н. Юнаков, С. И. Кононенко, С. В. Дудин, И. Н. Серeda, доктор наук Денисенко И. Б. К этому добавим ученого секретаря ф-та — плазмиста, профессора В. А. Лисовского.

Подготовка кадров высокой квалификации на основании реальных (был когда-то в употреблении такой термин) научно-исследовательских работ с осознанной дальней перспективой и, поэтому, с уверенной преемственностью, была крайне необходима при становлении факультета. Заведующий кафедрой физики плазмы В. Т. Толок незамедлительно, при появлении уверенно новых результатов, отправил ассистента А. М. Рожкова «защищать» кандидатскую диссертацию. Эта диссертация была первой на кафедре и, скорее всего, на факультете. Алимю Михайловичу без промедления требовались квалифицированные кадры для воплощения в жизнь заданий К. Д. Синельникова, а медлить у А. М. не было привычки. Таких и сотрудников в лабораторию подбирал, система «новый научный результат — быстрое обнародование» заработала бесперебойно. См. приведенную таблицу.

Таблица 1

	Соискатель	Научный руководитель	Год защиты
1.	Рожков А. М.	Толок В. Т.	1970
2.	Фареник В. И.	Толок В. Т., Рожков А. М.	1974
3.	Власов В. В.	Степанов К. Н., Рожков А. М.	1976
4.	Пикуль М. И.	Достанко А. П.	1976
5.	Сосипатров М. В.	Рожков А. М.	1979
6.	Якимчук Ю.	Рожков А. М.	1981
7.	Маслов А. В.	Рожков А. М.	1982
8.	Лучанинов А. А.	Рожков А. М.	1986
9.	Редванский В. М.	Рожков А. М.	1991
10.	Битная И.	Лапшин В. И.	1993
11.	Бориско В. Н.	Лапшин В. И.	1989
12.	Петрушеня	Бориско В. Н.	2005
13.	Серeda И. Н.	Бориско В. Н.	2006

Сотрудники и сподвижники А. М. первого и второго поколений продолжили идеологию «результат-защита» с успехом по тематикам плазмо-физического и технико-технологического направлений.

14.	Юнаков Н. Н.	Фареник В. И.	1985
15.	Бизюков А. А.	Луценко Е. И.	1986
16.	Зыков А. В.	Фареник В. И.	1987
17.	Марущенко Н.	Фареник В. И.	1989
18.	Лисовский В. А.	Фареник В. И.	1993
19.	Дудин С. В.	Фареник В. И.	1995
20.	Ушаков А.	Фареник В. И.	1997
21.	Будянский А. М.	Фареник В. И.	1999
22.	Кашаба А.	Бизюков А. А.	1999
23.	Положий К. И.	Фареник В. И.	2001
24.	Яковин С. Д.	Фареник В. И.	2002
25.	Бизюков И. А.	Азаренков Н. А.	2007
26.	Харченко Н. Д.	Лисовский В. А.	2011
27.	Рафальский Д.	Дудин С. В.	2011
28.	Коваль В.	Лисовский В. А.	2015

Очень неплохой итог: 28 кандидатских ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ работ за неполные 50 лет. Прибавим к этому четыре докторские защиты: Рожков А. М. — 1984, Бизюков А. А. — 2002, Лисовский В. А. — 2008, Зыков А. В. — 2017 год.

В конце 60-х — начале 70-х Георгий Анатольевич Милютин, Декан факультета — в слове Декан заглавная буква есть скромной констатацией великих заслуг Георгия Анатольевича — для усиления научной базы физ-теха, с присущей ему изобретательностью и неожиданностью решений, пригласил из УФТИ для работы двух совершенно отличных друг от друга научных сотрудников — активнейшего в общении теоретика, доктора наук Кондратенко Анатолия Николаевича и скромнейшего, с виду не очень заметного, Луценко Евгения Ивановича, экспериментатора, кандидата физ-мат наук.

