



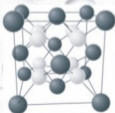
**Журнал фізики  
та інженерії  
поверхні**

**Журнал физики  
и инженерии  
поверхности**

Том 2, №4

Vol. 2, No. 4

**Journal of  
Surface Physics  
and Engineering**



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, № 4, жовтень – грудень 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), Удовичський В. Г. (відповідальний секретар), Агеєв Л. О., Андреев А. О., Бакай О. С., Бізюков О. А., Брагіна Л. Л., Воеводін В. М., Войцєня В. С., Гірка І. О., Гордієнко Ю. Є., Дзюбенко М. І., Дудін С. В., Довбня А. М., Єгорєнков В. Д., Єрмолаєв О. М., Жуковські П. (Люблін, Польща), Клепиков В. Ф., Ковтун Г. П., Кондратенко А. М., Костюк Г. І., Курода С. (Сенген, Японія), Лавриненко С. Д., Литвиненко В. В., Литовченко С. В., Милославський В. К., Мисаєлідес П. (Тесалоніки, Греція), Неклюдов І. М., Погребняк О. Д., Соболев О. В., Хороших В. М., Целуйко О. Ф.

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

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

### **Редакционная коллегия**

Азаренков Н. А. (главный редактор), Фареник В. И. (первый заместитель главного редактора), Береснев В. М. (заместитель главного редактора), Турбин П. В. (заместитель главного редактора), Удовичский В. Г. (ответственный секретарь), Агеев Л. А., Андреев А. А., Бакай А. С., Бизюков А. А., Брагина Л. Л., Воеводин В. Н., Войцєня В. С., Гирка И. А., Гордиенко Ю. Е., Дзюбенко М. И., Дудин С. В., Довбня А. Н., Егорєнков В. Д., Ермолаев 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 № 6 від 30 березня 2017 р.)

Вченої ради Наукового фізико-технологічного центру, (протокол № 3 від 29 березня 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

<i>Udovitskiy V. G., Slipchenko N. I., Chichkov B. N., Slipchenko E. V.</i> Ohmic and space-charge limited conductivity in dihydrodibenzotetraaza[14]annulene thin films.....	198
<i>Довбня А. Н., Ефимов В. П., Крамской Г. Д.</i> Резонансный метод измерения диэлектрических констант и омических потерь в биологических объектах.....	203
<i>Джабуа З., Туркадзе Н., Гигинеишвили А.</i> Приготовление тонких плёнок TmTe и их оптические, электрофизические и механические свойства.....	210
<i>Касымов Ш. С., Мирзажонов З., Йулдашев Х. Т., Ахмедов Ш. С.</i> Фотопреобразователь для исследования характеристик лазерного ИК излучения.....	218
<i>Лисенков Е. А., Бохван С. I., Кленко В. В.</i> Вплив органомодифікованого лапоніту на структуру полімерних наноккомпозитів в об'ємі та тонких плівках.....	223
<i>Турбін П. В., Кропотов О. Ю., Удовицький В. Г., Самсоник О. Л., Сребнюк П. А., Горох Д. В.</i> Ефективність захисних покриттів на основі систем cBN, Ti-B-C та AlN-(Ti-Cr(Si))B <sub>2</sub> для різального інструменту.....	231
<i>Биткін С. В., Донець С. Є., Ісаєнко О. О., Литвиненко В. В., Фролов П. О.</i> Фізико-технологічні проблеми впровадження радіаційних процесів в металургійне виробництво.....	254
<i>Правила оформлення статей.....</i>	261
<i>Правила оформления статей.....</i>	262
<i>Information for authors.....</i>	263

## OHMIC AND SPACE-CHARGE LIMITED CONDUCTIVITY IN DIHYDRODIBENZOTETRAAZA[14]ANNULENE THIN FILMS

V. G. Udovitskiy<sup>1</sup>, N. I. Slipchenko<sup>2</sup>, B. N. Chichkov<sup>3</sup>, E. V. Slipchenko<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Scientific Center of Physical Technologies MES and NAS of Ukraine,  
Kharkiv, Ukraine,

<sup>2</sup>Kharkiv National University of Radio Electronics,  
Kharkiv, Ukraine,

<sup>3</sup>Institut für Quantenoptik, Leibniz Universität Hannover,  
Hannover, Germany,

<sup>4</sup>V. N. Karazin Kharkiv National University,  
Kharkiv, Ukraine

Received 15.12.2017.

The electrophysical properties of thermally deposited thin films of dihydrodibenzotetraaza[14]-annulene were investigated applying ohmic gold electrodes to them. The volt-ampere characteristic of planar thin films symmetric structure Au – dihydrodibenzotetraaza[14]annulene – Au under dark condition was measured. The direct current conductivity in this structure at room temperature and at a small applied voltage was ohmic, carried out by thermally generated carriers, and the conductivity, limited by space charges carried out by the injected carriers, was observed at a higher applied voltage. The transition from ohmic conductivity to conductivity limited by space charges occurred at an electric field strength in a thin film of  $E \sim 4 \times 10^4$  V/m.

**Keywords:** organic semiconductors, dihydrodibenzotetraaza[14]annulene, thin films, electrical conductivity, ohmic conductivity, space-charge-limited conductivity.

## ОМИЧЕСКАЯ И ОГРАНИЧЕННАЯ ПРОСТРАНСТВЕННЫМ ЗАРЯДОМ ПРОВОДИМОСТЬ В ТОНКИХ ПЛЕНКАХ ДИГИДРОДИБЕНЗОТЕТРААЗА[14]АННУЛЕНА

В. Г. Удовицкий, Н. И. Слипенченко, Б. Н. Чичков, Е. В. Слипенченко

Исследовали электрофизические свойства термически нанесенных тонких пленок дигидродибензотетрааза[14]аннулена с использованием золотых омических контактов к ним. Измеряли темновую вольт-амперную характеристику планарной тонкопленочной структуры Au – дигидродибензотетрааза[14]аннулен – Au. Проводимость в этой структуре на постоянном токе при комнатной температуре и при небольшом приложенном напряжении была омической, осуществляемой термически генерированными носителями, а при более высоком приложенном напряжении наблюдалась проводимость, ограниченная пространственными зарядами, осуществляемая инжектированными носителями. Переход от омической проводимости к проводимости, ограниченной пространственными зарядами, происходил при напряженности электрического поля в тонкой пленке  $E \sim 4 \times 10^4$  В/м.

**Ключевые слова:** органические полупроводники, дигидродибензотетрааза[14]аннулен, тонкие пленки, электропроводность, омическая проводимость, проводимость, ограниченная пространственными зарядами.

## ОМІЧНА ТА ОБМЕЖЕНА ПРОСТОРОВИМ ЗАРЯДОМ ПРОВІДНІСТЬ В ТОНКИХ ПЛІВКАХ ДИГІДРОДИБЕНЗОТЕТРААЗА[14]АНУЛЕНУ

В. Г. Удовицький, М. І. Слипенченко, Б. М. Чичков, О. В. Слипенченко

Досліджували електрофізичні властивості нанесених термічним методом тонких плівок дигідродибензотетрааза[14]анулену з використанням золотих омичних контактів до них. Вимірювали темнову вольт-амперну характеристику планарної тонкоплівкової структури Au – дигідродибензотетрааза[14]анулен – Au. Провідність в цій структурі на постійному струмі при кімнатній температурі і невеликій прикладеній напрузі була омичною, що забезпечувалась термічно генерованими носіями, а при більш високій прикладеній напрузі спостерігали провідність, обмежену просторовими зарядами, що забезпечувалась інжекттованими носіями.

Перехід від омічної провідності до провідності, обмеженої просторовими зарядами, відбувався при напруженості електричного поля в плівці  $E \sim 4 \times 10^4$  В/м.

**Ключові слова:** органічні напівпровідники, дигідродибензотетрааза[14]анулен, тонкі плівки, електропровідність, омічна провідність, провідність, обмежена просторовими зарядами.

## INTRODUCTION

At the present time there is a great interest in development of organic (molecular) electronics (OE or ME), based on using of various organic molecular materials (organic dielectrics, organic semiconductors or organic «metals») for creating electronic devices. OE is now often referred to as the next-generation electronics that will enable to implement a number of significant advantages over the traditional electronics based on using inorganic semiconductors, Si being the main of them. The unique properties of organic materials create possibilities for many new applications simply impossible with standard inorganic materials. The main advantages of organic materials and, consequently, electronic devices based on it, are as follows: solubility in many solvents, the possibility for a relatively simple and inexpensive manufacturing of flexible elements on a large area at a low temperature, a light weight, opportunities for obtaining materials with desired electronic properties by purposeful chemical synthesis or physicochemical modification of already synthesized materials, a low cost of manufacturing, environmental friendliness etc. [1].

At present, macro-, micro- and nanoelectronic devices, such as various displays (big panel displays, computer displays, mobile phones, iPads, iPhones, TV sets), thin-film transistors, light-emitting diodes, photovoltaic solar cells, electronic memory devices, chemo-, bio- and physical sensors, etc. have already been created on the basis of organic semiconductors [2, 3]. Therefore, over the past years, many aspects of organic electronics research, production and market have progressed, and the pace of progress has continued to accelerate. According to IDTechEx the global market for printed and potentially printed electronics, including organics, inorganics and composites, is forecast to rise from \$1.92 billion in 2009 to \$57.16 billion in 2019 (see Fig. 1) [4], while the Organic Electronics Association (OE-A) predicts market growth to 200 billion over a decade [5].

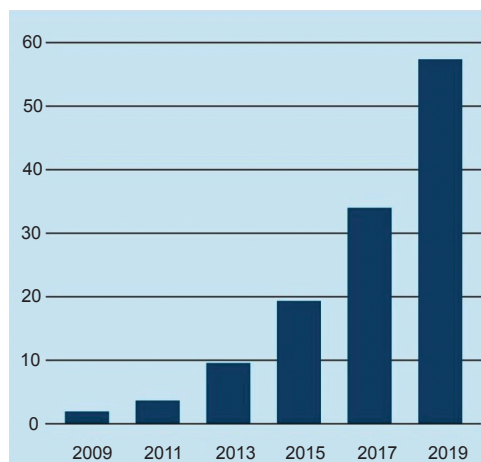


Fig. 1. Global market for organic and printed electronics (US \$ billions)

There are two basic classes of organic semiconductors (OS): low molecular weight compounds and polymers [6]. The first of them is the OS class with a low molecular weight, based on the individual molecules (often called «small molecule organic semiconductors»), and it can contain from tens to hundreds of atoms. The second of them is the OS class with a high molecular weight (polymer, i. e., forming a long chain polymer). The common feature of both groups is the presence of a conjugated system of  $\pi$  bonds formed of p-orbitals of carbon atoms. The  $\sigma$  bonds, which form the backbone of the molecule, are more stable than the  $\pi$  bonds (fig. 2). As a result, conductivity in the OS is provided mainly by the  $\pi$ -electron system under ordinary conditions.

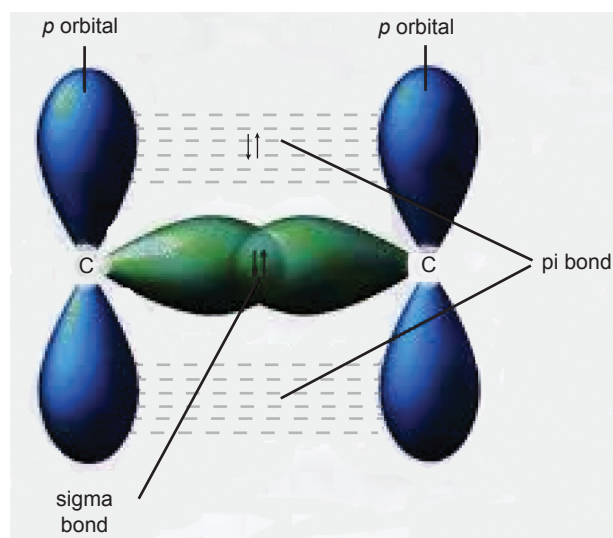


Fig. 2. Schematic image of  $\sigma$  and  $\pi$  bonds in molecules of organic semiconductors

The molecules with different atomic composition and molecular structure are synthesized and used when creating OS-based electronic devices. The low-molecular organic semiconductors, based on the molecules with macrocyclic structure, for instance such as phthalocyanine (Pc, Fig. 3) and dihydrodibenzotetraaza[14]annulene (TAA, Fig. 4), provoke special interest of researchers. These OS have a high thermal and chemical stability,  $\pi$ -conjugated electronic system as well as good sensitivity of electrical properties for various parameters of chemical and physical nature due to the nature of their molecular structure and the presence of the so-called macrocyclic effect in the closed macrocyclic structures. This provides wide opportunities of their application for creation of various micro- and nanoelectronic devices, where they are used usually as thin films that can be deposited by thermal evaporation. Phthalocyanines are now the most commonly used in organic electronics based on small molecule of OS and the mechanism of electrical conductivity in its thin films has already been well studied [7–9].

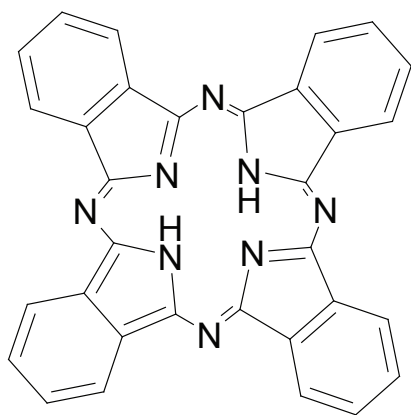


Fig. 3. Phthalocyanine

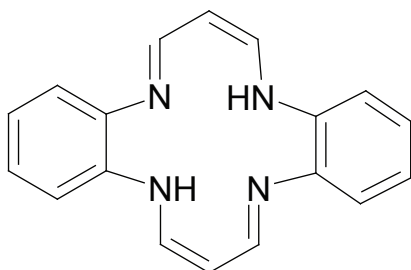


Fig. 4. Dihydrodibenzotetraaza[14]annulene

Until recently, the TAA and materials based on it have been studied and used mainly in chemistry, medicine and pharmacology,

however, in the last few years the study of this OS use in engineering and electronics is proceeding vigorously. Chemical gas sensors, thin film transistors, compact discs etc. based on TAA have already been created. Questions, concerning the properties and use of substances and materials based on TAA, were highlighted in our review [10], but now there are new interesting publications related to the study of magnetic properties and applications of such materials for spin filters creation [11, 12]. They open new perspectives for using this OS in actively evolving now spin electronics and in other fields of electronics. The TAA are generally *p*-type semiconductors; they can be sublimed easily, as well as Pc, resulting in high purity thin films without decomposition.

The charge transport characteristics in thin films of OS represent a key foundation for the field of molecular electronics and development of novel organic-based electronic devices. Therefore, it is a fundamentally and practically important subject for investigation. In the present investigation the current — voltage measurements (on direct current) were carried on a planar symmetrical structure of the type: metal (Au) – thin film TAA – metal (Au), further – Au – TAA – Au – structure, to study conduction mechanism in thin films of TAA at various electric fields in the sample.

## EXPERIMENTAL PART

The TAA powder, used in this work, was synthesized and purified in the chemical laboratory of the V. Karazin Kharkiv National University (Department of Organic Chemistry, thanks to Prof. V. Orlov and Prof. N. Kolos). The TAA thin films were prepared through thermal sublimation and condensation of the substance of the TAA in vacuum (at pressure  $\sim 10^{-5}$  Torr) with a VUP-5M setup. The TAA thin films were deposited on a polished ceramic substrate with an interdigital Au-electrode and this way the planar structure of M-TAA-M was obtained (Fig.5). The distance between the metal electrodes was  $10^5$  nm. The thickness of the TAA films was about 100 nm and it was regulated by the weight of the sublimed substance or duration of the period of the open shutter position. Monitoring of the thin films thickness was carried out by a

quartz resonator and additionally determined by their optical transparency.

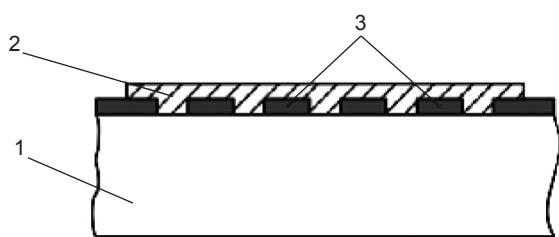


Fig. 5. Planar symmetrical thin films structure Au – TAA – Au: 1 — substrate, 2 — thin film of TAA, 3 — Au electrodes

## RESULT AND DISCUSSION

Fig. 6 demonstrates the volt-ampere characteristic of planar thin films Au – TAA – Au – structure under dark conditions, obtained by us.

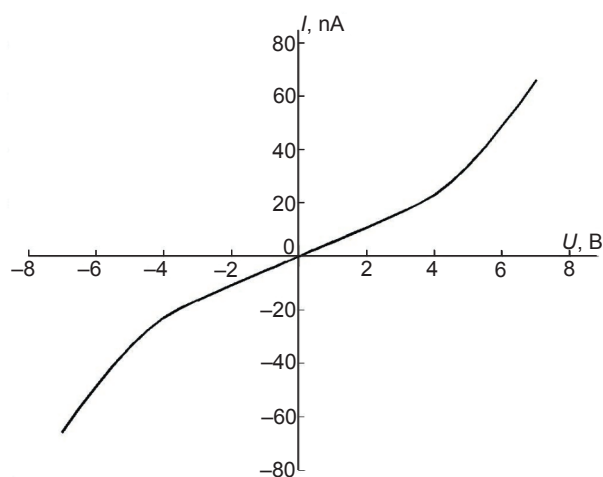


Fig. 6. Volt-ampere characteristic of planar Au – TAA – Au – structure

It can be seen that this volt-ampere characteristic is symmetric with respect to the center of coordinates and has two sections with different slopes. Charge transport in organic semiconductor thin films with ohmic contacts, as is known, depends on the electrical field strength. Charge transport by thermal carrier dominates at the low electrical field. The injected carriers are compensated by dielectric relaxation process and no net charges build up in the film. At the high electrical field, however, the injected carrier density exceeds the thermal carrier density. The injected carriers form space charges to limit the current flow. Therefore, the conduction mechanism is called space-charge-limited conduction (SCLC). The volt-ampere characteristics, obtained by us, as can be seen

from the Fig. 6, have two regions. In region I (at a lower voltage) conduction follows Ohm's law and I–V characteristic in this region can be described by equation [13]:

$$J = qp_0\mu_p \frac{V}{d} = qp_0\mu_p E, \quad (1)$$

where  $J$  is the current density,  $q$  is the elementary charge,  $p_0$  is the thermal carrier density,  $\mu_p$  is the hole mobility and  $d$  is the electrode spacing.  $E$  is electrical field strength.

In region II (at a higher voltage) conduction is SCLC and can be described by the Geurst equation [14], which is valid for metal-organic semiconductor-metal structures of the planar type:

$$J = \frac{2\mu_p \varepsilon}{\pi} \cdot \frac{V^2}{d^2}, \quad (2)$$

where  $\varepsilon$  is dielectric permittivity of an organic thin film.

The transition from ohmic to SCLC conductivity in this investigation takes place at a voltage of 4 V i. e. at an electric field strength  $E \sim 4 \times 10^4$  V/m. Our results obtained for the TAA films agree well with the results obtained in [15] for nickel phthalocyanine thin films, in which the authors also observed the ohmic conduction at lower voltages followed by space-charge-limited current at higher voltages.