А. Н. Кондратенко знаменовал собой эру, феерию, неиссякаемый (до сих пор силами учеников) фонтан задач в одной из сложнейших теоретическим аппаратом, таинственных-постановкой дополняющих экспериментов, областей изучения ОГРАНИЧЕННОЙ плазмы. Не найти слов, оптимально характеризующих манеру работы профессора, главное в которой — необычайное видение на много шагов вперёд развития ситуации, а речь идёт о НАУКЕ, познании нового! Ну, и, конечно же, (в теме нашей публикации) — каждый шаг является комплексом завершённых решений, успешно (искусство научного руководителя) объединяемых в диссертационную работу. Плоды в таблице ниже, комментарии излишни!

Таблица 2

	Кандидаты наук	
1.	Фаузи Бен-Хабиб	н. рук. Кондратенко А. Н.
2.	Пенева Й. Х.	н. рук. Кондратенко А. Н.
3.	Азаренков Н. А.	н. рук. Кондратенко А. Н.
4.	Куклин В. М.	н. рук. Кондратенко А. Н.
5.	Ткаченко В. И.	н. рук. Кондратенко А. Н.
6.	Гущин В. В.	н. рук. Моисеев С. С.
7.	Гирка В. А.	н. рук. Кондратенко А. Н.
8.	Загинайлов Г. И.	н. рук. Кондратенко А. Н.
9.	Олефир В. П.	н. рук. Кондратенко А. Н.
10.	Заиончковский В. В.	н. рук. Кондратенко А. Н.
11.	Круша И.	н. рук. Кондратенко А. Н.
12.	Прохоренко Е. И.	н. рук. Кондратенко А. Н.
13.	Севидов С. М.	н. рук. Кондратенко А. Н.
14.	Сидоренко Ю. В.	н. рук. Кондратенко А. Н.
15.	Воробьев В. М.	н. рук. Кондратенко А. Н.
16.	Костенко В. В.	н. рук. Кондратенко А. Н.
17.	Сархадов И.	н. рук. Кондратенко А. Н.
18.	Кавчук В. Н.	н. рук. Кондратенко А. Н.
19.	Гуленко В. В.	н. рук. Кондратенко А. Н.
20.	Дубовик В. Н.	н. рук. Кондратенко А. Н.
21.	Репалов И. Н.	н. рук. Кондратенко А. Н.
22.	Голуб В. Л.	н. рук. Кондратенко А. Н.
23.	Роменский И. В.	н. рук. Кондратенко А. Н.

Кандидаты наук		
24.	Остриков К. Н.	н. рук. Азаренков Н. А.
25.	Денисенко И. Б.	н. рук. Азаренков Н. А.
26.	Галайдыч В. К.	н. рук. Азаренков Н. А.
27.	Акимов Ю. А.	н. рук. Азаренков Н. А.
28.	Гущин В. В. (мл.)	н. рук. Азаренков Н. А.
29.	Михайленко В. В.	н. рук. Азаренков Н. А.
30.	Бизюков И. А.	н. рук. Азаренков Н. А.
31.	Павленко И. А.	н. рук. Азаренков Н. А.
32.	Споров А. Е.	н. рук. Азаренков Н. А.
33.	Шишкин О. А.	н. рук. Азаренков Н. А.
34.	Свистун Е. Н.	н. рук. Азаренков Н. А.
35.	Марущенко И. Н.	н. рук. Азаренков Н. А.
36.	Ткаченко И. В.	н. рук. Азаренков Н. А.
37.	Бабенко (Боргун) Е. В.	н. рук. Азаренков Н. А.
38.	Бурмака Г. П.	н. рук. Азаренков Н. А.
Доктора наук		
1.	Азаренков Н. А.	н. консульт. Кондратенко А. Н.
2.	Куклин В. М.	н. консульт. Кондратенко А. Н.
3.	Ткаченко В. И.	н. консульт. Кондратенко А. Н.
4.	Загинайлов Г. И.	н. консульт. Кондратенко А. Н.
5.	Воробьев В. М.	н. консульт. Кондратенко А. Н.
6.	Круша И.	н. консульт. Кондратенко А. Н.
7.	Гирка В. А.	н. консульт. Азаренков Н. А.
8.	Гришанов Н. И.	н. консульт. Азаренков Н. А.
9.	Остриков К. Н.	н. консульт. Азаренков Н. А.
10.	Денисенко И. Б.	н. консульт. Азаренков Н. А.
11.	Бизюков И. А.	н. консульт. Азаренков Н. А.
12.	Литовченко С. В.	н. консульт. Азаренков Н. А.
13.	Зыков А. В.	н. консульт. Азаренков Н. А.

К слову, в приведенном списке и ныне функционирующие зав. кафедрами и руководящие работники в учреждениях Украины, за её пределами. У автора на памяти Болгария, Алжир, Германия, Австралия.

Евгений Иванович Луценко оказался ЭКСПЕРИМЕНТАТОРОМ от Бога. Лаборатории Рожкова и Луценко располагались рядом. Как-то автор заглянул к Е. И. спросить совета, как поточнее промерять конфигурацию магнитного поля. Возле входа стоял слесарный столик, порядку на котором позавидовали бы хирурги, за тисками стоял Е. И. в халате и любовно полировал пастой гои алюминиевую, изогнутую под углом 45 градусов пластину.

«Вот, Владимир, собираю осциллограф, это отклоняющие пластины полирую» — буднично произнёс Евгений Иванович.

Изумлению не было предела. Через десять минут мы с Алимом Михайловичем закатили в лабораторию Е. И. громадный пятилучевой осциллограф, почти удовлетворявший по характеристикам требованиям эксперимента. Но что такое «почти» для золотых рук Е. И. Луценко и его таких же учеников?

Научная тематика у Е. И. Луценко — физика сильноточных разрядов в Z -пинче была уникальнейшей, вернее, на своих пинчах Е. И. обнаружил уникальный эффект отрыва двойного электронного слоя от электрода и его движение! вдоль тела пинча. Поэтому и нужен был многолучевой осциллограф для регистрации сигналов с нескольких датчиков динамики движения слоя. Из-за перепада напряжения в слое падало общее напряжение на разряде, что фиксировалось как повышение сопротивления плазмы пинча. Эффект увеличения сопротивления некоторые московские физики, да и в УФТИ тоже, называли «турбулентным нагревом», по цепочке: увеличение сопротивления — увеличение поглощения внешней энергии-нагрев плазмы. Причиной было названо развитие мощных плазменных колебаний. Запахло открытием, но результаты Луценко упрямо указывали на классическое происхождение эффекта.

Установки у Е. И. были сложнейшими — импульсная сильноточная техника, энергоёмкими — десятки киловатт, тяжелейшими — катушки магнитного поля, силовые трансформаторы. Сотрудникам необходимо было проявлять высочайшее и разнообразное искусство в постановке экспериментов.

Группа Е. И. Луценко «защитила» «только» четыре кандидатских диссертации по тематике Z -пинчей, но оставила заметный фундаментальный след в физике сильноточных разрядов — эффект отрыва двойного электрического слоя от электрода и его движения вдоль пинча. Необъятное поле классической физики для возделывания. Сотрудники, защитившиеся под руководством Е. И., оказались «бойцами» и в организационной работе: Н. Д. Серeda около десяти лет успешно руководил крупной научно-исследовательской лабораторией; А. Ф. Целуйко исполнял обязанности заместителя декана, сделал значительный вклад в становление созданной в 1992 году новой кафедры физических технологий, активнейшим образом участвовал в организации отделения и факультета компьютерных наук; Серeda К. Н. — ныне заведующий кафедрой; гражданка Болгарии Димитрова В. успешно работает в соответствующем научном министерстве страны. Недавно Евгения Боргун по тематике Луценко-Целуйко защитила кандидатскую диссертацию под руководством академика Н. А. Азаренкова.