## CONCLUSION

In the present work the volt-ampere characteristic of planar thin films symmetric structure Au – dihydrodibenzotetraaza[14]annulene – Au is investigated. Conductivity on direct current in this structure at room temperature reveal an ohmic conduction due to thermally generated carriers in the lower voltage range, followed by SCLC conductivity due to injected carrier in the higher range. The transition from ohmic to SCLC conductivity takes place at electric field strength  $E \sim 4 \times 10^4$  V/m.

This work was partially funded by the scientific research, funding by Ministry of Education and Science of Ukraine, the State registration number 0117U004875.



## REFERENCES

1. Eugenio Cantatore (ed.) Applications of Organic and Printed Electronics. A Technology-Enabled Revolution. — Springer Science+Business Media New York, 2013 — 180 p.
2. Ostroverkhova O. Organic Optoelectronic Materials: Mechanisms and Applications // Chemical Reviews. — 2016. — Vol. 116, No. 22. — P. 13279–13412.
3. Ogawa S. (Ed.) Organic Electronics Materials and Devices. — Springer Japan, 2015. — 245 p.
4. Global markets for printed electronics / publication of the company Amonanoink [http://www.amonanoink.co.kr/amotech/keshet\\_Content.php?kc\\_id=90](http://www.amonanoink.co.kr/amotech/keshet_Content.php?kc_id=90)
5. Chang J. S., Facchetti A. F., Reuss R. A. Circuits and Systems Perspective of Organic / Printed Electronics: Review, Challenges, and Contemporary and Emerging Design Approaches // IEEE Journal on emerging and selected topics in circuits and systems. — 2017. — Vol. 7, No. 1. — P. 7–26.
6. Koch N. Organic Electronic Devices and Their Functional Interfaces // Chem. Phys. Chem. — 2007. — Vol. 8, No. 10. — P. 1438–1455.
7. Socol M., Preda N., Stanculescu A., Stanculescu F., Socol G. Heterostructures Based on Porphyrin / Phthalocyanine Thin Films for Organic Device Application. — Ch. 5 (P. 85–118) in book: Yilmaz Y. (ed.) Phthalocyanines and Some Current Applications. — InTech., 2017. — 244 p.
8. Rani V., Sharma A., Kumar P., Singh B., Ghosh S. Charge transport mechanism in copper phthalocyanine thin films with and without traps // RSC Advances. — 2017. — Vol. 7. — P. 54911–54919.
9. Kiran M. R., Ulla H., Satyanarayan M. N., Umesh G. Effect of deposition rate on the charge transport in Vanadyl-phthalocyanine thin films // Synthetic Metals. — 2017. — Vol. 224. — P. 63–71.
10. Orlov V., Udovitskiy V. The dibenzotetraaza[14]annulene-based compounds and materials: properties and applications // Physical Surface Engineering. — 2014. — Vol. 12, No. 3. — P. 372–385.
11. Wu Q. H., Zhao P., Su Y., Li S. J., Guo J. H., Chen G. Spin transport of dibenzotetraaza[14]annulene complexes with first row transition metals // RSC Advances. — 2015. — Vol. 5. — P. 52938–52944.
12. Wu Q. H., Zhao P., Chen G. Magnetic transport properties of DBTAA-based nanodevices with graphene nanoribbon electrodes // Organic Electronics. — 2015. — Vol. 25. — P. 308–316.
13. Kao K. C., Hwang W. Electrical Transport in Solids, With Particular Reference to Organic Semiconductors. — Oxford: Pergamon Press, 1981. — 660 p.
14. Geurst J. A. Theory of space-charge-limited currents in thin semiconductor layers // Physica Status Solidi, B. — 1966. — Vol. 15, No. 1. — P. 107–118.
15. Anthopoulos T. D., Shafai T. S. SCLC measurements in nickel phthalocyanine thin films // Physica Status Solidi, A. — 2000. — Vol. 181, No. 2. — P. 569–574.

PACS: 42.60. Da; 87.58.-b

## РЕЗОНАНСНЫЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ КОНСТАНТ И ОМИЧЕСКИХ ПОТЕРЬ В БИОЛОГИЧЕСКИХ ОБЪЕКТАХ

**А. Н. Довбня, В. П. Ефимов, Г. Д. Крамской**

*Национальный Научный Центр  
«Харьковский физико-технический институт»,  
г. Харьков*

Поступила в редакцию 29.12.2017.

Анализируются влияния краевых эффектов электрического поля и диэлектрической проницаемости многослойного конденсатора на истинное значение диэлектрической постоянной. В качестве аналога биообъекта выбран многослойный конденсатор.

**Ключевые слова:** диэлектрическая проницаемость, краевые эффекты, омические потери, поверхностный заряд, напряженность поля.

## РЕЗОНАНСНИЙ МЕТОД ВИМІРЮВАННЯ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ КОНСТАНТ ТА ОМІЧНИХ ВТРАТ В БІОЛОГІЧНИХ ОБ'ЄКТАХ

**А. М. Довбня, В. П. Єфімов, Г. Д. Крамської**

Аналізуються впливи крайових ефектів електричного поля та діелектричної проникності багатошарового конденсатора на справжнє значення діелектричної константи. Як аналог біооб'єкта обрано багатошаровий конденсатор.

**Ключові слова:** діелектрична проникність, крайові ефекти, омичні втрати, поверхневий заряд, напруженість поля.

## A RESONANCE METHOD FOR MEASURING DIELECTRIC CONSTANTS AND OHMIC LOSSES IN BIOLOGICAL OBJECTS

**A. N. Dovbnya, V. P. Yefimov, G. D. Kramskoy**

Influence of the edge effects of an electric field, and the dielectric permeability of a multilayer capacitor on the dielectric constant true value have been analyzed. A multi-layer capacitor has been chosen to serve as a an analog of a biological object.

**Keywords:** dielectric permeability, edge effects, ohmic losses, superficial charge, field tension.

### ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время невозможно представить биологический объект, не подвергающийся влиянию внешних канцерогенных факторов наряду с внутренними природными мутациями в организме. Не удается точно определить, явилась ли причиной болезни слабость иммунной системы против внутренней природной мутации клеток или решающими оказались внешние канцерогенные факторы. Нельзя однозначно определить, какая именно защита спасает 80 % людей от онкологических заболеваний, поэтому нет достаточных оснований полагаться полностью на помощь иммунологии без ее усиления [1]. Основным источником ослабления иммунной системы и развития всевозможных болезней, в том числе онкологических является засорение ядовитыми веществами (токсинами) кровеносной системы.

Детоксикация сосудов кровеносной системы позволит усилить воздействие иммунной системы, и соответственно, даст ей возможность подавлять как доброкачественные, так и злокачественные новообразования. Нами предложен способ детоксикации сосудов кровеносной системы, который заключается в следующем: исследуемый биообъект помещается в прямоугольный резонатор дециметрового диапазона длин волн. К нему прикладываются поперечные статические электрическое и магнитное поля. Под воздействием этих полей происходит ускорение и вращение ионов, содержащихся в крови и, соответственно выбивание токсинов из стенок сосудов. Контроль за осуществлением детоксикации производится по изменению диэлектрической постоянной объекта резонансным методом [2].

## 1. ДИЭЛЕКТРИЧЕСКАЯ ПРОНИЦАЕМОСТЬ МНОГОСЛОЙНОГО КОНДЕНСАТОРА

Поскольку в качестве аналога биообъекта принят многослойный конденсатор, то необходимо провести исследования влияния краевых эффектов и многослойности на истинное значение его компонентов. Диэлектрический цилиндр, наполненный жидкостью, установлен в прямоугольный резонатор для измерения диэлектрических параметров (диэлектрической проницаемости  $\epsilon$  и тангенса угла потерь  $\text{tg}\delta$ ) должен иметь значительно меньшие размеры по сравнению с размерами резонатора для сохранения в нем нормального распределения электрического поля. Этот цилиндр с жидкостью, расположенном в максимальном электрическом поле резонатора, можно рассматривать как внесение дополнительной емкости в резонатор. Поскольку торцы цилиндра перпендикулярны напряженности электрического поля, то такую систему можно рассматривать как конденсатор, состоящий из отдельных разных последовательно включенных диэлектриков. В нашем случае это воздух ( $\epsilon = 1$ ), фторопласт ( $\epsilon = 2$ ) и вода ( $\epsilon = 80$ ). Вода (полярные молекулы) выбрана как образец диэлектрика с высокой диэлектрической проницаемостью сравнимой с проницаемостью крови биообъекта. Общая высота цилиндра  $l = 45$  мм, равная узкой стенке резонатора, диаметр  $D = 8$  мм, толщина дна и крышки по 0,5 мм.



Рис. 1. Расположение диэлектриков в многослойном конденсаторе

Где  $E_1, \epsilon_1, C_1; E_2, \epsilon_2, C_2; E_3, \epsilon_3, C_3$  — напряженность электрического поля, диэлектрическая проницаемость и емкость диэлектриков.  $V_1, V_2$  — потенциалы на пластинах конденсатора.  $V_1', V_2'$  — потенциалы на границах диэлектриков. Определим суммарную диэлектрическую проницаемость

$\epsilon_p$  трехслойного конденсатора. Сначала рассмотрим систему, состоящую из двух диэлектриков воздуха  $\epsilon_1 = 1$  и воды  $\epsilon_2 = 80$ . Емкость конденсатора

$$C = \theta / (V_1 - V_2) = \frac{S\epsilon}{4\pi l},$$

$\theta$  — заряд на поверхности пластин,  $(V_1 - V_2)$  — разность потенциалов между ними,  $E_0 = 4\pi\sigma$  — напряженность электрического поля в конденсаторе при воздушном заполнении,  $\sigma$  — плотность заряда на пластинах конденсатора.

Напряженность поля в первом слое диэлектрика —

$$E_1 = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon_1} = \frac{E_0}{\epsilon_1} = \frac{V_1 - V_1'}{l_1},$$

во втором слое —

$$E_2 = \frac{4\pi\sigma}{\epsilon_2} = \frac{E_0}{\epsilon_2} = \frac{V_1' - V_2'}{l_2};$$

$$V_1 - V_2 = E_1 l_1 + E_2 l_2 = E_0 \left( \frac{l_1}{\epsilon_1} + \frac{l_2}{\epsilon_2} \right);$$

$$C_0 = \frac{\theta}{V_1 - V_2'} = \frac{S}{4\pi} \left( \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{l_1 \epsilon_2 + l_2 \epsilon_1} \right) = \epsilon S / 4\pi l'.$$

$C_0$  — суммарная емкость системы из двух последовательно соединенных диэлектриков как  $l' = l_1 + l_2$ ,

$$\epsilon_0 = l' \left( \frac{\epsilon_1 \epsilon_2}{l_1 \epsilon_2 + l_2 \epsilon_1} \right). \quad (1)$$

Аналогичным способом можно рассчитать диэлектрическую проницаемость конденсатора, состоящего из трех диэлектриков, считая первые два диэлектрика как один с диэлектрической постоянной  $\epsilon_0$ . Тогда выражение для вычисления общей диэлектрической постоянной  $\epsilon_p$  конденсатора, состоящего из трех последовательно включенных диэлектриков имеет вид

$$\epsilon_p = l \left( \frac{\epsilon_0 \epsilon_3}{l_1 \epsilon_3 + l_3 \epsilon_0} \right). \quad (2)$$

Подставляя выражение (1) в (2) получим развернутую формулу для вычисления диэлектрической проницаемости

трехслойного конденсатора без учета краевых эффектов

$$\epsilon_p = l \left( \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}{l_1 \epsilon_2 \epsilon_3 + l_2 \epsilon_1 \epsilon_3 + l_3 \epsilon_1 \epsilon_2} \right). \quad (3)$$

Полученные выражения (2, 3) для расчета многослойного конденсатора справедливы при бесконечных линейных размерах пластин с расстоянием между ними значительно меньше их размеров. В этом случае можно считать, что распределение заряда на поверхности пластин и электрического поля между ними равномерное, но на практике конденсатор имеет конечные размеры.

## 2. КРАЕВОЙ ЭФФЕКТ И ВКЛАД ЕГО В ВЕЛИЧИНУ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ ПРОНИЦАЕМОСТИ

В зависимости от размеров пластин и расстояния между ними может произойти нарушение равномерности распределения заряда по их поверхности и однородности поля между ними. С уменьшением этого соотношения между размерами пластин и увеличением расстояния между ними приводит к скоплению заряда на их краях и, соответственно, к нарушению однородности поля вблизи краев. Линии поля, при этом, уплотняются, деформируются и вываливаются за края пластин. Они могут не только начинаться и оканчиваться на внутренних краях, но начинаться и оканчиваться на внешних краях пластин (см. рис. 2).

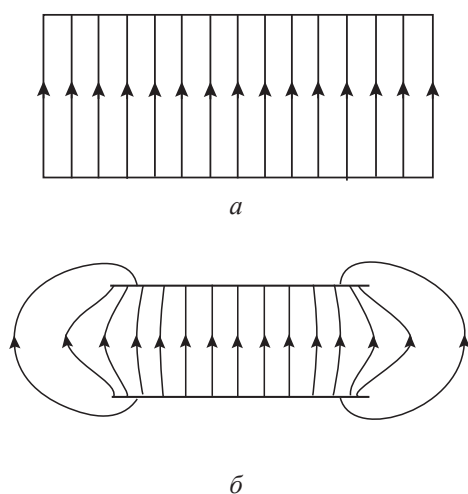


Рис. 2. Распределение поля в конденсаторе, *a* — поле плоского конденсатора без учета краевых эффектов, *б* — с учетом краевых эффектов

Заряженный конденсатор содержит в себе запасенную электрическую энергию, которая выделяется при его разряде. Эта энергия взаимодействует с обкладками конденсатора, заряженными разноименными зарядами. Величина запасенной энергии

$$W = \frac{\theta U}{2} = C \frac{U^2}{2} = \frac{S}{8\pi l} (E_0 l)^2 = \frac{E_0^2}{8\pi} V,$$

$V = S l$  — объем конденсатора. Объемная плотность электрического поля

$$W = \frac{1}{8\pi} E_0^2. \quad (4)$$

Сила, действующая между обкладками конденсатора,

$$F = \theta E = \frac{\theta E_0}{2} = \frac{\sigma S E_0}{2} = S E_0^2 / 8\pi,$$

поле одной пластины  $E = E_0 / 2$ .

Сила действует только на площадь одной противоположной пластины, но сама на себя пластина не действует. Сила направлена внутрь конденсатора, она не давит пластину, а ее тянет. Давление электрического поля

$$P = F / S = W = \frac{1}{8\pi} E_0^2.$$

Давление и объемная плотность электрического поля равнозначны. Объемная плотность электрического поля порождает эквивалентное давление электрического поля. Если конденсатор заполнить диэлектриком с диэлектрической постоянной  $\epsilon$ , то энергия, объемная плотность, электрическая сила взаимодействия и давление в конденсаторе уменьшается в  $\epsilon$  раз

$$W = \frac{1}{8\pi \epsilon} E_0^2 V; F = \frac{1}{8\pi \epsilon} E_0^2 S, P = \frac{1}{8\pi \epsilon} E_0^2. \quad (5)$$

Формулы (5) справедливы не только для электростатических полей, но и для электрических полей, меняющихся во времени.

Таким образом, из выше описанного можно сделать вывод. Краевой эффект, возникающий на краях обкладок конденсатора, зависит от величины объемной плотности электрического поля (давления). Величина объемной плотности зависит от формы и размеров обкладок, расстояния между ними, диэлектрической проницаемости среды и однородности поля. С увеличением давления электрического поля происходит сгущение и деформация линий электрического поля и, соответственно, с их вывалом за пределы обкладок. Деформация и вывал силовых линий происходит на краях обкладок и они порождают краевой эффект (см. рис. 2б). Краевой эффект можно уменьшить введением в конденсатор диэлектрика с большой диэлектрической проницаемостью. При наличии краевых эффектов емкость конденсатора  $C_u$ , состоящая из двух параллельно включенных емкостей, будет равна сумме этих емкостей — емкости с однородным полем  $C_p$  и емкости краевых эффектов ( $C_{кр}$ ). Параллельное соединение этих емкостей объясняется тем, что они находятся под общим потенциалом

$$C_u = C_p + C_{кр}; \epsilon_u = \epsilon_p + \epsilon_{кр}. \quad (6)$$

Расчет  $\epsilon_p$  производится при отсутствии краевых эффектов ( $C_{кр} = 0$ ,  $\epsilon_{кр} = 0$ ), что соответствует бесконечным линейным размерам пластин и очень малому расстоянию между пластинами ( $\ell \ll S$ ). На практике пластины имеют конечные размеры. При малых размерах пластин и расстоянием между ними сравнимое с их размерами, краевая емкость может оказать значительное влияние на истинную величину. Строгий расчет емкости плоского конденсатора с учетом краевых эффектов представляет сложную и трудоемкую задачу. Поскольку емкость конденсатора зависит от геометрических размеров обкладок, их взаимного расположения и диэлектрической проницаемости среды. Точное аналитическое решение краевого эффекта возможно для ряда простейших систем. Приближенное аналитическое выражение для емкости можно получить с помощью метода средних потенциалов [3], который основан на том, что электрическая

емкость слабо зависит от распределения заряда на пластинах конденсатора, для чего надо вычислить ряд поверхностных интегралов. Кроме этого имеется ряд методов решения краевой задачи такие, как комפורные отображения эквивалентных зарядов, интегральных уравнений Лямэ (при зависимости потенциала от одного параметра), сеток и других методов. Все эти методы расчета основаны на всевозможных предположениях и допущениях. Основным допущением является малые расстояния между обкладками ( $\ell \ll S$ ). А если система состоит из нескольких разных диэлектриков и с размерами пластин сравнимыми или меньше расстояния между ними ( $\ell \geq S$ ), то неизвестно, есть ли такой метод расчета краевого эффекта с данным условием. Нами получена эмпирическая формула учета краевых эффектов  $\epsilon_{кр}$ , при выше указанных условиях ( $\ell \geq S$ ), которая имеет вид

$$\epsilon_{кр} = 0,7 \left[ \frac{1}{x+0,1} + 50x - (1,5x^3)^{9,7} \right], \quad (7)$$

где

$$X = \frac{h}{l}; h — \text{высота столба воды в цилиндре,}$$

$l$  — высота цилиндра ( $l = 45$  мм),  $0,1 \leq X \leq 1$ .

Кроме того, для расчета диэлектрической постоянной цилиндра, заполненного водой, необходимо учесть его собственную диэлектрическую постоянную  $\epsilon^*$ . Общее выражение для диэлектрической проницаемости  $\epsilon_u$  представлено в виде

$$\epsilon_u = \epsilon_p + \epsilon_{кр} + \epsilon^*. \quad (8)$$

Диэлектрическую постоянную  $\epsilon^*$  можно измерить резонансным методом или рассчитать [2]. Измеренная величина  $\epsilon^* = 3,04$ . Исходя из уравнения (8)

$$\epsilon_u = \epsilon^* + l \left( \frac{\epsilon_1 \epsilon_2 \epsilon_3}{l \epsilon_2 \epsilon_3 + l_2 \epsilon_1 \epsilon_3 + l_3 \epsilon_1 \epsilon_2} \right) + 0,7 \left[ \frac{1}{x+0,1} + 50x - (1,5x^3)^{9,7} \right]. \quad (9)$$

### 3. МЕТОДИКА РАСЧЕТА И АНАЛИЗ СИСТЕМЫ

Значение диэлектрической проницаемости многослойного диэлектрика от высоты столба воды в цилиндре определяется из выражения

$$\epsilon_p = \epsilon_u - \epsilon_{kp} - \epsilon^* = \epsilon_u - \epsilon^* - 0,7 \left[ \frac{1}{x+0,1} + 50x - (1,5x^3)^{0,7} \right].$$

Из выражения (3) определяется конкретная компонента диэлектрической проницаемости (например,  $\epsilon_2$ )

$$\epsilon_2 = \frac{\epsilon_p \epsilon_1 \epsilon_3}{l \epsilon_1 \epsilon_3 - l \epsilon_p \epsilon_3 - l_3 \epsilon_1 \epsilon_p}. \quad (10)$$

При снижении столба воды меньше 0,8 высоты цилиндра величина  $\epsilon_p$  значительно уменьшается и ее невозможно достаточно точно определить по экспериментальным данным. На рис. 3 приведено семейство кривых зависимостей диэлектрических постоянных многослойного конденсатора от высоты столба воды в цилиндре. 1 — расчетная кривая без краевых эффектов, 2 — экспериментально измеренная кривая с учетом  $\epsilon^*$ . 3 — расчетная кривая краевых эффектов, определенная за счет вычитом значений  $\epsilon_p$  кривой 1 из значений кривой 2, при общей высоте столба воды.

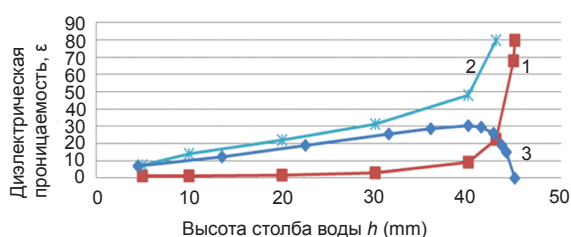


Рис. 3. Выделение краевых эффектов

Кривая 1 (нижняя) — рассчитана по формуле (3), кривая 2 (верхняя) — экспериментально измерена резонансным методом, кривая 3 (средняя) — рассчитана по формуле (7). Из рисунка 3 следует, что измеренная кривая 2 с учетом краевого эффекта (кривая 3) хорошо согласуются с кривой 1.

### 3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ОПТИМАЛЬНОГО ОБЪЕМА ДИЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ЦИЛИНДРА, ОГРАНИЧЕННОГО ЩЕЛЬЮ ЭКРАНА

При внесении в резонатор возмущающего тела большого размера происходит значительное понижение резонансной частоты, что может привести к появлению дополнительной резонансной частоты второго типа колебаний. Это позволяет проводить исследования биообъекта на частотах двух типов колебаний. В нашем случае в полуволновом резонаторе, при внесении возмущающего тела в виде экранированного диэлектрического цилиндра большого размера (длина  $l = 130$  мм, диаметр 30 мм), возникают два типа колебаний: один на частоте  $f_p = 474, 550$  МГц, второй на частоте  $f_p = 800$  МГц.

Для определения оптимального объема используется резонансный метод расчета диэлектрической постоянной.

$$\epsilon_1 = 1 + 0,5 \frac{\Delta f_1}{f_p} \frac{V_p}{V_\epsilon} \text{ — без воды в цилиндре,}$$

$$\epsilon_2 = 1 + 0,5 \frac{\Delta f_2}{f_p} \frac{V_p}{V_\epsilon} \text{ — с водой в цилиндре.}$$

$$\Delta f_1 = f_0 - f_{p1}, \Delta f_2 = f_0 - f_{p2}.$$

Истинное значение диэлектрической проницаемости воды в щелевом объеме составляет  $\epsilon_2 - \epsilon_1 = \epsilon_u$ . Для резонансных частот  $f_{1p} = 800$  МГц и  $f_{2p} = 753, 550$  МГц величина  $\epsilon_u = 8,764$ .

Оптимальный объем щели равен

$$V_0 = \frac{0,5 \Delta f}{f_{1p}} \frac{V_p}{\epsilon_u - 1}, (V_p \text{ — объем резонатора,}$$

диаметр экранированного цилиндра  $d = 30$  мм, ширина щели  $l = 15$  мм) величина  $V_0 = 10,6 \text{ см}^3$ )

Для резонансных частот  $f_{1p} = 474, 550$  МГц и  $f_{2p} = 464, 223$  МГц, величина  $\epsilon_u = 3,28$ . Оптимальный объем щели на частоте  $f_{1p} = 474, 550$  МГц составляет  $V_0 = 15,3 \text{ см}^3$ .

### 3.2. ПОТЕРИ ВЧ-МОЩНОСТИ В ОБЪЕМЕ ЩЕЛИ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ЧАСТОТЫ

Добротность резонатора  $Q = \frac{\dot{\omega}W}{p}$ , где  $\dot{\omega}$ ,  $w$ ,  $p$  — резонансная частота резонатора, запасенная энергия и омические потери соответственно.

1. Без воды в диэлектрическом цилиндре

$$Q_1 = \frac{\dot{\omega}1W1}{p1}, P1 = \frac{\dot{\omega}1W1}{Q1},$$

2. С водой в диэлектрическом цилиндре

$$Q_2 = \frac{\dot{\omega}2W2}{p2}, P2 = \frac{\dot{\omega}2W2}{Q2}.$$

Полагая, что  $\dot{\omega}1 \approx \dot{\omega}2$ ,  $W1 \approx W2$  омические потери составляют

$$\Delta P = P2 - P1 = P2 \left( 1 - \frac{P1}{P2} \right);$$

$$\frac{\Delta P}{P2} = \left( 1 - \frac{P1}{P2} \right) = \left( 1 - \frac{Q2}{Q1} \right).$$

При резонансной частоте  $f1p = 800$  МГц и без воды в диэлектрическом цилиндре величина добротности составляет  $Q1 = 1045$ . При наличии воды и частоте  $f2p = 753,55$  МГц добротность равна  $Q2 = 151$ . Потери ВЧ-мощности  $\frac{\Delta P}{P2} = \left( 1 - \frac{Q2}{Q1} \right) = 85\%$ .

На резонансной частоте  $f1p = 474,550$  МГц добротность составляет  $Q1 = 1630$ , на частоте  $f2p = 464,223$  МГц величина  $Q2 = 1300$ . Потери ВЧ-мощности

$$\frac{\Delta P}{P2} = \left( 1 - \frac{Q2}{Q1} \right) = 20\%.$$

Выводы: 1. На частоте  $f_p = 800$  МГц ширину щели необходимо уменьшить. 2. На частоте  $f_p = 474,550$  МГц можно сохранить размер ширины щели такой же  $l = 15$  мм или уменьшить так, чтобы один размер щели

применять на обеих частотах ( $f_p = 800$  МГц и  $f_p = 474,550$  МГц).

Измерена зависимость добротности резонатора (см. рис. 4) от высоты столба воды в диэлектрическом цилиндре (диаметр 8 мм, высота 45 мм).

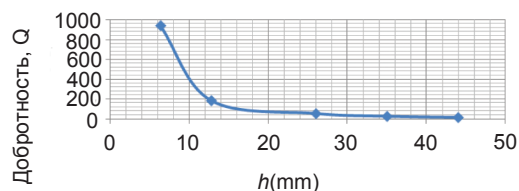


Рис. 4. Изменение добротности резонатора от уровня столба воды в диэлектрическом цилиндре

### ВЫВОДЫ

Контроль изменения состояния организма биообъекта, помещенного в прямоугольный резонатор, осуществляется путем измерения его диэлектрической проницаемости. Повышение чувствительности процессов измерения диэлектрической проницаемости происходит за счет учета краевых эффектов в диэлектриках биологических структур.

Основным условием при вводе компонентов иммунной системы в ткани и органы является прозрачность эндотелиальных мембран кровеносных сосудов от холестерина и кальция. Было обнаружено, что диэлектрическая постоянная и добротность резонатора зависят от положения цилиндра с водой (вертикальное, горизонтальное) при высоте столба воды меньше высоты узкой стенки волновода при одинаковом объеме воды.

Таким образом, полученные данные дают возможность наблюдать за истинным изменением состояния организма биологического объекта, помещенного в прямоугольный резонатор, при воздействии на него статических поперечных электрического и магнитного полей с контролем ВЧ-измерением.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Ройт А. кн. Основы иммунологии. // Пер. с англ. — М.: Мир, 1991. — 328 с.
2. Dovbnya A. N., Yefimov V. P., Kramskoy G. D. Suppression of malignant neoplasms in biological structures by method of immune therapy // Problem of Atomic Science and Technology. — 2017, No. 6 (112). Series: «Nuclear Physics Investigation» (69). — P. 142–144.

3. Сивков М. А., Алешин Ю. К. Специальное решение уравнения реального конденсатора в случае статики. XXII Международная научная конференция «Ломоносов — 2015», Москва. Физический факультет МГУ имени М. В. Ломоносова, <https://lomonosov-msu.ru/>

#### REFERENCES

1. Rojt A. kn. Osnovy immunologii. // Per. s angl. — M.: Mir, 1991. — 328 p.  
2. Dovbnya A. N., Yefimov V. P., Kramskoy G. D. Suppression of malignant neoplasms in biological structures by method of immune

therapy // Problem of Atomic Science and Technology. — 2017, No. 6 (112). Series: «Nuclear Physics Investigation» (69). — P. 142–144.

3. Sivkov M. A., Aleshin Yu. K. Special'noe reshenie uravneniya real'nogo kondensatora v sluchae statiki. XXII Mezhdunarodnaya nauchnaya konferenciya «Lomonosov — 2015», Moskva. Fizicheskij fakul'tet MGU imeni M. V. Lomonosova, <https://lomonosov-msu.ru>



## ПРИГОТОВЛЕНИЕ ТОНКИХ ПЛЁНОК TmTe И ИХ ОПТИЧЕСКИЕ, ЭЛЕКТРОФИЗИЧЕСКИЕ И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА

**З. Джабуа, Н. Туркадзе, А. Гигинеишвили**

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

Поступила в редакцию 29.12.2017

Разработана технология приготовления тонких кристаллических плёнок TmTe методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников — Tm и Te. При комнатной температуре в области энергии фотонов 0,6–3,9 эВ измерен спектр поглощения приготовленных плёнок. Выявлено, что спектр поглощения имеет сложный характер с четырьмя максимумами. В температурной области 95–500 К исследована температурная зависимость удельного электросопротивления, постоянной Холла и термо-ЭДС. Показано, что согласно измерениям постоянной Холла плёнки имеют *n*-тип проводимости, а согласно измерениям термо-ЭДС — *p*-тип проводимости. Методом полного истирания измерена относительная механическая прочность плёнок и установлено, что относительная механическая прочность плёнок зависит от материала подложки.

**Ключевые слова:** тулия теллурид, термическое испарение, плёнка, оптическое поглощение, электросопротивление, постоянная Холла, термо-ЭДС, механическая прочность.

## ПРИГОТУВАННЯ ТОНКИХ ПЛІВОК TmTe І ЇХ ОПТИЧНІ, ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ТА МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ

**З. Джабуа, Н. Туркадзе, А. Гігінеішвілі**

Розроблено технологію приготування тонких кристалічних плівок TmTe методом вакуумно-термічного випаровування з двох незалежних джерел — Tm і Te. При кімнатній температурі в області енергії фотонів 0,6–3,9 еВ виміряно спектр поглинання виготовлених плівок. Виявлено, що спектр поглинання має складний характер з чотирма максимумами. У температурній області 95–500 К досліджена температурна залежність питомого електроопору, постійної Хола і термо-ЕРС. Показано, що відповідно до вимірів постійної Хола плівки мають *n*-тип провідності, а відповідно до вимірів термо-ЕРС — *p*-тип провідності. Методом повного стирання виміряна відносна механічна міцність плівок і встановлено, що відносна механічна міцність плівок залежить від матеріалу підкладки.

**Ключові слова:** тулію телурид, термічне випаровування, плівка, оптичне поглинання, електроопір, постійна Хола, термо-ЕРС, механічна міцність.

## PREPARATION OF TmTe THIN FILMS AND THEIR OPTICAL, ELECTROPHYSICAL AND MECHANICAL PROPERTIES

**Z. Jabua, N. Turkadze, A. Giginishvili**

A processes has been developed for grown of thin crystalline films by thermal evaporation using Tm and Te separate sources. At room temperature the optical spectra of absorption have been studied at photon energy 0.6–3.9 eV. Temperature dependences of specific resistance, Hall constants and thermo-EMF are measured in temperature area 95–500 K. It is shown that according to measurements of a constant of Hall of a film have conductivity *n*-type, and according to measurements a thermo-EMF — conductivity *p*-type. The method of complete abrasion measured the relative mechanical durability of films. Researches showed that the relative mechanical durability of films depends on substrate material.

**Keywords:** thulium telluride, thermal evaporation, film, optical absorption, electrical resistance, Hall constant, thermo-EMF, mechanical durability.

## ВВЕДЕНИЕ

Соединения редкоземельных металлов (РЗМ) с элементами VI группы периодической системы привлекают внимание исследователей своими интересными физическими свойствами [1–4]. Но не все соединения такого состава исследованы достаточно полно. Это особенно касается тонких плёнок. Известно, что часто свойства тонких плёнок отличаются от свойств объемного материала, поэтому разработка технологии приготовления тонких плёнок халькогенидов РЗМ и изучение их свойств является интересной задачей. К таким малоизученным соединениям относится монотеллурид тулия. В данной работе разработана технология приготовления тонких кристаллических плёнок TmTe на различных подложках, измерен спектр поглощения, исследованы электрофизические и механические свойства приготовленных плёнок.

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДАННЫЕ

Поликристаллические плёнки TmTe толщиной 0,6–1,9 мкм длиной 9 мм и шириной 5 мм приготовлены методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников Tm и Te. Испарение компонентов проводили джоулевыми испарителями. В процессе напыления температуры испарителей Tm и Te соответственно равнялись  $\sim 1195 \pm 10$  К и  $\sim 790 \pm 10$  К. Расстояния от испарителей Tm и Te до подложки соответственно были равны  $\sim 50$  мм и  $\sim 40$  мм. Угол наклона оси испарителя Tm по отношению к нормали поверхности подложки составлял  $\sim 30^\circ$ , а для Te  $\sim 35^\circ$ . Скорость напыления плёнок была равна  $\sim 40$ – $45$  Å/с. В разных экспериментах температуру подложки меняли в пределах 780–1150 К. В качестве исходных материалов служили тулий марки TmM-1 (суммарным содержанием контролируемых примесей La, Ce, Nd  $\leq 0,2$  %, Fe  $\leq 0,01$  %, Ca  $\leq 0,01$  %, Cu  $\leq 0,01$  %, Ta  $\leq 0,02$  % и теллур марки Т-сЧ с содержанием теллура 99,999 %.

В качестве подложек использовали пластины прямоугольной формы с размерами  $15 \times 5 \times 1$  мм из ситалла, монокристаллического кремния и сапфира. Фазовый состав и кристалличность плёнок определяли

рентгеновским и электронографическими методами. Рентгенограммы снимались на установке ДРОН-4 при  $\text{CuK}\alpha$  излучении с никелевым фильтром в режиме непрерывной записи со скоростью 0,5–1 град/мин. Идентификацию полученных рентгенограмм проводили путём их сравнения с штрихдиagramмами, построенными на основе рентгенодифрактограмм объемных кристаллов TmTe. Электронограммы снимали на установке марки УЭМВ-100К «на отражение», при ускоряющем напряжении (75–100) кВ. Поверхность приготовленных плёнок снимали во вторичных рентгеновских лучах (установка Camebax-Microbeam). Состав плёнок определяли рентгеновским микрозондовым анализом на той же установке с использованием ЭВМ PDP-11/73. Методом Оже-спектрометрии на установке LAS-200 фирмы «Riber» определяли состав плёнок по толщине. Спектральная зависимость поглощения в области энергии фотонов 0,6–3,9 эВ исследована на установке КСВУ-2.

В области температур 95–500 К измерены температурные зависимости удельного электросопротивления, постоянной Холла и термо-ЭДС. Все измерения проводили на одной и той же серии однофазных плёнок толщиной 1,5 мкм, нанесенных на ситалловую подложку. Удельное электрическое сопротивление измеряли компенсационным методом, постоянную Холла — при постоянном магнитном поле напряженностью  $16 \cdot 10^5$  А/м, а термо-ЭДС — абсолютным методом с поправкой на ЭДС меди. Точность измерения удельного электросопротивления и термо-ЭДС была не хуже 3–4 %, а постоянной Холла — 8–10 %.

В последнее время большое внимание уделяется изучению механических свойств тонких плёнок соединений редкоземельных элементов. Это вызвано тем, что часто плёнки, имеющие интересные электрические, оптические и другие свойства, обладают низкими механическими свойствами, что значительно ограничивает их практическое применение в различных приборах. Существуют многие способы изучения механических свойств плёнок. Из них нами выбран метод полного истирания [5]. Сущность метода (рис. 1) заключается

в том, что о механической прочности плёнки и о степени её прилипания к подложке можно судить по той работе, которую нужно затратить для того, чтобы полностью стереть плёнку с поверхности подложки. На исследуемую плёнку (2) опирается стержень (6), на нижнем конце которого закреплён рабочий материал — кусок замши с нанесенной на нее алмазной пастой. На стержень кладётся груз определённого веса. Соответствующим механизмом (7, 8) стержень приводят в поступательное движение взад и вперёд. Нагрузка на плёнку подбирается таким образом, что самая непрочная плёнка стирается с подложки после нескольких десятков прохождений нагрузки (при увеличении числа прохождений ошибка эксперимента увеличивается). Таким образом, прочность плёнки при постоянной нагрузке практически измеряется числом прохождений, которые требуются для полного истирания плёнки с подложки. Поскольку для описанной методики решающим фактором является толщина плёнки, все исследуемые нами плёнки имели одинаковую толщину — 0,9 мкм, а нагрузка также была одинаковой и составляла 230 г. Точность измерения относительной механической прочности составляет 10–12 %.

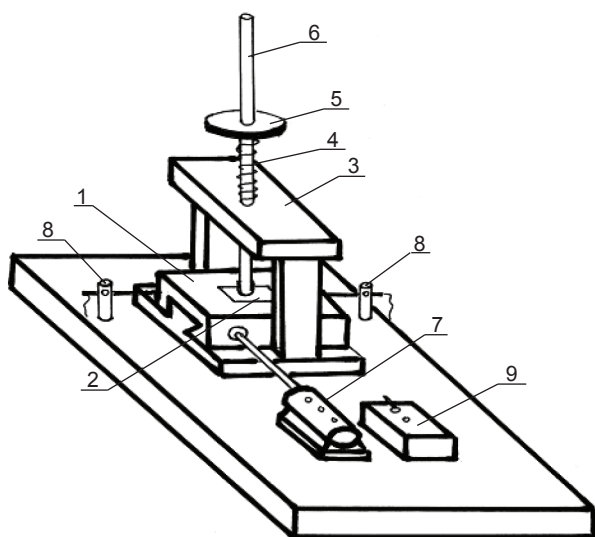


Рис. 1. Схема установки для исследования относительной механической прочности плёнок методом полного истирания: 1 — массивная плита; 2 — исследуемая плёнка; 3 — стойка; 4 — пружина; 5 — диск; 6 — стержень; 7 — электродвигатель; 8 — электрические щупальца; 9 — блок электропитания

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Опыты показали, что оптимальной температурой подложки является 1100 К. При температурах ниже оптимальной верхние слои плёнок содержали металлические включения в виде атомов тулия. При температурах выше 1100 К плёнки были двухфазными: поверхностные слои представляли фазу состава  $Tm_2Te_3$ , а нижние собственно —  $TmTe$ . Только при температуре подложки 1100 К плёнки были однофазными состава  $TmTe$ . Согласно данным рентгенодифрактометрического анализа плёнки имели кристаллическую структуру типа NaCl с параметром решётки  $a = 6,03 \text{ \AA}$ , что хорошо согласуется с литературными данными для объемных образцов  $TmTe$  [6]. Согласно данным рентгеновского микроанализа плёнки содержат  $50,1 \pm 0,2$  ат. % Tm и  $49,1 \pm 0,2$  ат. % Te и по снимкам поверхности плёнки, снятых во вторичных рентгеновских лучах, Tm и Te распределены достаточно равномерно. Оже-спектральный анализ показал, что состав пленок по толщине в пределах ошибки эксперимента ( $\pm 3$  ат. %) не изменяется.