Владимир Иванович Муратов продолжал исследования по плазменной электронике, начатые им в УФТИ под руководством В. Т. Толока. Результаты нескольких работ, выполненных им вместе с Филиппенко В. Е., вошли в цикл по пучково-плазменным взаимодействиям, удостоенный в середине 70-х Государственной премии СССР. В группе защитили три кандидатские диссертации: Галушко Н. П., Кононенко С. И., Филиппенко В. Е. под руководством профессора Моисеева С. С.

Негромко, но уверенно защитились сотрудники кафедры В. Михайленко, Ю. Елисеев, И. Гордиенко, аспиранты В. Лапшин, И. Гирка под руководством К. Н. Степанова, а В. Д. Егоренков, В. М. Михайленко, В. И. Лапшин — докторские при консультативном руководстве Константина Николаевича. Несколько позднее И. А. Гирка представил докторскую диссертацию (научный консультант — профессор В. И. Лапшин), а затем и сам профессор И. А. Гирка, среди громады забот декана ФТФ, эксперта национальных и международных научных советов, начал формировать свою научную школу: Казаков Е. О., Антуфьев А. Ю. Всё — по животрепещущим вопросам горячей плазмы.

Повторюсь, упомянутые выше работы выполнены по специальности 01.04.08 «Физика плазмы».

Необходимо упомянуть несколько диссертационных работ, выполненных за пределами научных групп с установившейся плазмо-физической тематикой: Н. А. Манзюк и В. Н. Пятов

по термоядерной тематике, научный руководитель А. М. Рожков; С. И. Алимов, тематика В. В. Бобкова, научный руководитель В. В. Бобков.

Две работы выполнены по близкой специальности «Физика пучков заряженных частиц»: докторская Бизюкова И. А., кандидатская А. И. Гирки, в которых приняли участие плазмисты — Н. А. Азаренков и А. А. Бизюков в качестве научного консультанта и научного руководителя, соответственно.

Отметим, известные на ф-те преподаватели доктор В. Д. Ходусов, кандидаты наук Ю. А. Кирочкин, В. В. Ангелейко, В. П. Демуцкий защищались по специальности «теоретическая физика», выполнив при этом большие объёмы исследований в области физики плазмы.

Несколько слов о сообщениях из-за рубежа. Заметных успехов в области изучения плазменных нанопроцессов достиг Константин Остриков (см. в табл. 2) — Ken Ostrikov, индекс Хирша работ которого исчисляется десятками баллов!

В успешных экспериментах на стеллараторе Wendelstein 7-X (Германия) отмечена группа украинских специалистов, среди которых Николай Марущенко (в табл. 1).

В руководители одной из лабораторий в Политехническом институте Парижа (Ecole Polytechnique) выдвинут Дмитрий Рафальский (см. табл. 1).

Завершил. Решил произвести арифметическое действие сложения. Пе-р-р-ре-ду-мал считать, что-то около ста защит. Остановился взглядом на названии материала. Имеем ли мы моральное право так квалифицировать процессы в сложнейшем организме ФАКУЛЬТЕТА? Что для него рутина, феномен или нормальное состояние?