На рис. 2 представлен типичный спектр поглощения плёнок монотеллурида тулия, снятый при комнатной температуре. Из рисунка видно, что спектр имеет четыре хорошо выраженных максимума с энергией 1,25; 2,15; 2,76 и 3,51 эВ.

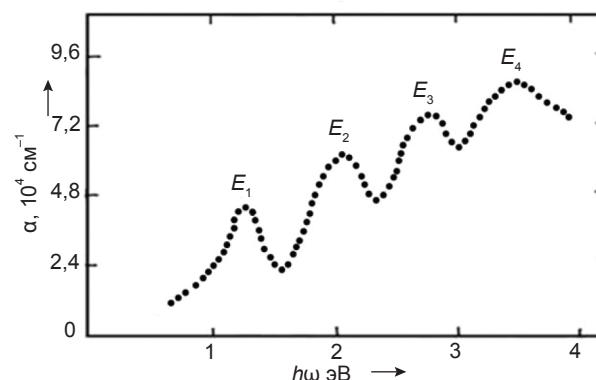


Рис. 2. Спектр поглощения плёнки TmTe

Схема зонного строения монотеллурида тулия не известна. Если воспользуемся методикой, применённой в работе [7] для анализа монохалькогенидов самария, которая основывается на схеме, разработанной Метфесселем [8] для монохалькогенида европия, и спектром поглощения кристаллов

CaF<sub>2</sub> и SrCl, в которые в качестве примеси введён двухвалентный ион самария [9, 10], можно предположить, что край поглощения и первый максимум связаны с переходом 4f электронов в нижнюю подзону 5d(t<sub>2g</sub>), которая имеет два максимума плотности состояния, а полоса с максимумом энергии E<sub>3</sub> связана с переходом электронов на верхнюю подзону 5d(e<sub>g</sub>), которая, в свою очередь, имеет также два максимума плотности состояний из-за спин-орбитального рассеяния. Существует иная интерпретация спектра поглощения SmX [11]. Полный гамильтониан для возбуждённого состояния двухвалентного иона самария 4f<sup>5</sup>5d записывается так:  $H = H(0) + H_{\text{КП}}(d) + H_{\text{ЭО}}(f) + H_{\text{СО}}(f) + H_{\text{ЭО}}(f, d) + H_{\text{СО}}(d) + H_{\text{КП}}(f)$ , где H<sub>КП</sub>, H<sub>ЭО</sub>, H<sub>СО</sub> в гамильтониане обозначают соответственно вклад пар взаимодействия кристаллического поля, электростатического отталкивания и спин-орбитального взаимодействия. Если пренебречь последними тремя членами, в первом приближении также можно пренебречь членом H<sub>СО</sub>(f) поскольку спин-орбитальная связь f-электронов слаба [11]. Кулоновское взаимодействие частично объясняет перерождение 4f кулоновского взаимодействия, создавая секстеты <sup>6</sup>H, <sup>6</sup>F, <sup>6</sup>P. На рис. 3. приведена схема расположения энергетических уровней двухвалентного иона самария в монохалькогенидах самария.

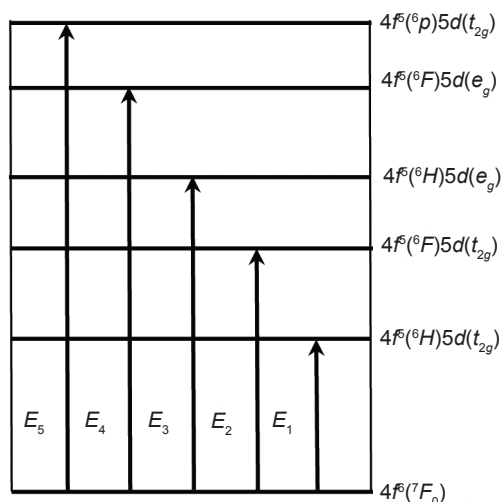


Рис. 3. Схема расположения энергетических уровней иона Sm<sup>2+</sup> в монохалькогенидах

Учитывая всё это спектры поглощения TmTe можно интерпретировать следующими электронными переходами из основного

4f<sup>6</sup>(<sup>7</sup>F<sub>0</sub>) состояния: E<sub>1</sub> — 4f<sup>6</sup>(<sup>6</sup>H)5d(t<sub>2g</sub>), E<sub>2</sub> — 4f<sup>5</sup>(<sup>6</sup>F)5d(t<sub>2g</sub>), E<sub>3</sub> — 4f<sup>5</sup>(<sup>6</sup>H)5d(e<sub>g</sub>), E<sub>4</sub> — 4f<sup>5</sup>(<sup>6</sup>F)5d(e<sub>g</sub>). В интервале температур 95–500 К изучены температурные зависимости постоянной Холла, удельного электросопротивления и термо-ЭДС (рис. 4–6). Все измерения проведены на одних и те же однофазных плёнках состава TmTe, приготовленных на сапфировой подложке. Постоянная Холла измерена на постоянном электрическом токе и при постоянном магнитном поле напряженностью 20000 Эрстед, а удельное электросопротивление — компенсационным методом. Термо-ЭДС измерена абсолютным методом с внесением поправки на термо-ЭДС меди. Точность измерения постоянной Холла была не меньше 8–10 %, удельного электросопротивления — 4–5 %, а термо-ЭДС — 5–6 %.

Опыты показали, что знак постоянной Холла соответствует n-типу проводимости и ее величина с температурой не изменяется (рис. 4), что говорит о том, что с изменением

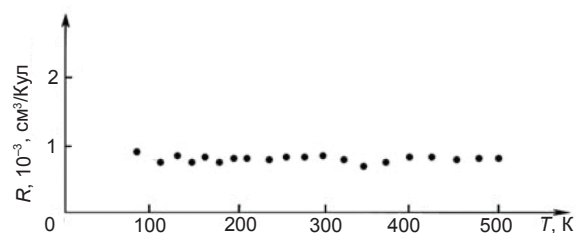


Рис. 4. Зависимость постоянной Холла от температуры плёнки TmTe

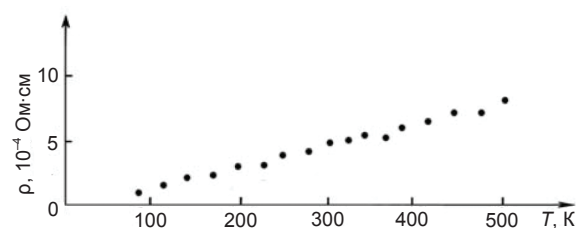


Рис. 5. Зависимость удельного электросопротивления от температуры плёнки TmTe

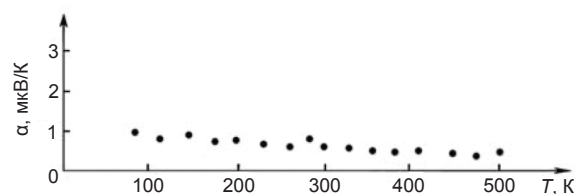


Рис. 6. Зависимость термо-ЭДС от температуры плёнки TmTe

температуры концентрация электронов не изменяется. Из рис. 5 видно, что удельное электросопротивление с температурой почти линейно увеличивается. Всё это свидетельствует о том, что при описании трёхвалентных теллуридов может быть использована модель одновалентного металла.

Термо-ЭДС плёнок TmTe имеет положительный знак и её зависимость от температуры носит сложный характер (рис. 6).

На основе измеренных данных постоянной Холла и удельного электросопротивления вычислены температурные зависимости концентрации и подвижности электронов (рис. 7, 8).

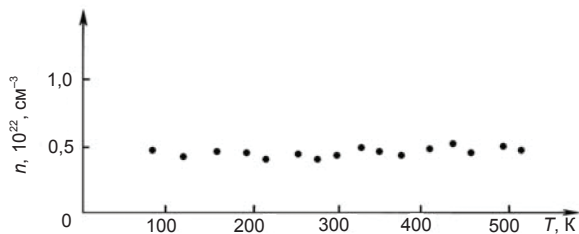


Рис. 7. Зависимость концентрации электронов от температуры плёнки TmTe

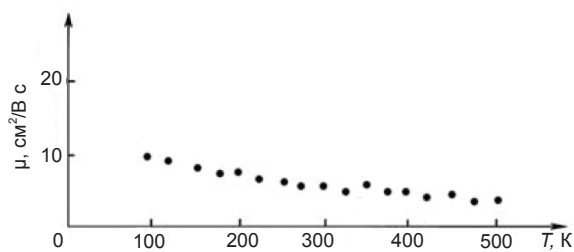


Рис. 8. Зависимость подвижности электронов от температуры плёнки TmTe

Как видно из рисунков, концентрация электронов составляет порядка  $10^{22} \text{ см}^{-2}$  и она почти не изменяется, а подвижность электронов с увеличением температуры уменьшается.

Термо-ЭДС с увеличением температуры сначала увеличивается, а потом уменьшается, как было отмечено выше, и имеет положительный знак.

Нужно отметить, что термо-ЭДС является самым чувствительным кинетическим параметром электрических свойств материала. Как известно, для однозонных металлов

с одним типом носителей заряда термо-ЭДС можно записать так:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_{0T}^2}{3e} \left[ \frac{\delta \ln \sigma(\epsilon)}{\delta \epsilon} \right]_{\epsilon=\zeta},$$

где  $e$  — заряд электрона,  $T$  — абсолютная температура,  $\sigma$  — электропроводность. Из теории известно, что для вычисления электропроводности нужно знать характер изменения  $\sigma(\epsilon)$  в зависимости от положения уровня Ферми, после этого следует вычислить производную  $\sigma(\epsilon)$  по  $\epsilon$  для  $\epsilon = \zeta$ , где  $\zeta$  — фиктивный уровень Ферми. В этом случае величина  $\sigma(\epsilon)$  зависит как от изменения знака носителей заряда, так и от длины свободного пробега в зависимости от квазиимпульса:

$$\alpha = \frac{\pi^2 k_{0T}^2}{3e} \left[ \frac{\delta \ln \lambda}{\delta \epsilon} + \frac{\delta \ln S}{\delta \epsilon} \right]_{\epsilon=\zeta},$$

где  $S$  — площадь поверхности Ферми.

Таким образом, термо-ЭДС является суммой двух членов: первый из них зависит от рассеяния носителей заряда, а второй — от особенности строения зоны Бриллюэна. Комбинация этих двух факторов определяет знак носителей заряда. Известно, что термо-ЭДС таких одновалентных металлов, какими являются Cu, Ag, Au и др. имеет положительный знак, в то время как постоянная Холла имеет отрицательный знак [7]. Такой же эффект наблюдается и для TbS [12].

С другой стороны, в работе [13] отмечено, что и для модели свободных электронов  $\lambda(\epsilon)$  может иметь отрицательный знак в члене  $\frac{\delta \ln \lambda}{\delta \epsilon}$ , или положительный знак термо-ЭДС.

Таким образом, можно заключить, что поведение трёхвалентного иона РЗМ в монокристаллах не противоречит модели, принятой для одновалентных металлов.

В табл. 1 приведены результаты исследования относительной механической прочности плёнок TmTe.

Как видно из табл. 1, относительная механическая прочность плёнок, напыленных на ситалловой и сапфировой подложках, в пределах ошибки эксперимента

## Относительная механическая прочность плёнки TmTe

Число проходов для полного истирания пленки на различных подложках		
Монокристаллический кремний	Ситалл	Сапфир
42–47	68–76	71–78

совпадают, а относительная механическая прочность плёнок, напыленных на монокристаллической подложке кремния, ниже. Этот факт может быть связан с тем, что коэффициент теплового расширения ситалла и сапфира ближе к коэффициенту теплового расширения TmTe, а коэффициент теплового расширения монокристаллического кремния резко отличается от коэффициента теплового расширения TmTe, как это видно из табл. 2. Чем больше разность коэффициентов теплового расширения подложки и плёнки, тем большее механическое напряжение возникает в плёнке, что в конечном счёте уменьшает механическую прочность.

Это хорошо согласуется с данными, полученными в работе [16] для плёнок Tm<sub>2</sub>S<sub>2</sub> на подложках из монокристаллического кремния, ситалла и сапфира.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана методика синтеза тонких поликристаллических плёнок монотеллурида тулия на различных подложках (монокристаллический кремний, ситалл, сапфир) методом вакуумно-термического испарения из двух независимых источников — тулия и теллура. При температуре 300 К в области энергии фотонов 0,6–3,9 эВ измерен спектр поглощения приготовленных плёнок. Показано, что спектр поглощения имеет четыре хорошо выявленных максимума. Приведена возможная интерпретация полученного спектра.

В широкой температурной области 95–500 К измерены температурные зависимости коэффициента Холла, удельного электросопротивления и термо-ЭДС. Обнаружено, что согласно измерениям постоянной Холла плёнки имеют *n*-тип проводимости,

## Значения коэффициентов теплового расширения

Соединение	Коэффициент теплового расширения $\alpha \cdot 10^{-6} \text{ град}^{-1}$	Среднее значение для температурного интервала, К	Литература
TmTe	6,96	300–660	[14]
Кремний	2,54	300–1050	[15]
Ситалл	4,1	298–573	[15]
Лейкосапфир	8,1	298–573	[15]

а согласно измерениям терм-ЭДС — *p*-тип проводимости. Приводится объяснение такого расхождения по аналогии с одновалентными металлами Cu, Ag, Au и TbS.

Методом полного истирания измерена относительная механическая прочность плёнок. Исследования показали, что относительная механическая прочность плёнок зависит от материала подложки и увеличивается в следующей последовательности: монокристаллический кремний – ситалл – сапфир. Приводится возможный механизм такой зависимости.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных элементов. — М.: «Наука», 1975. — 258 с.
2. Gasgnier M. Rare Earth Compounds (Oxides, Sulfides, Silicides, Boron,..) as Thin Films and Crystals // Phys. Status Solidi A. — 1989. — Vol. 114, № 11. — P. 11–71.
3. Сидоров В. А., Степанов Н. Н., Хвостиков О. Б., Циок А. В., Голубков В. С., Оскотский В. С., Смирнов И. А. Исследование электросопротивления и термоэдс монотеллурида самария в диапазоне давления до 12 ГПа // ФТТ. — 2001. — Т. 29, № 9. — С. 2616–2621.
4. Митаров Р. Г., Теплофизические свойства халькогенидов редкоземельных элементов переменного состава: диссертация на соискание учёной степени доктора физико-математических наук. — Махачкала, 2002. — 235 с.
5. Джабуа З. У., Гигинеишвили А. В., Илуридзе Г. Н., Минашвили Т. А., Купреишвили И. Приготовление и механические свойства плёнок GdSb // Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур: материалы пятой международной конференции. — Харьков, 2011. — Т. 1. — С. 32–35.
6. Ярембаш Е. И., Елисеев А. А. Халькогениды редкоземельных элементов. — М.: «Наука», 1975. — 258 с.
7. Голубков А. В., Гончарова Е. В., Жузе В. П., Логинов Г. М., Сергеева В. М., Смирнов И. А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. — Л.: «На-

ука», 1973. — 304 с.

8. Methfessel S., Holtzberg F., McGuire T. R. Electronic structure of REE monohalcogenides // IEEE Trans. Magnetics. Mag. 2. — 1996. — P. 305–310.
9. Каплянскй А. А., Феофилов П. П. Опт. и спектр. Спектр поглощения иона самария в CaF<sub>2</sub>. — 1992. — Т. 13. — С. 129–134.
10. Сергеева В. М., Внешний фотоэффект с полупроводников и диэлектриков. — М.: «Наука», 1997. — 157 с.
11. Голубков А. В., Гончарова Е. В., Жузе В. П., Логинов Г. М., Сергеева В. М., Смирнов И. А. Физические свойства халькогенидов редкоземельных элементов. — Л.: «Наука», 1073. — 260 с.
12. Jabua Z. U., Kupreishvili I. L., Gigineishvili A. V. Preparation and electrical and optical properties of TbS Films // Inorganic Materials. — 2014. — Vol. 50, No. 4, P. 330–333.
13. Robinson J. E. Thermoelectricity in some metals // Phys. Rev. — 1986. — Vol. 161. — P. 533–536.
14. Абдусалямова М. Н., Рахматов О. И. Термическое расширение TmSb, TmTe и их твердых растворов TmSb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> // Теплофизика Высоких Температур (ТВТ). — 2002. — Т. 40, вып. 4. — С. 683–684.
15. Новикова С. И. Тепловое расширение твёрдых тел. — Москва: «Наука», 1974. — 292 с.
16. Jabua Z., Teteloshvili M., Gigineishvili A., Illuridze G., Minashvili T., Davitadze K. Production of thulium sesquisulfide thin films by discrete evaporation and their mechanical properties // International Conference. Nanosensory systems and nanomaterials. Programe & Abstracts. — Tbilisi, 2013. — 74 p.

## REFERENCES

1. Yarembash E. I., Eliseev A. A. Hal'kogenidy redkozemel'nyh elementov. — M.: «Nauka», 1975. — 258 p.
2. Gasgnier M. Rare Earth Compounds (Oxides, Sulfides, Silicides, Boron,..) as Thin Films and Crystals // Phys. Status Solidi A. — 1989. — Vol. 114, No. 11. — P. 11–71.
3. Sidorov V. A., Stepanov N. N., Hvostikov O. B., Ciok A. V., Golubkov V. S., Oskotskij V. S., Smirnov I. A. Issledovanie elektrosoprotivleniya

- i termoeds monotellurida samariya v diapazone davleniya do 12 GPa // FTT. — 2001. — Vol. 29, No. 9. — P. 2616–2621.
4. Mitarov R. G., Teplofizicheskie svojstva hal'kogenidov redkozemel'nyh elementov peremennogo sostava: dissertaciya na soiskanie uchenoj stepeni doktora fiziko-matematicheskikh nauk. — Mahachkala, 2002. — 235 p.
  5. Dzhabua Z. U., Gigineishvili A. V., Illuridze G. N., Minashvili T. A., Kupreishvili I. Prigotovlenie i mehanicheskie svojstva plenok GdSb // Fiziko-himicheskie osnovy formirovaniya i modifikacii mikro- i nanostruktur: materialy pyatoy mezhdunarodnoj konferencii. — Har'kov, 2011. — Vol. 1. — P. 32–35.
  6. Yarembash E. I., Eliseev A. A. Hal'kogenidy redkozemel'nyh elementov. — M.: «Nauka», 1975. — 258 p.
  7. Golubkov A. V., Goncharova E. V., Zhuze V. P., Loginov G. M., Sergeeva V. M., Smirnov I. A. Fizicheskie svojstva hal'kogenidov redkozemel'nyh elementov. — L.: «Nauka», 1973. — 304 p.
  8. Methfessel S., Holtzberg F., McGuire T. R. Electronic structure of REE monohalcogenides // IEEE Trans. Magnetics. Mag. 2. — 1996. — P. 305–310.
  9. Kaplyanskij A. A., Feofilov P. P. Opt. i spektr. Spektr pogloscheniya iona samariya v CaF<sub>2</sub>. — 1992. — Vol. 13. — P. 129–134.
  10. Sergeeva V. M., Vneshnij fotoeffekt s poluprovodnikov i dielektrikov. — M.: «Nauka», 1997. — 157 p.
  11. Golubkov A. V., Goncharova E. V., Zhuze V. P., Loginov G. M., Sergeeva V. M., Smirnov I. A. Fizicheskie svojstva hal'kogenidov redkozemel'nyh elementov. — L.: «Nauka», 1073. — 260 p.
  12. Jabua Z. U., Kupreishvili I. L., Gigineishvili A. V. Preparation and electrical and optical properties of TbS Films // Inorganic Materials. — 2014. — Vol. 50, No. 4, P. 330–333.
  13. Robinson J. E. Thermoelectricity in some metals // Phys. Rev. — 1986. — Vol. 161. — P. 533–536.
  14. Abdusalyamova M. N., Rahmatov O. I. Termicheskoe rasshirenie TmSb, TmTe i ih tverdyh rastvorov TmSb<sub>1-x</sub>Te<sub>x</sub> // Teplofizika Vysokih Temperatur (TVT). — 2002. — Vol. 40, vyp. 4. — P. 683–684.
  15. Novikova S. I. Teplovoe rasshirenie tverdyh tel. — Moskva: «Nauka», 1974. — 292 p.
  16. Jabua Z., Teteloshvili M., Gigineishvili A., Illuridze G., Minashvili T., Davitadze K. Production of thulium sesquisulfide thin films by discrete evaporation and their mechanical properties // International Conference. Nanosensory systems and nanomaterials. Programe & Abstracts. — Tbilisi, 2013. — 74 p.



## ФОТОПРЕОБРАЗОВАТЕЛЬ ДЛЯ ИССЛЕДОВАНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАЗЕРНОГО ИК ИЗЛУЧЕНИЯ

Ш. С. Касымов, З. Мирзажонов, Х. Т. Йулдашев, Ш. С. Ахмедов

*Ферганский Политехнический Институт,  
Фергана, Узбекистан*

Поступила в редакцию 12.12.2017

Экспериментально исследуется регистрация импульсного ИК лазерного излучения с применением полупроводниковой фотографической системы ионизационного типа. В качестве фотоприемника использован полуизолирующий арсенид галлия, имеющий фотопроводимость в области длин волн 0,8–1,7 мкм. Толщина газоразрядного промежутка ~60 мкм, давление воздуха в промежутке ~100 мм рт. ст. В опытах использован лазер с длительностью импульса 60 мкс и  $\lambda = 1,315$  мкм.

**Ключевые слова:** арсенид галлия, импульсное инфракрасное лазерное излучение, полупроводниковая фотографическая система, фотоприемник.

## ФОТОПЕРЕТВОРЮВАЧ ДЛЯ ДОСЛІДЖЕННЯ ХАРАКТЕРИСТИК ЛАЗЕРНОГО ІЧ ВИПРОМІНЮВАННЯ

Ш. С. Касимов, З. Мірзажонов, Х. Т. Йулдашев, Ш. С. Ахмедов

Експериментально досліджується реєстрація імпульсного ІЧ лазерного випромінювання з застосуванням напівпровідникової фотографічної системи іонізаційного типу. Як фотоприймач застосовується напівізолюючий арсенід галію, що має фотопровідність в області довжин хвиль 0,8–1,7 мкм. Товщина газоразрядного проміжку ~60 мкм, тиск повітря в проміжку ~100 мм рт. ст. У дослідях використаний лазер з тривалістю імпульсу 60 мкс і  $\lambda = 1,315$  мкм.

**Ключові слова:** арсенід галію, імпульсне інфрачервоне лазерне випромінювання, напівпровідникова фотографічна система, фотоприймач.

## PHOTOCONVERTOR TO STUDY IR LASER RADIATION CHARACTERISTICS

Sh. S. Kasymov, Z. Mirzazhonov, X. T. Yuldashev, Sh. S. Akhmedov

An experimental study was made the recording of the pulsed IR laser radiation with the use of ionization-type semiconductor photographic system. Semi-insulating gallium arsenide was used as a photodetector since it possessed photoconductance in the wavelength range of 0,8–1,7  $\mu$ . The gas discharge gap thickness was ~60  $\mu$ , the air pressure in the gap was ~100 mm Hg. A laser with the radiation pulse length of ~60  $\mu$ s and  $\lambda = 1,315$   $\mu$  was used in the experiments.

**Keywords:** gallium arsenide, pulsed infrared laser radiation, semiconductor photographic system, photodetector.

### ВВЕДЕНИЕ

В связи с разработкой ИК лазеров в настоящее время остро стоит проблема измерения пространственного распределения энергии по сечению пучка. В ближней ИК области ( $\lambda < 1,3$  мкм) вопросы регистрации в основном решены на базе применения ИК фотопленок либо электронно-оптических преобразователей (ЭОП). Эти методы дают хорошие результаты как в интегральном,

так и в покадровом режимах регистрации. В последнем случае информация, естественно, более полная, поскольку появляется возможность проследить кинетику изменения лазерных параметров в течение импульса излучения.

Дальнейшее продвижение чувствительности галогенидосеребряных фотоматериалов в сторону более длинных волн встречает принципиальные трудности [1], поскольку

на такие фотоматериалы оказывает существенное воздействие тепловое излучение окружающей среды. Область применения ЭОП ограничивается красной границей внешнего эффекта с  $\lambda = 1,2-1,5$  мкм [2].

Неселективные приемники излучения, такие как термочувствительные люминофоры [3] и магнитные пленки [4–6], имеют сравнительно низкую чувствительность ( $\sim 10^3$  см<sup>2</sup>/Дж) и небольшой динамический диапазон ( $\sim 15$  и  $\sim 30$  соответственно), что сужает, а в ряде случаев и полностью исключает возможность их применения.

Матричные системы с использованием пирозлектрических или термоэлектрических [7, 8] приемников ИК излучения в принципе решают рассматриваемую проблему. Однако для удовлетворительного описания параметров лазерного пучка необходимо большое количество ( $\geq 10^4$ ) измерительных каналов, что практически реализовать очень сложно.

Таким образом, существующие способы регистрации либо в силу физических ограничений не могут работать при  $\lambda \geq 1,5$  мкм, либо не обладают совокупностью технических характеристик, необходимой для определения пространственного распределения энергии по сечению лазерного пучка. Следует особо выделить вопрос измерения распределения энергии в режиме покадровой съемки. Если для  $\lambda \leq 1,3$  мкм такие регистраторы разработаны на основе ЭОП, то для больших длин волн все известные приемники изображений не обладают способностью изменять свою чувствительность, что необходимо для режима покадровой съемки.

В настоящей работе предпринята попытка создания регистраторов лазерного ИК излучения принципиально нового типа на основе полупроводниковой фотографической системы ионизационного типа, предложенной в [11–13]. Такие системы позволяют продвинуть измерения распределения энергии по сечению пучка в более длинноволновую область и сравнительно просто осуществить режим покадровой съемки, дающий возможность проследить кинетику процессов в лазере.

## 1. ПРИНЦИПИАЛЬНАЯ СХЕМА СИСТЕМЫ. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Работа устройства основана на управлении разрядным током в тонком газонаполненном промежутке посредством распределенного по сечению разряда фоточувствительного полупроводникового слоя. На рис. 1 показана принципиальная схема прибора, примененного в описанных ниже исследованиях. Система состоит из полупроводниковой фоточувствительной пластины (1), снабженной полупрозрачным электродом (2). Внутренняя поверхность пластины отделена от поверхности регистрирующего слоя (4) газовым зазором (3). Регистрирующий слой (4) располагается на прозрачном проводящем контрэлектроде (5), выполненном, например, из стеклянной пластинки, покрытой проводящей пленкой SnO<sub>2</sub>. При подключении к системе напряжения происходит пробой газового разряда, отличающийся тем, что в разрядной ячейке присутствует распределенное сопротивление полупроводника, способствующее демпфированию токовых неустойчивостей. Сопротивление полупроводника полностью определяет величину плотности тока по площади сечения и при освещении полупроводника может управлять величиной и распределением тока в газовом зазоре.

Фотографическая регистрация может осуществляться за счет непосредственного воздействия свечения газа разрядной области на фоточувствительный материал (первый способ). Кроме того, может быть использовано возбуждение энергичными частицами разрядного промежутка (а также УФ свечения) люминесцентного слоя, нанесенного на внутреннюю поверхность прозрачного электрода (5). В этом

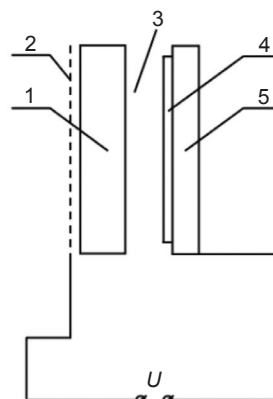


Рис. 1. Принципиальная схема устройства

случае изображение на фоточувствительном материале формируется за счет свечения люминофора (второй способ).

Следует подчеркнуть, что фотографическая чувствительность системы появляется только при приложении к ее электродам достаточно высокого напряжения.

Таким образом, устройства рассматриваемого типа удовлетворяют принципу управляемой чувствительности, согласно которому высокая фотографическая чувствительность в ИК области может быть достигнута, если чувствительность системе сообщается только на время полезного экспонирования.

## 2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ

В настоящих исследованиях фотографическая регистрация в основном осуществлялась по первому способу. Электрод 5 (рис. 1) выполнялся в виде тонкой мелкоструктурной металлической сетки, к внешней стороне которой прижималась фотопленка (эмульсией к сетке). Во втором способе люминесцентный слой (светосостав К-60) наносился на обращенную к разряду поверхность прозрачного проводящего электрода (слой SnO<sub>2</sub> на стекле). В обоих режимах регистрации использовалась фотопленка РФ-3.

В качестве фотоприемника применялся полуизолирующий арсенид галлия, имеющий фотопроводимость в области длин волн  $\lambda \sim 0,8\text{--}1,7$  мкм (рис. 2). Толщина зазора составляла 60 мкм, а давление газа в нем (применялся воздух) порядка 100 мм рт. ст. Размер кадра соответствовал площади круга диаметром 17 мм. Для исключения засветки пленки фоновым светом входное окно камеры выполнено из оптически полированного кремния. Значения фототока (кривая 1) при засветке собственным сильнопоглощаемым светом велики при соединении отрицательного полюса источника с полупрозрачным электродом. В условиях противоположной полярности напряжение коротковолновой чувствительности практически отсутствует (кривая 2).

Схема испытаний приведена на рис. 3. Импульс излучения лазера 1 ( $\lambda = 1,315$  мкм, длительность  $\sim 60$  мкс) подсвечивает диафрагму щелевого типа

4, изображение которой объективом 5 проецируется на фотоприемник камеры 9. Часть диафрагмы прикрывалась нейтральным фильтром. В результате многократного отражения в зеркальном клине 6 в плоскости полупроводника получается набор изображений щели с разной плотностью энергии. Калориметры 2, 7 с помощью полупрозрачных зеркал 12 и 14 контролируют общую энергию лазера и энергию, поступающую на фотоприемник. Интерференционный светофильтр 8 защищает фотоприемник от фоновой засветки, пропуская только излучение лазера. Запуск схемы блока импульсов высокого напряжения 10 производится импульсом синхронизации, идущим от лазера. Осциллограф 11 контролирует взаимное положение во времени импульса высокого напряжения на камере (длительность его 100 мкс) и импульса излучения, форма которого регистрируется фотодиодом 3 с помощью полупрозрачного зеркала 13.

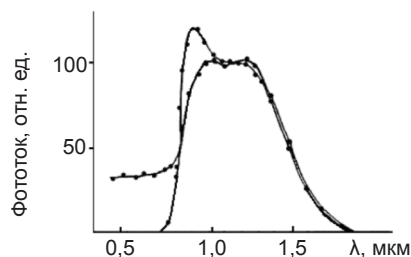


Рис. 2. Спектральная характеристика чувствительности фотоприемника

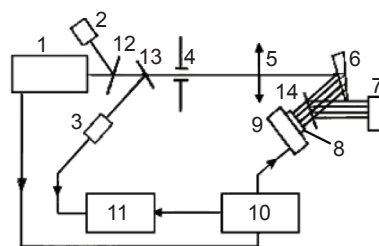


Рис. 3. Схема измерений характеристик фотоприемника

Широкий динамический диапазон системы, как показали опыты [8], обусловлен тем обстоятельством, что в большом интервале плотности тока дифференциальное сопротивление газоразрядного промежутка практически обращается в нуль. Поэтому изменение сопротивления фотоприемника при

его освещении не вызывает перераспределения напряжения между фотоприемником и преобразующим элементом (газоразрядным промежутком).

Высокая фотографическая чувствительность ионизационных систем в ИК области спектра обеспечивается эффективным процессом преобразования потока ИК излучения, вызывающего фотопроводимость в полупроводниковом фотоприемнике, в энергию, выделяющуюся в газоразрядном промежутке при протекании в нем тока.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты испытаний подтвердили возможность использования полупроводниковых фотографических систем ионизационного типа для регистрации лазерного излучения. Камера имеет существенно лучшие относительно магнитных пленок и термочувствительных экранов технические характеристики по динамическому диапазону и чувствительности.

Необходимо подчеркнуть, что возможность применения ионизационных систем не ограничивается спектральной областью чувствительности фотоприемников, рассмотренных в настоящей работе. Длинноволновую границу чувствительности можно расширить, применив охлаждаемые фотоприемники с меньшими энергиями фотоионизации примесных центров.

Привлекательной особенностью устройств является возможность электрического управления чувствительностью (наличие «электрического» затвора).

Высокая чувствительность, большой динамический диапазон, малая инерционность процессов в газовом промежутке открывают перспективы для осуществления покадровой съемки исследуемого сечения лазерного пучка.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Йулдашев Х. Т., Касымов Ш. С., Хайдаров З. Фотопреобразователь ИК-изображений со сверхтонкой газоразрядной ячейкой и люминофором // Журнал прикладной физики. — 2016. — № 2. — С. 94–99.
2. Йулдашев Х. Т., Хайдаров Б. З., Касымов Ш. С. Новый фотографический эффект в сверхтонкой газоразрядной ячейке с полупроводниковым электродом // Журнал прикладной физики. — 2016. — № 5. —

С. 75–80.

3. Лодыгин А. Н., Астров Ю. А., Порцель Л. М., Берегулин Е. В. Динамика таунсендовского разряда в аргоне // ЖТФ. — 2015. — Т. 85(5). — С. 27–31.
4. Астров Ю. А., Лодыгин А. Н., Порцель Л. М. Гексагональные структуры тока в системе полупроводник-газоразрядный промежуток // ЖТФ. — 2011. — Т. 81(2). — С. 42–47.
5. Орбух В. И., Лебедева Н. Н., Саламов Б. Г. Влияние поверхностной проводимости полупроводникового электрода на распределение газоразрядного тока // ФТП. — 2009. — Т. 43, вып. 10. — С. 1329–1332.
6. Лодыгин А. Н., Порцель Л. М., Астров Ю. А. Газовый разряд в аргоне и азоте при криогенной температуре в тонких зазорах // Письма в ЖТФ. — 2008. — Т. 34(14). — С. 61–66.
7. Лебедева Н. Н., Орбух В. И., Эйвазова Г. М., Боброва Е. Ю. Выпрямление на контакте полупроводник-газоразрядная плазма // Вестник Бакинского Государственного Университета. — 2007. — № 4. — С. 199–200.
8. Лебедева Н. Н., Орбух В. И., Боброва Е. Ю. Преобразователь ИК-изображения на основе GaAs и его возможные модификации // Вестник Бакинского Государственного Университета. — 2005. — № 5. — С. 111–115.

## REFERENCES

1. Juldashv H. T., Kasymov Sh. S., Hajdarov Z. Fotopreobrazovatel' IK-izobrazhenij so sverhtonkoj gazorazryadnoj yachejkoj i lyuminoform // Zhurnal prikladnoj fiziki. — 2016. — No. 2. — P. 94–99.
2. Juldashv H. T., Hajdarov B. Z., Kasymov Sh. S. Novyj fotograficheskij effekt v sverhtonkoj gazorazryadnoj yachejke s poluprovodnikovym elektrodom // Zhurnal prikladnoj fiziki. — 2016. — No. 5. — P. 75–80.
3. Lodygin A. N., Astrov Yu. A., Porcel' L. M., Beregul'in E. V. Dinamika taunsendovskogo razryada v argone // ZhTF. — 2015. — Vol. 85(5). — P. 27–31.
4. Astrov Yu. A., Lodygin A. N., Porcel' L. M. Geksagonal'nye struktury toka v sisteme poluprovodnik-gazorazryadnyj promezhtok // ZhTF. — 2011. — Vol. 81(2). — P. 42–47.
5. Orbuh V. I., Lebedeva N. N., Salamov B. G.

- Vliyanie poverhnostnoj provodimosti poluprovodnikovogo elektroda na raspredelenie gazoryazryadnogo toka // FTP. — 2009. — Vol. 43, vyp 10. — P. 1329–1332.
6. Lodygin A. N., Porcel' L. M., Astrov Yu. A. Gazovyy razryad v argone i azote pri kriogennoj temperature v tonkih zazorah // Pis'ma v ZhTF. — 2008. — Vol. 34(14). — P. 61–66.
7. Lebedeva N. N., Orbuh V. I., Ejvazova G. M., Bobrova E. Yu. Vypriamlenie na kontakte poluprovodnik-gazorazryadnaya plazma // Vestnik Bakinskogo Gosudarstvennogo Universiteta. — 2007. — No. 4. — P. 199–200.
8. Lebedeva N. N., Orbuh V. I., Bobrova E. Yu. Preobrazovatel' IK-izobrazheniya na osnove GaAs i ego vozmozhnye modifikacii // Vestnik Bakinskogo Gosudarstvennogo Universiteta. — 2005. — No. 5. — P. 111–115.

## ВПЛИВ ОРГАНОМОДИФІКОВАНОГО ЛАПОНІТУ НА СТРУКТУРУ ПОЛІМЕРНИХ НАНОКОМПОЗИТІВ В ОБ'ЄМІ ТА ТОНКИХ ПЛІВКАХ

Е. А. Лисенков<sup>1</sup>, С. І. Бохван<sup>2</sup>, В. В. Клепко<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Миколаївський національний університет ім. В.О. Сухомлинського,  
Миколаїв, Україна,

<sup>2</sup>Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України,  
Київ, Україна

Надійшла до редакції 14.12.2017

За допомогою методів рентгеноструктурного аналізу проведено дослідження структури полімерних наноконкомпозитів та наноконкомпозитних полімерних електролітів на основі поліетиленгліколю (ПЕГ) та органіомодифікованого лапоніту в об'ємі та тонких плівках. Показано, що структура систем на основі ПЕГ істотно залежать від вмісту нанонаповнювача та виду підкладки, на якій була сформована плівка. Виявлено, що ступінь кристалічності полімерних електролітів на основі ПЕГ має екстремальну залежність від вмісту наповнювача.  
**Ключові слова:** полімерні наноконкомпозити, ступінь кристалічності, лапоніт, полімерний електроліт, тонкі плівки.

## ВЛИЯНИЕ ОРГАНОМОДИФИЦИРОВАННОГО ЛАПОНИТА НА СТРУКТУРУ ПОЛИМЕРНЫХ НАНОКОМПОЗИТОВ В ОБЪЕМЕ И ТОНКИХ ПЛЕНКАХ

Э. А. Лысенков, С. И. Бохван, В. В. Клепко

С помощью методов рентгеноструктурного анализа проведено исследование структуры полимерных наноконкомпозитов и наноконкомпозитных полимерных электролитов на основе полиэтиленгликоля (ПЭГ) и органиомодифицированного лапонита в объеме и тонких пленках. Показано, что структура систем на основе ПЭГ существенно зависит от содержания нанонаполнителя и вида подкладки, на которой была сформирована пленка. Обнаружено, что степень кристаллической полимерных электролитов на основе ПЭГ имеет экстремальную зависимость от содержания наполнителя.