Обратимся к истории. Взорвана термоядерная бомба. Игорь Курчатов на международной конференции предложил научному сообществу открыть бывшие секретными исследования по управляемому термоядерному синтезу. Миру явились неведомые ранее термины и названия — токамак, стелларатор, плазменный фокус, Огра. Тысячи научных работников и технических специалистов отправились по путям поиска нового источника неиссякаемой энергии. Имена Ленгмюра, Таунсенда, Дебая, их работы, процессы прохождения электротока через газ закладывались в создаваемую для обеспечения решения проблем управляемого термояда науку — физику плазмы. Для тока через твёрдый проводник — закон Ома, через разреженный газ — толстый том «Электродинамики плазмы». Множество теоретических вопросов, неисчислимо — экспериментов, казалось, решение через пару шагов. Лев Андреевич Арцимович написал книгу с радикальным названием «Управляемые термоядерные реакции» (М., Физматгиз, 1961. — 468 с.), позднее был предложен более размеренный гносеологический процесс книгой «Элементарная физика плазмы», — М., Госатомиздат, 1963. — 192 с. Нетленный фильм «Девять дней одного года» — искорка иллюстрации пути к термояду. Великий Кирилл Дмитриевич Синельников, оставивший на пути от стажировки у Эрнста Резерфорда до директорства в УФТИ мирового значения результаты в различных физических областях и высокотехнологичной технике, последние годы своей жизни посвятил проблеме управляемого термоядерного синтеза и физике плазмы, организовал и возглавил стеллараторное направление, соответствующую кафедру в Харьковском университете. Мог ли молодой ядерный факультет остаться в стороне от решения термоядерной, как сейчас говорят — геополитической — проблемы. Нет, а со всем энтузиазмом приступил к решению новых задач, отдавая этому процессу не малые материальные и людские ресурсы. Естественно, без всякой искусственности.

Но название изменять не будем.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ

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

1. Роздрукований рукопис, з підписами всіх авторів, надається в 1 прим. однію із мов: українською, російською або англійською. Електронний варіант рукопису подається на магнітному або оптичному носії, або (що зручніше) надсилається по E-mail.
2. До рукопису додаються такі документи: направлення від установи, де виконана робота; заява на ім'я головного редактора з відомостями про авторів; експертний висновок про можливість опублікування роботи у відкритій пресі (для громадян України); зовнішня рецензія, підписана доктором наук.
3. Послідовність розміщення матеріалу до рукопису: індекс за універсальною десятиковою класифікацією (УДК), назва статті, ініціали та прізвище автора(ів), повна поштова адреса установи, у яких виконана робота, анотація, ключові слова, текст, перелік посилань, набір ілюстрацій, підписи до рисунків та таблиць.
4. Назва статті, ініціали та прізвище автора (авторів), анотація та ключові слова подаються українською (для громадян України), російською (для громадян СНД) та англійською (для всіх авторів) мовами. Обсяг анотації не перевищує 100 слів.
5. Текст рукопису бажано структурувати розділами: Вступ, де коротко формується передісторія проблеми та мета даного дослідження. Основна частина публікації, містить постановку задачі, експериментальний і/або теоретичний опис досліджень. Висновок, у якому викладено результати досліджень, висновки, перспективи розвитку досліджень і можливі застосування.
6. Повний обсяг оглядової статті не повинен перевищувати 60-ти сторінок, оригінальної статті — 20 сторінок, короткого повідомлення — 5-ти сторінок.
7. Всі фізичні величини подаються в одиницях системи СІ.
8. Вимоги до оформлення рукопису. Параметри сторінки: формат сторінки — А4 (210 × 297 мм). Поля: праворуч — 10 мм, інші — 20 мм. Шрифт Times New Roman, міжрядковий інтервал — полуторний. Назва статті, — прописними, кегль 14 pt. Автори, текст рукопису, формули, — 12 pt, анотація, перелік посилань, — 11 pt, підписи до рисунків і таблиць — 10.
9. Електронна версія рукопису подається у форматі Microsoft Word (версії не вище MS Word 2003). Для запису формул слід використовувати вбудований редактор Microsoft

Equation 3.0 з параметрами: основний математичний символ — 12 pt, індекс, над- і підіндекси — 6 pt. Формат змінних у тексті та формулах мають бути ідентичними (бажано курсивом, грецькі символи — прямі).