**Ключевые слова:** полимерные наноконкомпозиты, степень кристаллической, лапонит, полимерный электролит, тонкие пленки.

## EFFECT OF ORGANOMODIFIED LAPONITE ON THE STRUCTURE OF POLYMERIC NANOCOMPOSITES IN BULK AND THIN FILMS

E. A. Lysenkov, S. I. Bohvan, V. V. Klepko

The research of the structure of polymer nanocomposites and nanocomposite polymer electrolytes based on polyethylene glycol (PEG) and organomodified laponite in bulk and thin films is done using X-ray diffraction analysis. It is shown that the structure of systems based on PEG is essentially dependent on the content of the nanofiller and the type of substrate on which the film was formed. It was found that the degree of crystallinity of polymer electrolytes based on PEG has an extreme dependence on the content of the filler.

**Keywords:** polymer nanocomposites, degree of crystallinity, laponite, polymer electrolyte, thin films.

### ВСТУП

Протягом останнього десятиліття, полімерні наноконкомпозити, привертають все більшу увагу науковців. Цей інтерес викликаний, здебільшого, їх унікальними властивостями

та широкою сферою застосувань. За цей час було проведено багато досліджень, в яких у різні полімерні матриці [1–3] вводили різноманітні нанорозмірні наповнювачі, що дозволяло покращити їх функціональні

характеристики, наприклад, механічну міцність, тепло та електропровідність, термо-стабільність тощо [1–5]. Однією із важливих причин покращення властивостей нанокмпозитів є велика питома поверхня нано-наповнювача, що сприяє кращій взаємодії полімер–наповнювач. На відміну від мікро-розмірних вуглецевих або металевих наповнювачів, використання нанорозмірних шаруватих силікатів як наповнювача для полімерів дозволяє створювати багатофункціональні нанокмпозитні матеріали з широким спектром застосувань у виробництві [6].

Монтморилоніт, гекторит і сапоніт — глинисті мінерали, які найчастіше використовуються для створення нанокмпозитів [7]. У природному стані шаруватим силікатам, природним іонообмінникам, властива висока гідрофільність, що виключає можливість їх диспергування в гідрофобних органічних середовищах. Заміна неорганічного обмінного іону на органічний з достатньо протяжним гідрофобним ланцюгом сприяє виникненню у частинок мінералу високої спорідненості до органічних середовищ, що дозволяє їх використовувати в якості наповнювача у полімерних нанокмпозитах [7]. З достатньо широкого кола глинистих мінералів найбільший інтерес в плані створення структуроутворювачів органічних середовищ представляє природній монтморилоніт [8]. Проте, в останні роки, найбільш перспективним наповнювачем із класу шаруватих силікатів вважається лапоніт, який є синтетичним аналогом монтморилоніта [5, 9, 10].

Як відомо, неорганічні та полімерні матеріали, в залежності від їх хімічної природи, способу та режимів отримання можуть знаходитися в аморфному або в кристалічному стані. Особливості їх ближньої впорядкованості суттєво впливають на функціональні властивості пристроїв, в яких вони застосовуються. В більшості випадків явища кристалізації полімерних нанокмпозитних матеріалів у надтонких плівках радикально і в небажаний бік змінюють функціональні властивості пристроїв на їх основі. Діагностика особливостей ближньої впорядкованості таких матеріалів з використанням стандартних методів ширококутової дифрактометрії [11], які розвинені для порошків, монокрис-

талів або товстих плівок суттєво ускладнена і в більшості випадків не дає задовільних результатів. Саме тому, метою даної роботи є вивчення впливу нано-наповнювача органічного лапоніту на особливості структуроутворення полімерних нанокмпозитів та полімерних нанокмпозитних електродів на основі поліетиленгліколю (ПЕГ) в об'ємі та тонких плівках.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

### Характеристика вихідних матеріалів

Для дослідження була обрана модельна серія полімерного електроліту на основі ПЕГ. Поліетиленгліколь ( $M_w = 1000$ , виробництва компанії Aldrich) використовувався як полімерна матриця. Перед використанням полімери зневоднювали нагріванням у вакуумі на протязі 2–6 годин при 80–100 °С при залишковому тиску 300 Па. Перед розчиненням перхлорат літію ( $LiClO_4$  виробництва компанії Aldrich) сушився в вакуумі протягом доби при температурі 80 °С. Після висушування сіль розчиняли в полімері при кімнатній температурі.

Як шаруватий нано-наповнювач використовували штучно синтезований лапоніт (ЛП) (Laponite-RD) виробництва компанії Southern Clay Products. Перевод лапоніту в оргоноформу проводили за наступною методикою. Для полегшення переводу ЛП в оргоноформу, останній заздалегідь переводили в натрієву форму шляхом п'ятикратної обробки водної дисперсії мінералу (0,1 моль/л) розчином хлориду натрію. Потім мінерал відділяли від оброблювального розчину центрифугуванням з подальшим відмиванням від хлориду натрію до негативної реакції на хлор-іон з азотнокислим сріблом.

Для отримання оргономодифікованого лапоніту (ОЛП), одержаний таким чином натрієвий ЛП, обробляли стехіометричною кількістю органічної солі, зокрема, цетилтриметиламонійбромідом (СТАВ,  $C_{16}H_{33}-N(CH_3)_3Br$ ) виробництва компанії Fluka, при температурі 360 К протягом 24 годин. Рихлий осад цетилтриметиламонієвого лапоніту концентрували на центрифугі і піддавали сублімаційній сушці для збереження його високої дисперсності і здатності диспергувати в органічних середовищах.

Для отримання тонких плівок товщиною  $\sim 0,5$  мм зразки розплавляли та наносили на скляну підкладку.

### Характеристика методів дослідження

Для встановлення впливу наповнювача на структуру полімерної матриці в області малих просторових впорядкованостей використовувався метод ширококутового розсіювання рентгенівських променів (ШКРРП) з геометрією зйомки по Дебаю-Шерреру «на просвіт». Для вивчення структури полімерних електролітів у тонких плівках, що нанесені на підкладку використовувався метод ШКРРП з модифікованою геометрією зйомки по Бреггу-Брентано «на відбивання». У випадку дослідження плівок, що знаходяться на підкладці, в геометрії Брегга-Брентано («на відбивання») освітлюється первинним пучком велика площа поверхні зразка. Але при цьому мала поглинаюча здатність таких надтонких епітаксійних плівок приводить до прояву високого внеску розсіювання підкладкою в результуючу розсіяну інтенсивність.

Одним з підходів, який дозволяє вивчати структуру надтонких плівок є метод паралельних ковзаючих променів, суть якого зводиться до освітлення поверхні зразка рентгенівським пучком, що падає під кутом близьким до кута ковзання. При цьому ефективна товщина зразка (якою в даному випадку є шлях випромінювання первинного пучка в зразку) зростає обернено пропорційно до синуса кута ковзання. Прості підрахунки показують, що при куті ковзання  $5^\circ$  відношення ефективної товщини до реальної товщини плівки буде рівне 11,5, при куті  $1^\circ$ —57,3, при куті  $0,1^\circ$ —573. Це означає, що варіювання кута падіння рентгенівського пучка забезпечує можливість отримання структурної інформації про надтонкі епітаксійні плівки, товщина яких відповідно в 11,5, 57,3 і 573 рази менше оптимальної для зйомки в рамках стандартної геометрії. Крім того, необхідно врахувати і той факт, що всі матеріали характеризуються хоча і малим, але відмінним від одиниці значенням коефіцієнта заломлення рентгенівського випромінювання. Тому будь-яка поверхня характеризується невеликим, але реальним значенням кута повного зовнішнього відбивання, який для

випромінювання мідного анода знаходиться в діапазоні від  $0,1$  до  $0,4^\circ$  залежно від матеріалу [12].

Основною експериментальною проблемою, що виникає в рентгенодифрактометричних дослідженнях при надмалих кутах ковзання рентгенівських променів до площини зразка, є проблема втрати інтенсивності у випадку використання стандартних приймальних щілин перед детектором. В цьому випадку отримати хорошу світлосилу при оптимальній роздільній здатності можна, встановивши перед детектором в якості аналітичної щілини систему щілин Солера. Найбільш оптимальною для дослідження надтонких епітаксійних плівок є запропонована в роботі [13] схема дифракції в паралельних ковзаючих променях, яка використовує геометрію експерименту, яка реалізована нами на базі дифрактометра ДРОН-2 [14]. Конструктивні параметри щілин Солера вибирались з міркувань отримання достатньої роздільної здатності і максимальної світлосили.

### РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Розглянемо особливості впливу ОЛП на структуру полімерних наноккомпозитів (ПНК) та наноккомпозитних полімерних електролітів (НПЕ) на основі ПЕГ-1000. На рис. 1а представлені криві ширококутового рентгенівського розсіювання для ненаповненого ПЕГ-1000 та для системи ПЕГ-1000 + 5 % ОЛП. З рисунка видно, що введення наповнювача, хоч і не змінює геометрії просторової кристалічної ґратки полімеру (положення максимумів залишається незмінним, проте значно впливає на кількість кристалічних утворень ПЕГ-1000. Для оцінки ступеня кристалічності  $\chi_{cryst}$  досліджуваних зразків використовували формулу (1) [11]:

$$\chi_{cryst} = \frac{Q_{cryst}}{Q_{cryst} + Q_{am}}, \quad (1)$$

де  $Q_{cryst}$  — площа дифракційного максимуму, що характеризує кристалічну структуру аморфно-кристалічного полімера,  $(Q_{cryst} + Q_{am})$  — загальна площа дифракційного максимуму.



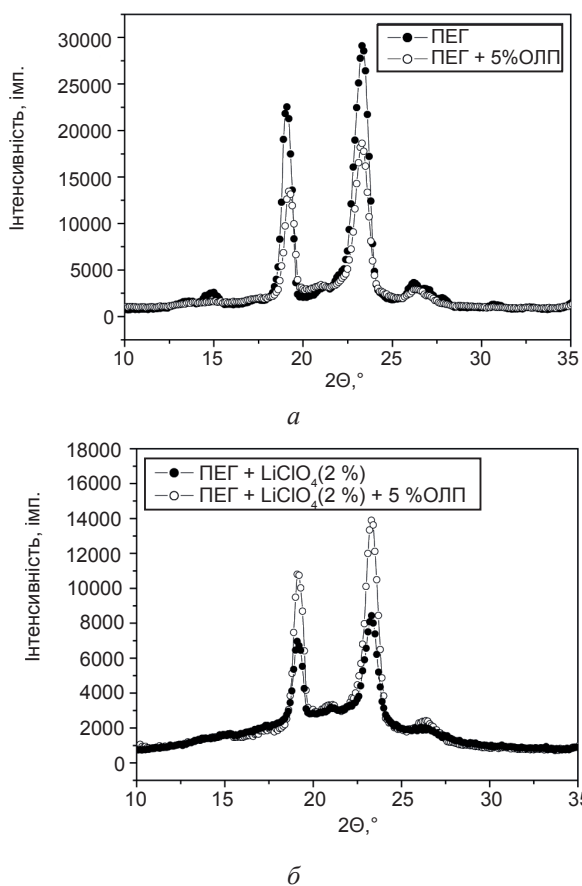


Рис. 1. Дифракційні криві для ПНК — а та НПЕ — б на основі ПЕГ-1000

В табл. 1 приведені значення ступеня кристалічності для систем на основі ПЕГ. Як видно з рис. 1а та табл. 1, ступінь кристалічності ( $\chi_{cryst}$ ) чистого ПЕГ зменшується поступово із збільшенням вмісту ОЛП. Це явище виникає завдяки стеричним перешкодам, які створюють частинки наповнювача завдяки своїй великій площі поверхні.

### Значення ступеня кристалічності

для систем на основі ПЕГ-1000 в об'ємі та тонких плівках

№	Назва зразка	$\chi_{об}, \%$	$\chi_{пл}, \%$
1	ПЕГ-1000	82,4	31,5
2	ПЕГ+LiClO <sub>4</sub> (2 %)	34,2	44,8
3	ПЕГ+LiClO <sub>4</sub> (10 %)	19,3	20,4
4	ПЕГ+5% ОЛП	44,2	41,1
5	ПЕГ+LiClO <sub>4</sub> (2 %) +5 % ОЛП	46,4	37,8
6	ПЕГ+LiClO <sub>4</sub> (10 %) +5 % ОЛП	49,1	—
7	ПЕГ+LiClO <sub>4</sub> (10 %) +10 % ОЛП	24,2	—

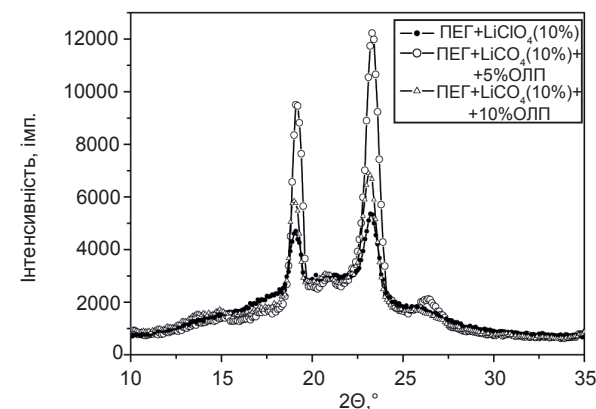


Рис. 2. Дифракційні криві для НПЕ (10 % LiClO<sub>4</sub>) на основі ПЕГ-1000 з різним вмістом ОЛП

Значна різниця у поведінці спостерігається, для систем ПЕГ-1000 з сіллю (НПЕ). На рис. 1б, представлені криві ширококутового рентгенівського розсіяння для ненаповненого полімерного електроліту ПЕГ-LiClO<sub>4</sub>, який містить 2 % солі та для наповненого 5 % ОЛП. З рис. 1б та табл. 1 видно, що з введенням наповнювача,  $\chi_{cryst}$  полімерного електроліту збільшується. Такі результати добре корелюють із даними, отриманими для полімерних електролітів, наповнених гібридним наповнювачем, який складався із монтморилоніта та ВНТ [15].

Для встановлення закономірностей впливу наповнювача на полімерні електроліти були проведені дослідження структури НПЕ на основі ПЕГ з досить високим вмістом ОЛП та неорганічної солі. На рис. 2, представлені криві ширококутового рентгенівського розсіяння для ненаповненого полімерного електроліту ПЕГ-LiClO<sub>4</sub> із вмістом солі

Таблиця 1

10 % та для наповненого 5 % та 10 % ОЛП. З рис. 2 та табл. 1 видно, що з введенням наповнювача,  $\chi_{cryst}$  ПЕГ- $LiClO_4$  спочатку зростає зі збільшенням вмісту ОЛП і досягає максимального значення кристалічності при 5 % концентрації наповнювача. З подальшим збільшенням вмісту ОЛП ступінь кристалічності знижується.

Така поведінка в зміні кристалічності ПЕГ пояснюється за допомогою Льюїсівської взаємодії кислотного-основного типу між матрицею чистого поліетеру, шаруватого силікатного наповнювача ОЛП та катіона, який утворюється при дисоціації неорганічної солі. На рис. 3 зображені можливі види комплексів, які утворюються завдяки даній взаємодії [15, 16].

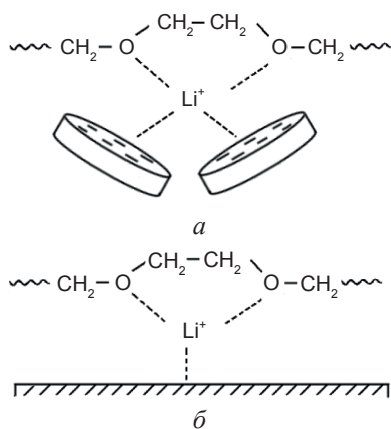


Рис. 3. Схематичне зображення комплексів, які утворює катіон  $Li^+$  з: а — поліетерами та поверхнею ОЛП (комплекс I), б — поверхнею скляної підкладки (комплекс II) [16]

Комплекс I утворюються на поверхні розподілу фази ПЕГ та фази наповнювача та грає ключову роль в стабілізації цих двох мікроструктурних фаз. Для полімерного електроліту ПЕГ- $LiClO_4$ , який містить 10 % солі,  $\chi_{cryst}$  спочатку зростає до певного максимального значення, а потім зменшується. Без вмісту ОЛП, у системі ПЕГ- $LiClO_4$  формуються тільки комплекси між поліетером та катіоном літію. При введенні частинок ліпоніту частина таких комплексів намагаються перетворитися на комплекс I, завдяки сильній взаємодії, що існує між катіонами  $Li^+$  і силікатними шарами ОЛП. Переходячи в комплекси I, частина вихідних катіонів літію підтягується до нанофази наповнювача, що приводить до підвищення гнучкості ланцюга ПЕГ та до

зростання кристалічності. У даному випадку, присутність ОЛП є причиною підвищенню ступеня кристалічності ПЕГ саме завдяки зростанню гнучкості полімерного ланцюга. Проте, збільшення вмісту ОЛП приводить до зростання кількості комплексів I, які можуть слугувати як сповільнювачі кристалізації завдяки стеричним перешкодам і приводити до зниження кристалічності ПЕГ. У даній системі, мають місце два протилежних механізми впливу, один, що призводить до зростання кристалічності ПЕГ (ефект зростання гнучкості ланцюга), інший — до зниження (ефект стеричних перешкод) [15]. Отже, за допомогою варіювання вмістом наповнювача в полімерному електроліті можна суттєво впливати на ступінь кристалічності системи.

Наступним етапом вивчення НПК та НПЕ на основі ПЕГ було дослідження їх структури в умовах просторового обмеження (формування тонких плівок на скляній підкладці). На рис. 4 представлені криві ширококутового

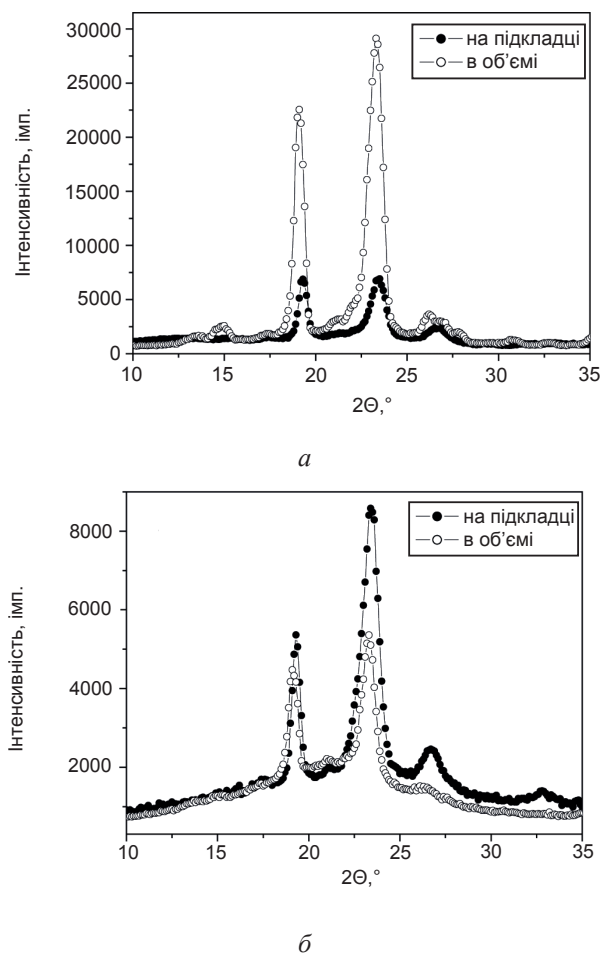


Рис. 4. Дифракційні криві для ПЕГ-1000 — а та ПЕГ+ $LiClO_4$  (2 %) — б в об'ємі та тонких плівках

рентгенівського розсіяння для чистого ПЕГ-1000 та полімерного електроліту ПЕГ-LiClO<sub>4</sub> із вмістом солі 2 % в об'ємі та нанесених на підкладку. З рис. 4 та табл. 1 видно, що при формуванні тонкої плівки,  $\chi_{cryst}$  ПЕГ суттєво зменшується з 82,4 % до 31,5 %. Це явище виникає завдяки зменшенню гнучкості молекул ПЕГ, до чого приводять стеричні перешкоди, які створює поверхня скляної підкладки.

Значна різниця у поведінці спостерігається, для систем ПЕГ-1000 з сіллю. З рис. 4 та табл. 1 видно, що з нанесенням на підкладку,  $\chi_{cryst}$  полімерного електроліту збільшується з 34,2 % до 44,8 %. Ці дані добре корелюють з представленим на рис. 1 та 2, явищем збільшення кристалічності при введенні наповнювача.

Дане явище пояснюється утворенням у системі на основі ПЕГ-LiClO<sub>4</sub> (за відсутності наповнювача), двох типів комплексів. В об'ємі в системах ПЕГ-LiClO<sub>4</sub> утворюються лише комплекси між поліетерними макромолекулами та катіонами літію, які приводять до зростання доли аморфного матеріалу (ефект стеричних перешкод). При нанесенні на скляну підкладку, в електролітах ПЕГ-LiClO<sub>4</sub> можуть утворюватися комплекси II. Утворення комплексів II пояснюється за допомогою Льюїсівської взаємодії кислотно-основного типу між матрицею чистого поліетеру, катіона літію та поверхні скляної підкладки, яка заряджена негативно, завдяки наявності на своїй поверхні великої кількості гідроксильних груп [16].

По аналогії з наповненими електролітами, переходячи від комплексів між полімером та катіоном до комплексів II, частина вихідних катіонів літію притягується до поверхні скляної підкладки, що приводить до підвищення гнучкості ланцюга ПЕГ та до зростання кристалічності. У даному випадку, присутність поверхні скляної підкладки є причиною підвищенню ступеня кристалічності ПЕГ саме завдяки зростанню гнучкості полімерного ланцюга.

На рис. 5 приведені криві ширококутового рентгенівського розсіяння для ПЕГ-1000 та полімерного електроліту ПЕГ-LiClO<sub>4</sub> із вмістом солі 2 %, наповнених 5 % ОЛП, в об'ємі та нанесених на підкладку. З рис. 5а та табл. 1 видно, що при формуванні тонкої плівки,  $\chi_{cryst}$  ПЕГ + 5 % наповнювача, зменшується з 44,2 %

до 41,1 %, що є наслідком стеричних перешкод, які створює поверхня підкладки. Подібна поведінка спостерігається, для наповнених систем ПЕГ-1000 з сіллю. З рис. 5б та табл. 1 видно, що з нанесенням на підкладку,  $\chi_{cryst}$  полімерного електроліту зменшується з 46,4 % до 37,8 %. Це явище аналогічне представлено на рис. 2, явищу зниження кристалічності при достатньо великому вмісті наповнювача. Отже, в системі ПЕГ-LiClO<sub>4</sub>-ОЛП на підкладці можуть утворюватися всі комплекси, які наведені на рис. 3. Дане зростання частки аморфного матеріалу свідчить про те, що ефект стеричних перешкод переважає над ефектом зростання гнучкості ланцюга.

Отже, вид підкладки значно впливає на структуру тонких плівок полімерних електролітів на основі ПЕГ. Варіюючи вид підкладки, на якій формується полімерна плівка, можна суттєво змінювати ступінь кристалічності, що є важливим для функціональних характеристик даної системи.

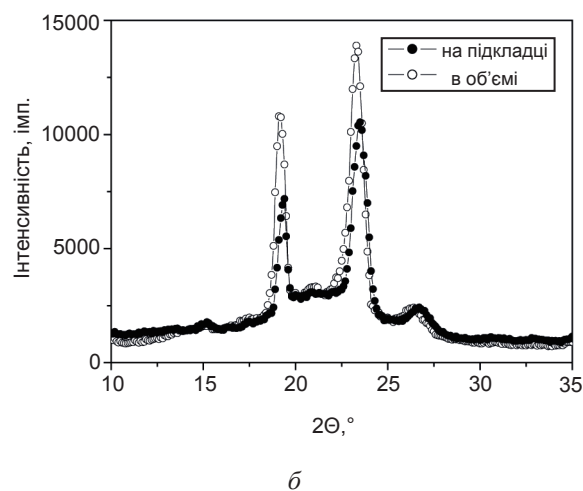
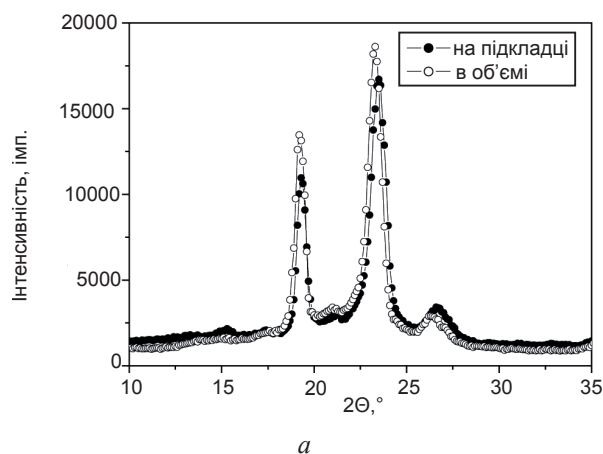


Рис. 5. Дифракційні криві для ПЕГ + 5 % ОЛП — а та ПЕГ+LiClO<sub>4</sub> (2 %) + 5 % ОЛП — б

## ВИСНОВКИ

У результаті проведеного дослідження було встановлено, що варіюючи вміст наповнювача можна суттєво впливати на структуру та властивості полімерних електролітів на основі ПЕГ. Встановлено, що при введенні ОЛП до складу ПЕГ, ступінь кристалічності системи знижується, що є наслідком стеричних перешкод, які створює розвинена поверхня нанонаповнювача. Показано, що введення невеликої кількості наповнювача (~5 %) приводить до збільшення ступеня кристалічності нанокompозитного полімерного електроліту, що є наслідком перерозподілу зв'язків між макромолекулами, катіонами дисоційованої солі та поверхнею частинок наповнювача. З подальшим збільшенням вмісту лапоніту, ступінь кристалічності зменшується. Використовуючи метод ковзаючого падіння рентгенівських променів було встановлено, що структура полімерного електроліту на основі ПЕГ, нанесеного на скляну підкладку, значно залежить від виду підкладки. Були проведені аналогії між структурою наповнених полімерних електролітів та електролітів нанесених на скляну підкладку.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Puggal S., Dhall N., Singh N., Litt M. S. A Review on Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Mechanical Properties // *Indian Journal of Science and Technology*. — 2016. — Vol. 9, No. 4. — P. 1–6.
2. Zhan C., Yu G., Lu Y., Wang L. Wujcik E., Wei S. Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices // *J. Mater. Chem. C*. — 2017. — Vol. 5. — P. 1569–1585.
3. Dundigalla A., Lin-Gibson S., Ferreira V., Malwitz M. M., Schmidt G. Unusual multilayered structures in poly(ethylene oxide) / laponite nanocomposite films // *Macromol. Rapid. Commun.* — 2005. — Vol. 26. — P. 143–149.
4. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* — 2009. — Vol. 69. — P. 1486–1498.
5. Lysenkov E. A., Lebovka N. I., Yakovlev Y. V., Klepko V. V., Pivovarova N. S. Percolation Behaviour of Polypropylene Glycol Filled with Multiwalled Carbon Nanotubes and Laponite // *Compos. Sci. and Technol.* — 2012. — Vol. 72. — P. 1191–1195.
6. Valapa R. B., Loganathan S., Pugazhenth G., Thomas S., Varghese T. O. An Overview of Polymer-Clay Nanocomposites, In *Clay-Polymer Nanocomposites*, London, New York: Elsevier, 2017. — P. 29–81.
7. Pavlidou S., Papaspyrides C. D. A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites // *Progress in Polymer Science*. — 2008. — Vol. 33. — P. 1119–1198.
8. Paiva L. B., Morales A. R., Diaz F. V. Organoclays: Properties, preparation and applications // *Applied Clay Science*. — 2008. — Vol. 42. — P. 8–24.
9. Wassel E., Es-Souni M., Berger N., Schopf D., Dietze M., Solterbeck C. -H., Es-Souni M. Nanocomposite Films of Laponite / PEG-Grafted Polymers and Polymer Brushes with Nonfouling Properties // *Langmuir*. — 2017. — Vol. 33, No. 27. — P. 6739–6750.
10. Piao S. H., Kwon S. H., Choi H. J. Stimuli-Responsive Polymer-Clay Nanocomposites under Electric Fields // *Materials*. — 2016. — Vol. 9. — P. 52–61.
11. Липатов Ю. С., Шилов В. В., Гомза Ю. П., Кругляк Н. Е. Рентгенографические методы изучения полимерных систем. — Киев: Наукова думка, 1982. — 296 с.
12. Андреев А. В. Рентгеновская оптика поверхности. Отражение и дифракция при скольз-ящих углах падения // *ПТЭ*. — 1985. — Т. 145, № 1. — С. 113–136.
13. Штыпуляк Н. И., Якимов И. И., Литвинцев В. В. Рентгенодифрактометрические исследования структуры приповерхностных слоев в параллельных скольз-ящих лучах // *ПТЭ*. — 1988. — Т. 148, № 5. — С. 181–184.
14. Гомза Ю. П., Клепко В. В., Несін С. Д., Лисенков Е. А., Куницький Ю. А., Барабаш М. Ю., Хоменко Л. Г. Рентгенографічні дослідження ближньої впорядкованості надтонких плівок // *Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології*. — 2009. — Т. 7, № 2. — С. 411–419.
15. Лисенков Е. А., Гомза Ю. П., Клепко В. В. Вплив анізотричних нанонаповнювачів на структуру та провідність ПЕГ1000/LiClO<sub>4</sub> в об'ємі та тонких плівках // *Полімерний журнал*. — 2010. — Т. 32, №3. — С. 123–128.

16. Chen H. W., Chang F. C. The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay // *Polymer*. — 2001. — Vol. 42. — P. 9763–9769.

## REFERENCES

- Puggal S., Dhall N., Singh N., Litt M. S. A Review on Polymer Nanocomposites: Synthesis, Characterization and Mechanical Properties // *Indian Journal of Science and Technology*. — 2016. — Vol. 9, No. 4. — P. 1–6.
- Zhan C., Yu G., Lu Y., Wang L. Wujcik E., Wei S. Conductive polymer nanocomposites: a critical review of modern advanced devices // *J. Mater. Chem. C*. — 2017. — Vol. 5. — P. 1569–1585.
- Dundigalla A., Lin-Gibson S., Ferreira V., Malwitz M. M., Schmidt G. Unusual multilayered structures in poly(ethylene oxide) / laponite nanocomposite films // *Macromol. Rapid. Commun.* — 2005. — Vol. 26. — P. 143–149.
- Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // *Compos. Sci. Technol.* — 2009. — Vol. 69. — P. 1486–1498.
- Lysenkov E. A., Lebovka N. I., Yakovlev Y. V., Klepko V. V., Pivovarova N. S. Percolation Behaviour of Polypropylene Glycol Filled with Multiwalled Carbon Nanotubes and Laponite // *Compos. Sci. and Techn.* — 2012. — Vol. 72. — P. 1191–1195.
- Valapa R. B., Loganathan S., Pugazhenti G., Thomas S., Varghese T. O. An Overview of Polymer-Clay Nanocomposites, In *Clay-Polymer Nanocomposites*, London, New York: Elsevier, 2017. — P. 29–81.
- Pavlidou S., Papaspyrides C. D. A Review on Polymer-Layered Silicate Nanocomposites // *Progress in Polymer Science*. — 2008. — Vol. 33. — P. 1119–1198.
- Paiva L. B., Morales A. R., Diaz F. V. Organoclays: Properties, preparation and applications // *Applied Clay Science*. — 2008. — Vol. 42. — P. 8–24.
- Wassel E., Es-Souni M., Berger N., Schopf D., Dietze M., Solterbeck C. -H., Es-Souni M. Nanocomposite Films of Laponite / PEG-Grafted Polymers and Polymer Brushes with Nonfouling Properties // *Langmuir*. — 2017. — Vol. 33, No. 27. — P. 6739–6750.
- Piao S. H., Kwon S. H., Choi H. J. Stimuli-Responsive Polymer-Clay Nanocomposites under Electric Fields // *Materials*. — 2016. — Vol. 9. — P. 52–61.
- Lipatov Yu. S., Shilov V. V., Gomza Yu. P., Kruglyak N. E. *Rentgenograficheskie metody izucheniya polimernyh sistem*. — Kiev: Naukova dumka, 1982. — 296 p.
- Andreev A. V. *Rentgenovskaya optika poverhnosti. Otrazhenie i difrakciya pri skol'zyaschih uglah padeniya* // *PTE*. — 1985. — Vol. 145, No. 1. — P. 113–136.
- Shtypulyak N. I., Yakimov I. I., Litvincev V. V. *Rentgenodifraktometricheskie issledovaniya struktury pripoverhnostnyh sloev v parallel'nyh skol'zyaschih luchah* // *PTE*. — 1988. — Vol. 148, No. 5. — P. 181–184.
- Gomza Yu. P., Klepko V. V., Nesin S. D., Lisenkov E. A., Kunic'kij Yu. A., Barabash M. Yu., Homenko L. G. *Rentgenografichni doslidzhennya blizhn'oi vporiyadkovanosti nadtonkih plivok* // *Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologii*. — 2009. — Vol. 7, No. 2. — P. 411–419.
- Lisenkov E. A., Gomza Yu. P., Klepko V. V. *Vpliv anizometrichnih nanonapovnyuvachiv na strukturu ta providnist' PEG1000/LiClO<sub>4</sub> v ob'emi ta tonkih plivkah* // *Polimernij zhurnal*. — 2010. — Vol. 32, No. 3. — P. 123–128.
- Chen H. W., Chang F. C. The novel polymer electrolyte nanocomposite composed of poly(ethylene oxide), lithium triflate and mineral clay // *Polymer*. — 2001. — Vol. 42. — P. 9763–9769.

## ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМ cBN, Ti-B-C ТА AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub> ДЛЯ РІЗАЛЬНОГО ІНСТРУМЕНТУ

П. В. Турбін<sup>1</sup>, О. Ю. Кропотов<sup>1</sup>, В. Г. Удовицький<sup>1</sup>, О. Л. Самсонік<sup>2</sup>,

П. А. Сребнюк<sup>2</sup>, Д. В. Горох<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України,

<sup>2</sup>Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна,

Харків

Надійшла до редакції 21.11.2017

Досліджені фізико-механічні властивості наноструктурованих захисних покриттів систем cBN, Ti-B-C та AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub>, сформованих іонно-плазмовими методами. Визначені близькі до оптимальних фізико-технологічні параметри формування покриттів вакуумно-дуговим та магнетронним методами. Покриття формувалися на робочі поверхні різального інструменту і здійснювалося їх лабораторне випробування. Доведено, що застосування захисних покриттів підвищує працездатність різального інструменту в 2–3 рази.

**Ключові слова:** захисні покриття, кубічний нітрид бору, метод магнетронного розпорошення, метод вакуумно-дугового осадження; нітриди тугоплавких металів, різальний інструмент.

## ЭФФЕКТИВНОСТЬ ЗАЩИТНЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ СИСТЕМ cBN, Ti-B-C И AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub> ДЛЯ РЕЖУЩЕГО ИНСТРУМЕНТА

П. В. Турбин, А. Ю. Кропотов, В. Г. Удовицкий, А. Л. Самсоник,

П. А. Сребнюк, Д. В. Горох

Исследованы физико-механические свойства наноструктурированных защитных покрытий систем cBN, Ti-B-C и AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub>, сформированных ионно-плазменными методами. Определены близкие к оптимальным физико-технологические параметры формирования покрытий вакуумно-дуговым и магнетронным методами. Покрытия формировались на рабочие поверхности режущего инструмента и осуществлялось их лабораторное испытание. Доказано, что применение защитных покрытий повышает работоспособность режущего инструмента в 2–3 раза.

**Ключевые слова:** защитные покрытия, кубический нитрид бора, метод магнетронного распыления, метод вакуумно-дугового осаждения; нитриды тугоплавких металлов, режущий инструмент.

## EFFICIENCY OF PROTECTIVE COATINGS BASED ON cBN, Ti-B-C AND AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub> SYSTEMS FOR CUTTING TOOLS

P. V. Turbin, A. Yu. Kropotov, V. G. Udovitskiy, O. L. Samsonik,

P. A. Srebniuk, D. V. Horokh

The physical and mechanical properties of nanostructured protective coatings of cBN, Ti-B-C and AlN-(Ti-Cr(Si))B<sub>2</sub> systems formed by ion-plasma methods are studied. Close to optimal physical and technological parameters of coating formation by vacuum-arc deposition method and magnetron sputtering method are determined. The coating was formed on the working surfaces of the cutting tool and their laboratory testing was carried out. It is proved that the use of protective coatings increases the efficiency of the cutting tool by 2–3 times.

**Keywords:** protective coatings, cubic boron nitride, magnetron sputtering method, vacuum-arc deposition method; nitrides of refractory metals, cutting tools.

## ВСТУП

Переважна кількість деталей сучасної техніки виготовляються методами механічної обробки. Здебільшого механічній обробці піддаються деталі машин і механізмів, експлуатація яких пов'язана зі значними навантаженнями, тому для їх виготовлення застосовують матеріали з високим рівнем механічних властивостей. До таких матеріалів відносяться загартовані сталі високої твердості, корозійностійкі, жароміцні сталі та тверді сплави. Їх обробка характеризується низькою продуктивністю, великими затратами енергії, підвищеним рівнем зношування інструменту. Застосування у виробництві інструментів із полікристалічних надтвердих матеріалів (ПНТМ) на основі кубічного нітриду бора (КНБ) дозволяє суттєво підвищити стійкість інструментів та ефективність обробки виробів із загартованих сталей та сплавів [1]. У практиці машинобудівних підприємств розвинутих країн в останній час спостерігається зростання застосування інструментів із ПНТМ на основі КНБ, в тому числі із захисними покриттями. Тому створення новітніх вітчизняних високоефективних різальних інструментів із ПНТМ на основі КНБ із захисним покриттям та енергозберігаючих технологій їх застосування є актуальним науково-технічним напрямком досліджень.

Запропоновано новий підхід до створення захисного покриття для інструментів із полікристалічних надтвердих матеріалів. Головна проблема при нанесенні таких покриттів – значні внутрішні залишкові напруження, які виникають унаслідок високоенергетичного впливу на покриття в процесі його формування, різниці коефіцієнтів температурного розширення та високої структурної неоднорідності покриттів, що в процесі роботи призводить до появи тріщин та руйнування покриття. Для вирішення цієї проблеми було висунуто ряд вимог до властивостей матеріалу захисного покриття. На основі аналізу складу, властивостей та досвіду використання різних типів покриттів зроблено висновок, що найбільш повно відповідає вказаним властивостям матеріал покриття із нітриду бору в аморфному стані [1].