10. Електронний варіант ілюстрацій подається в окремих файлах в одному із наступних форматів: tif, cdr (CorelDraw 11) чорно-білі або з градацією сірого, пронумеровані та поймаєні прізвищем першого автора.
11. Ілюстрації до рукопису (рисунки, фото, таблиці), що якоїсь причини не можуть бути надані в електронному вигляді, мають бути акуратно виконані на білому папері або подані у вигляді якісних фотографій. Їхні розміри не повинні перевищувати формат А4. На зворотному боці кожної ілюстрації вказується її порядковий номер, підпис до рисунку і прізвище першого автора.
12. Перелік посилань подається мовою оригіналу, складається в порядку посилання в тексті й відповідно до вимог ВАК України для бібліографічного опису (див. додаток).
13. Автори повідомляють про себе такі відомості: прізвище, ім'я, по-батькові, службову та домашню адреси, телефон, факс, E-mail, вказують, з ким із авторів бажано вести спілкування.

Рукописи направляються за адресою:

Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України, майдан Свободи, 6, м. Харків, 61022, а/с 4499, Україна.

E-mail: journal_pse@ukr.net

Додаток

1. Зыков А. В., Качанов Ю. А., Фареник В. И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса // Письма в ЖТФ. — 1986. — Т. 12, вып. 10. — С. 593–596.
2. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451–1453.
3. Егоренков В. Д., Лисовский В. А., Красников О. Б., Фареник В. И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах // Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. — Иваново-Франковск. — 1993. — 154 с.
4. Вербицкий В. Г. Ионные нанотехнологии в электронике. — К.: «МП Леся», 2002. — 376 с.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

В предоставляемой работе четко и последовательно излагаются оригинальные, неопубликованные ранее результаты, полученные автором (авторами). Рукопись не должна находиться на рассмотрении к публикации в другом издательстве.

1. Распечатанная рукопись, с подписями всех авторов, представляется в 1 экз. на одном из следующих языков: украинском, русском или английском. Электронный вариант рукописи предоставляется на магнитном или оптическом носителе, либо (что предпочтительнее) направляется по E-mail.
2. К рукописи прилагаются следующие документы: направление от учреждения, где выполнена работа, заявление на имя главного редактора со сведениями об авторах, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати (для граждан Украины), внешняя рецензия, подписанная доктором наук.
3. Последовательность размещения материала статьи: индекс по универсальной десятичной классификации (УДК), название статьи, инициалы и фамилия автора(ов), полные почтовые адреса учреждений, в которых выполнена работа, аннотация, ключевые слова, текст, список цитируемой литературы, набор иллюстраций, подписи к рисункам и таблицам.
4. Название статьи, инициалы и фамилия автора(ов), аннотации и ключевые слова подаются на трех языках: украинском (для граждан Украины), русском (для граждан СНГ) и английском (для всех авторов) языках. Объем аннотации не превышает 100 слов.
5. Текст рукописи желательно структурировать разделами: Введение, кратко формулирующее предисторию проблемы и цель данного исследования. Основная часть публикации, содержащая постановку задачи, экспериментальное и/или теоретическое описание исследований. Заключение, в котором приводятся результаты исследований, выводы, перспективы развития исследований и их возможные применения.
6. Полный объем обзорной статьи не должен превышать 60 страниц, оригинальной статьи — 20 страниц, краткого сообщения — 5 страниц.
7. Все физические величины следует представлять в единицах системы СИ.
8. Требования к оформлению рукописи. Параметры страницы рукописи: формат страницы: А4 (210 × 297 мм). Поля: справа — 10 мм, остальные — 20 мм. Шрифт Times New Roman, межстрочный интервал — полуторный. Название статьи — прописными, кегль — 14 pt. Авторы, текст рукописи, формулы — 12 pt, аннотация список литературы — 11 pt, подписи к рисункам и таблицам — 10 pt.
9. Электронная версия рукописи представляется в формате Microsoft Word (версия не выше MS Word 2003). Для записи формул следует использовать встроенный редактор Microsoft Equation 3.0 с параметрами: основной математический символ — 12 pt, индекс, над- и подиндексы — 6 pt. Формат переменных в тексте и формулах должен быть идентичным (желательно курсивом, греческие символы — прямые).
10. Электронный вариант иллюстраций предоставляется в отдельных файлах в одном из следующих форматов: tif, cdr (CorelDraw 11) черно-белые с градацией серого, поименованные фамилией первого автора.
11. Иллюстрации к рукописи (рисунки, фото, таблицы), по какой-либо причине не предоставляемые в электронном виде, должны быть аккуратно выполнены на белой бумаге или представлены в виде качественных фотографий. Их размеры не должны превышать формат А4. На оборотной стороне каждой иллюстрации указывается ее порядковый номер, подрисовочная надпись и фамилия первого автора.
12. Перечень ссылок подается языком оригинала, составляется в порядке упоминания в тексте и в соответствии с требованиями ВАК Украины на библиографическое описание (см. приложение).
13. Авторы сообщают о себе следующие сведения: фамилию, имя, отчество, служебный и домашний адреса, телефон, факс, E-mail, указывают с кем из авторов предпочтительно вести переписку.
Рукописи направляются по адресу:
Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6, г. Харьков, 61022, п/я 4499, Украина.
E-mail: journal_pse@ukr.net

Приложение

1. Зыков А. В., Качанов Ю. А., Фареник В. И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса // Письма в ЖТФ. — 1986. — Т. 12, вып. 10. — С. 593–596.
2. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451–1453.
3. Егоренков В. Д., Лисовский В. А., Красников О. Б., Фареник В. И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах // Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. — Ивано-Франковск. — 1993. — 154 с.
4. Вербицкий В. Г. Ионные нанотехнологии в электронике. — К.: «МП Леся», 2002. — 376 с.

INFORMATION FOR AUTHORS

The paper should clearly represent original, unpublished earlier results obtained by the author (authors). The manuscript must not be considered elsewhere for publication.

Only for the citizens of Ukraine the article should have a direction from the institution, where the work was made, and sanction to its open publication.

The journal publishes reviews, original articles and brief reports. The length of the review article should not in general exceed 60000 words, original article — 15000 words and brief report — 5000 words.

The paper is signed by all the authors. The authors inform about: surname, name, patronymic, office and home addresses, tel./fax, E-mail and indicate the corresponding author.

The manuscript is represented in two hard copies in one of three languages: Ukrainian, Russian or English. It is desirable to prepare the manuscript in English and its electronic version on diskette or to send it by E-mail.

The paper copies should be prepared with sesquialteral line spacing and wide margins, on numbered sheets. The format of page is A4 (210 × 297 mm). The font is Times New Roman. Structure of the paper. Classification codes (UDS or PACS). Article title. Authors. Affiliations. Abstract. Main text. Acknowledgements. Appendices. References. Figures. Figure captions. Tables.

Abstract. Abstract is represented in two languages: English and the paper language. Abstract is submitted in Ukrainian for the citizens of Ukraine. The length of Abstract does not exceed 100 words.

Main text. It is desirable to divide the Main text in the following sections: 1) Introduction. 2) Main part (Theoretical methods. Experimental details. Results. Discussion. 3) Conclusion.

References. References should be numbered consecutively (in square brackets) through out the text and listed by number in the reference list. Listed references should be complete in all details including article titles. Please refer to the first issue of the journal or see: <http://www.univer.kharkov.ua>, Appendix for examples.

Illustration. Illustrations are submitted in two copies. Illustrations should be prepared on white paper or can be photographs. The line drawing should be prepared in black Indian ink. The photographs should be originals with somewhat more contrast than is required in the printer version. The size of illustrations should not exceed the A4 format.

Electronic version. The electronic version of the article is represented in the format of Microsoft Word. It is desirable to use the editor

of Microsoft Equation 3.0 for printing mathematical equations and formulae. The electronic form of the illustrations is represented in graphics files: tif, cdr — 1 bit, for the microphotographs — 8 bit with a grey gradation named by the surname of the author on a diskette or via e-mail. The size of one e-mail file should not exceed 1 MB. The electronic form of illustration (in graphic files) should be kept separately from the text files. The graphic files must be prepared with resolution 300 dpi and above.

Please write to the Publisher for details.

The paper should be sent to the Publisher, Editorial office, Scientific Center of Physics and Technology, MES and NAS Ukraine, 6 Svobody sq, Kharkiv, 61022, Ukraine. E-mail: journal_pse@ukr.net

Appendix

1. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451–1453.
2. Baglin V., Bojko J., Grobner O., Henrist B., Hilleret N., Scheuerlein C., Taborelli M. The secondary electron yield of technical materials and its variation with surface treatment // 7th European Particle Accelerator Conference. — Vienna (Austria). — 2000. — 217 p.
3. Raizer Y. P., Shneider M. N., Yatsenko N. A. Radio-Frequency Capacitive Discharges. — CRC Press: Boca Raton, 1995. — 300 p.

Тематичні напрямки:

- фізика поверхні — модифікації, покриття, плівки, приповерхні і перехідні шари різних видів, як результат впливу плазми, корпускулярно-фотонних потоків і випромінювання;
- взаємодія різноманітних видів випромінювання з поверхнями металів, напівпровідників, діелектриків;
- фізика і техніка низькотемпературної плазми;
- фізика і техніка лазерів;
- фізичні властивості плівок і покриттів;
- нанофізика, мікро- і нанотехнології, мікро- і наноелектроніка;
- фізичні та технічні аспекти сучасних технологій обробки поверхні, діагностики і контролю технологічних процесів.

Тематические направления:

- физика поверхности — модификации, покрытия, пленки, приповерхностные и переходные слои различных видов, как результат воздействия плазмы, корпускулярно-фотонных потоков и излучения;
- взаимодействие разнообразных видов излучения с поверхностями металлов, полупроводников, диэлектриков;
- физика и техника низкотемпературной плазмы;
- физика и техника лазеров;
- физические свойства пленок и покрытий;
- нанофизика, микро- и нанотехнологии, микро- и наноэлектроника;
- физические и технические аспекты современных технологий обработки поверхности, диагностики и контроля технологических процессов.

Topic directions:

- surface physics — modification, coating, film, near-surface and transient layers of different kinds, as outcome of influencing of plasma, corpuscular-photon flows and radiation;
- interaction of miscellaneous kinds of radiation with surfaces of metals, semiconductors, dielectrics;
- physics and engineering of low-temperature plasma;
- physics and engineering of lasers;
- physical characteristics of films and coatings;
- nanophysics, micro and nanoelectronics, micro and nanotechnologies;
- physical and engineering aspects of modern technologies of surfacing, diagnostic and control of technological processes.

Наукове видання

Журнал фізики та інженерії поверхні
Том 2, № 2–3, 2017

Українською, російською та англійською мовами

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

Підписано до друку 30.10.2017 р. Формат 60 × 84/8. Папір офсетний. Друк ризографічний.
Ум. друк. арк. 9,4. Обл-вид. арк. 9,7. Наклад 100 пр. Зам. №

61022, м. Харків, майдан Свободи, 6.
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,
Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України

Надруковано: ХНУ імені В. Н. Каразіна,
61022, Харків, майдан Свободи, 4.
Видавництво
Тел. 705-24-32
Свідоцтво суб'єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13. 01. 09



25 років з часу заснування кафедри фізичних технологій фізико-технічного факультету Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна. З 2013 року об'єднана в кафедру матеріалів реакторобудування та фізичних технологій.

25 років Навчально-науковому комплексу фізичних технологій ХНУ імені В.Н. Каразіна та НФТЦ МОН і НАН України

15 років Журналу фізики та інженерії поверхні, який видається спільно Харківським національним університетом імені В.Н. Каразіна та Науковим фізико-технологічним центром МОН і НАН України