Наводяться методики формування аморфного покриття із керамічної складової.

Описано особливості розпорошення керамічних матеріалів методом магнетронного розпорошення. Для проведення експериментальних досліджень була створена установка із двома магнетронними вузлами. Проведено комплекс досліджень стосовно визначення фазового складу покриттів, фізико-механічних, теплофізичних і трибологічних властивостей покриттів.

Таким чином ця робота присвячена дослідженню умов створення захисних покриттів систем cBN, Ti-B-C і AlN-TiB<sub>2</sub>-Cr(Si)B<sub>2</sub> для сучасного високоефективного різального інструменту на основі надтвердих сплавів ВК6, ВК8 та ПНТМ на основі КНБ. Це дозволить підвищити стійкість інструменту та ефективність обробки шляхом удосконалення існуючої технології нанесення та створення нових підходів до використання захисного покриття.

Досліджується вплив захисних покриттів на експлуатаційні характеристики різального інструменту, виготовленого із твердих сплавів, зокрема ВК6, ВК8, ПНТМ на основі КНБ і т. п.

Встановлено, що у широкому діапазоні умов різання, зокрема зразків зі сталі ШХ15 (60–62 HRC) застосування термічно стабільного захисного покриття системи AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> підвищує зносостійкість інструменту в 1,16–1,32 рази. Застосування покриття на основі BN<sub>ам</sub> з адгезійним шаром із титану забезпечує підвищення зносостійкості різального інструменту в 2–3 рази. Надтверде покриття системи Ti-B-C, твердість якого може сягати 70 ГПа за результатами випробувань підвищує експлуатаційні характеристики різального інструменту, зокрема зі швидкорізальної сталі в 3 рази. Присутність хрому в покриттях системи AlN-TiB<sub>2</sub>-CrB<sub>2</sub> за рахунок зниження коефіцієнта тертя та високої твердості і пластичності підвищує експлуатаційні характеристики різального інструменту в 3 рази.

## 1. ОСОБЛИВОСТІ ФОРМУВАННЯ ЗАХИСНИХ ПОКРИТТІВ

На сучасному етапі широко застосовуються методи фізичного осадження покриттів (PVD) на різні вироби, зокрема на різальний інструмент. Методи фізичного осадження знаходять широке застосування завдяки високій надійності, універсальності, можливості

отримання покриттів практично будь-якого складу і структури із забезпеченням екологічної чистоти процесів при виробництві інструменту в порівнянні з методами і процесами хімічного осадження покриттів (CVD). В роботі застосовуються метод вакуумно-дугового осадження та метод магнетронного розпорошення.

Для нанесення покриттів на різальний інструмент на основі керамічних матеріалів застосовувався метод магнетронного розпорошення. На рис. 1 наведена схема експериментальної установки.

Робочий об'єм в експериментах становила вакуумна камера діаметром 750 мм (об'ємом  $\sim 96$  л), виготовлена з нержавіючої сталі 12X18H9T. Установка оснащена двома магнетронними вузлами, розташованими під кутом ( $\alpha = 90^\circ$ ) один до одного.

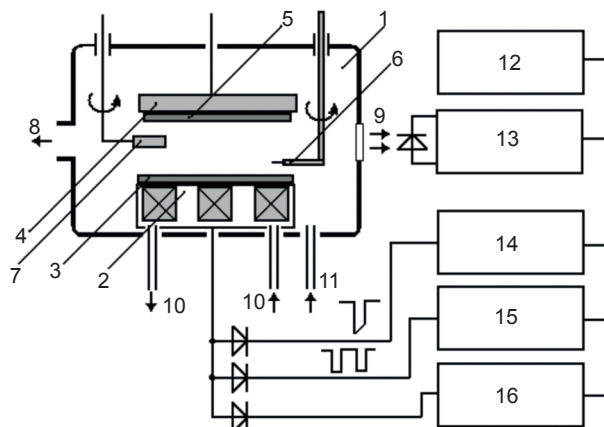


Рис. 1. Схема установки: 1 — вакуумна камера; 2 — планарний магнетрон; 3 — мішень, яка розпорошується; 4 — утримує підкладку; 5 — підкладочний матеріал; 6 — зонд Ленгмюра; 7 — кварцовий вимірник товщини та швидкості осадження; 8 — система відкачування; 9 — оглядове вікно; 10 — водяне охолодження; 11 — напуск реакційного газу; 12 — система керування та запису даних; 13 — фотометр; 14 — блок живлення постійним струмом; 15 — блок живлення імпульсним; 16 — блок ВЧ живлення

Діаметр мішеней, що розпорошувалися на основі керамічних порошкових матеріалів  $\text{cBN}$ ,  $\text{Ti-B-C}$ ,  $\text{AlN} + \text{TiB}_2 + \text{TiSi}_2$  і  $\text{AlN} + (\text{Ti-Cr})\text{B}_2$ , становив 70 мм, товщина — 4,0 мм. Зразки кріпилися на підкладці, яка перебувала зверху на відстані 65 мм від поверхні катода-мішені.

Застосовувалося джерело живлення, в якому реалізовано принцип живлення магнетронної системи біполярним імпульсним струмом складної форми. Робота джерела

живлення в імпульсному режимі дозволяє знизити частоту появи дуг, завдяки застосуванню уніполярних імпульсів, але не дозволяє повністю їм запобігти. Біполярні джерела живлення забезпечують подачу на магнетронну мішень, що розпорошується, імпульсу позитивної напруги, при цьому забезпечується робота магнетронної системи без дуг навіть на забрудненій мішені.

В експериментальних дослідженнях використовувалися такі параметри осадження. У разі джерела живлення постійним струмом напруга, що подається на мішень, яка розпорошується, становила 400 В; струм  $\sim 200$  мА, а при застосуванні імпульсного джерела живлення напруга, яка подавалася на мішень, становила 570 В, а струм  $\sim 2,0$  А. Час формування покриття становив 95 хвилин; потенціал зміщення, який подавався на підкладку, становив  $\sim 200$  В. Парціальний тиск  $P$  у вакуумній камері при нанесенні покриттів знаходився на рівні  $P = \sim 0,1$  Па. Перед нанесенням покриттів здійснювалося очищення зразків у тліючому розряді протягом 15 хвилин при парціальному тиску  $P = 0,08$  Па.

### 1.1. Покриття системи $\text{AlN}-(\text{Ti-Cr})\text{B}_2$ та $\text{AlN}-(\text{Ti-Si})\text{B}_2$

На рис. 2 приведено зображення фрактограми зламу покриття на основі системи  $\text{AlN}-(\text{Ti-Cr})\text{B}_2$ , отриманого при імпульсному магнетронному розпорошенні ( $t = 95$  хвилин).

Диборид титану-хрому  $(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$  характеризується високим рівнем механічних і триботехнічних властивостей, перевершуючи в цьому більшість тугоплавких сполук титану. Основним недоліком цього матеріалу є достатньо висока крихкість. Відомо, що невеликі добавки  $\text{AlN}$  і  $\text{SiC}$  в  $(\text{Ti, Cr})\text{B}_2$  і  $\text{TiB}_2$  підвищують щільність, механічні і триботехнічні властивості матеріалу. Однак для ефективного використання матеріалів даного класу при нанесенні покриттів [2] необхідно вводити до їх складу металеву зв'язку, яка повинна добре змочувати тугоплавку сполуку (крайовий кут  $\theta \rightarrow 0^\circ$ ), не взаємодіяти з нею і не утворювати нових сполук. Тому для вибору металевої зв'язки треба знати її адгезійні характеристики до тугоплавкої сполуки, закономірності змочування і механізми міжфазної взаємодії.



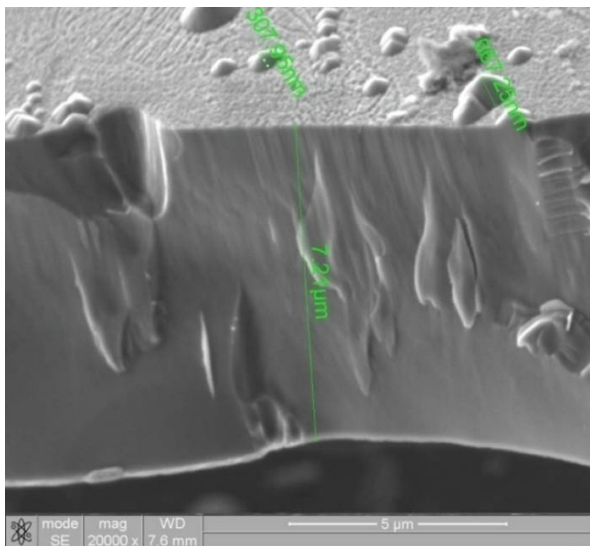


Рис. 2. Зображення фрактограми зламу покриття на основі системи AlN-(Ti-Cr)V<sub>2</sub>, отриманого при імпульсному магнетронному розпорошенні ( $t$  — 95 хвилин)

На підкладці з T15K6 плівки AlN + (Ti-Cr)V<sub>2</sub> показали високі значення нанотвердості  $H_v = 47$  ГПа і модуля пружності  $E = 470$  ГПа.

Для плівок диборидів перехідних металів (TiB<sub>2</sub> і CrB<sub>2</sub>) відзначається [3] формування плівкових покриттів з текстурою зростання (00.1) і значеннями нанотвердості відповідно 48,5 ГПа і 49 ГПа. Але головним їх недоліком є високі стискаючі макронапруження, що досягають величини 8–10 ГПа. Це призводить до руйнування даних наноструктур, тому в роботі [3] авторами було доведено, що при температурі підкладки ~550 °C для покриттів, які формуються при зазначених умовах, спостерігається досить низькі значення стискаючих макронапружень, що наближались до 0.

Значення твердості сформованих плівок не відрізняються від раніше отриманих результатів –  $H_v = 44$  ГПа. Звертає на себе увагу той факт, що висока нанотвердість плівок поєднується з відносно невисоким модулем пружності. Низький модуль пружності характерний для тонких плівок, отриманих магнетронним розпорошенням, і які мають нанокристалічну структуру. Він зумовлений високою часткою меж зерен і потрійних стиків в об'ємі плівки. Для масивних полікристалічних зразків боридів модуль пружності набагато вищий. Аналогічне підвищення твердості і при цьому зниження

модуля пружності автори раніше відзначали для наноструктурних плівок дибориду титану [3].

Таким чином, експериментально доведено, що композиційна керамічна мішень AlN-(Ti-Cr)V<sub>2</sub> забезпечує отримання на полікристалічному надтвердому матеріалі на основі cBN зносостійкого вакуумно-дугового покриття, коли проявляються елементи самоадаптації в умовах точіння загартованої сталі ШХ15. В процесі вакуумно-дугової ерозії цієї керамічної мішені на поверхні cBN формується покриття з переважною участю рідкої фази у вигляді кулеподібних частинок розміром <1 мкм.

Встановлено кінетику окислення покриття в процесі його формування та в процесі різання інструментом з покриттям. В обох випадках окислений шар товщиною >100 нм, що прилягає до основи, характеризується слабким змінюванням вмісту елементів за глибиною шару і меншим ступенем окислення в порівнянні із зовнішнім нанорозмірним шаром. Спостерігається спільність у кінетиці окислення поверхні в різних умовах: у процесах формування покриттів, тертя на контактних ділянках інструменту, абразивного і фреттинг-зношування, електрохімічного окислення і високотемпературного окислення при різкому нагріванні.

На основі пошарового елементного аналізу поверхневого шару вихідного покриття і після впливу на нього в зоні різання при точінні оцінений фазовий склад окислених шарів. В останньому випадку нанорозмірний зовнішній шар покриття являє собою склоподібну фазу у вигляді твердих розчинів оксидів систем Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-AlN, що відіграють роль твердого змащення.

Середнє значення твердості отриманого покриття нижче твердості основи і становить 2218 HV<sub>0,005</sub>. При обробці точінням на повітрі загартованої сталі інструмент з ПНТМ на основі cBN з іонно-плазмовим покриттям AlN-(Ti-Cr)V<sub>2</sub> зі зростанням швидкості обробки від 110 до 178 м/хв характеризується меншою інтенсивністю наростання швидкості зношування (з 0,83 до 0,75) у порівнянні з інструментом без покриття, що імовірно пов'язано зі зміною фазового складу трибологічної плівки в процесі різання.

Відомо [4–6], що в іонно-плазмових процесах шляхом змінювання енергії осаджених частинок, які приймають участь у формуванні плівок, можливо управляти структурою і субструктурою матеріалів. Шляхом додавання одного або декількох елементів до основного матеріалу перешкоджають росту зерен основної фази покриття, формуючи, тим самим покриття з нанокристалічним або аморфноподібним структурними станами. Для формування нанокристалічних плівок і покриттів необхідно навчитися керувати розміром і кристалографічною орієнтацією зерен у зростаючій плівці. Цього можна досягти наступним шляхом [7]: змінюванням енергії осаджених частинок зростаючого конденсату; впровадженням додаткових елементів в основний матеріал, що обмежують зростання розмірів зерен; осадженням багатшарових плівок з шарами нанометрової товщини; формуванням нанокомпозитних покриттів.

Досліджено структуру, фазовий стан, морфологію поверхні та фізико-механічні характеристики покриттів системи  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ . Покриття формувалися на поліровані зразки у вигляді циліндрів діаметром 20 мм і висотою 3 мм із нержавіючої сталі 12Х18Н10Т. За матеріал, що випаровувався, використовувалися розроблені в ІПМ НАНУ високо-температурні композиційні системи  $\text{AlN-TiB}_2$  з добавкою  $\text{TiSi}_2$  (ТВСАН). Методом магнетронного розпорощення мішені формувалися досліджені в роботі покриття. В якості робочого газу застосовувався аргон.

Товщина покриттів, стан меж між основою і покриттям визначалися за допомогою скануючого електронного мікроскопа Qunta 600D за фрактограмами зламу з прискорюючою напругою 20 кВ. Крім того, за допомогою растрової електронної мікроскопії вивчалася морфологія поверхні зразків.

Рентгеноструктурні дослідження зразків проводилися з використанням рентгнівського дифрактометра ДРОН-4 в  $\text{Cu-K}_\alpha$  випромінюванні.

Дослідження механічних характеристик шарів покриття проведено методом наоіндентування на приладі наноіндентор G200 (MES System, США) з використанням

тригранної пірамідки Берковича з радіусом заокруглення при вершині близько 20 нм.

Вивчення рельєфу поверхні зразків з покриттями проводилося скануючим електронним мікроскопом Qunta 600 D. На рис. 3а та рис. 3б представлені електронно-мікроскопічні зображення топографії поверхні  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ , а також елементний склад покриттів.

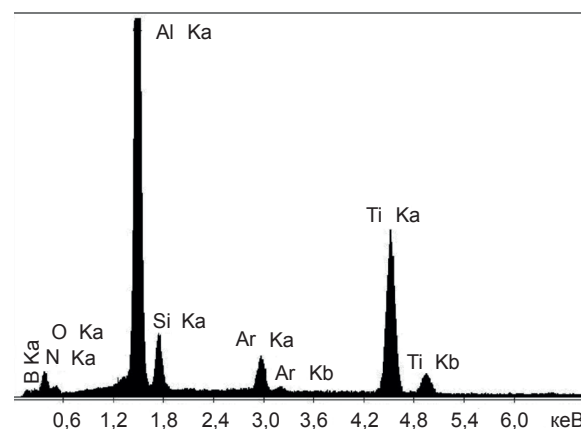
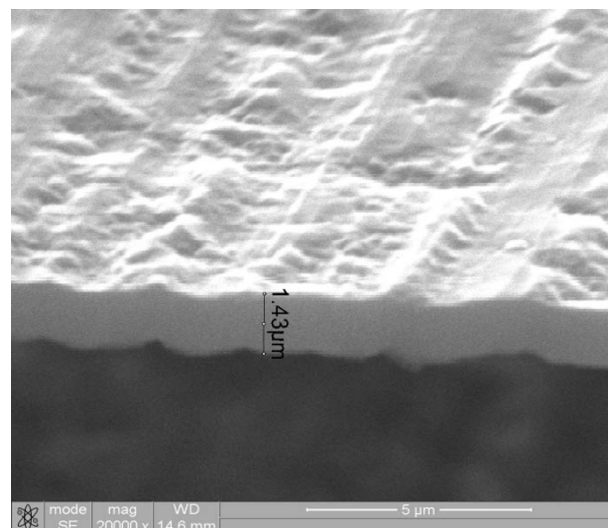


Рис. 3. Топографія поверхні покриття системи  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ : а) фрактограма зламу; РЕМ б) енергодисперсійний спектр

У роботах, присвячених дослідженню результатів енергетичного впливу на поверхню конденсованих середовищ [8, 9], показано виникнення дефектно-деформаційної нестійкості. Це обумовлює реалізацію критичних умов для прояву синергетичного ефекту, що призводить до розвитку поверхневих структур рельєфу.

У нашому випадку вплив енергії частинок, що входять в багатоконпонентне покриття,

на еволюцію формування рельєфу поверхні характеризується процесами змінювання фазового складу приповерхневих шарів, рекристалізації, появою ділянок зі зниженим рівнем напружень, що призводить до модифікації рельєфу у вигляді системи наноструктурованих виступів.

На рис. 4 зображено фрагмент дифрактограми покриття, яка не має гострих дифракційних максимумів від упорядкованої кристалічної фази, а має «галоподібний» рефлекс.

Галоподібна результуюча крива (на рис. 4 стрілками вказані положення 1-го і 2-го максимуму ближнього впорядкування) свідчить про сильну розупорядкованість блоків кристалітів зразка, що відповідає розмірам упорядкованих областей близько 2 нм [10] з певною за положенням першого максимуму кореляційною довжиною 0,259 нм упорядкування.

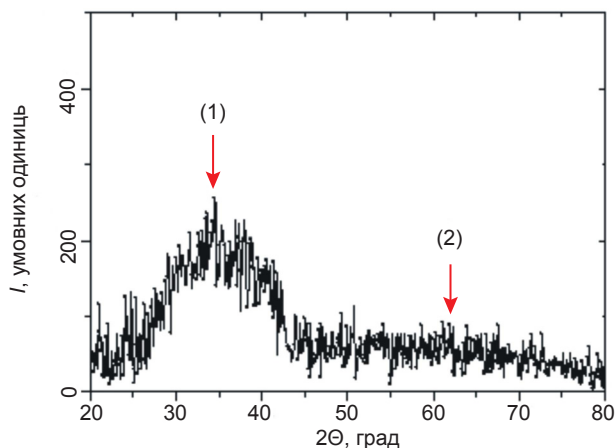


Рис. 4. Фрагмент дифрактограми покриття системи AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub>

Вимірювання нанотвердості, проведені за допомогою тригранної пірамідки Берковича, дозволили встановити, що нанотвердість складала  $H = 15,3$  ГПа (рис. 5а), модуль пружності  $E = 206$  ГПа (рис. 5б).

Значення індексу в'язкопластичності для отриманої нами системи складало  $H/E = 0,07$ , наближаючись тим самим до аморфного стану матеріалу.

Таким чином, за результатами досліджень встановлено, що в разі іонно-плазмового покриття (магнетронна схема), яке формується розпорощенням мішені складу AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub>, формується аморфноподібний структурний стан. Висока дисперсність

обумовлена вмістом бору — сильного аморфізуючого елемента. Отримані значення індексу в'язкопластичні 0,07 при твердості  $H = 15,3$  ГПа забезпечують високі демпфуючі властивості такого покриття, а подібна до аморфної структура робить перспективним використання таких покриттів як дифузійних бар'єрів як у вигляді самостійних елементів, так і в якості контактного шару в багатшарових зносостійких покриттях.

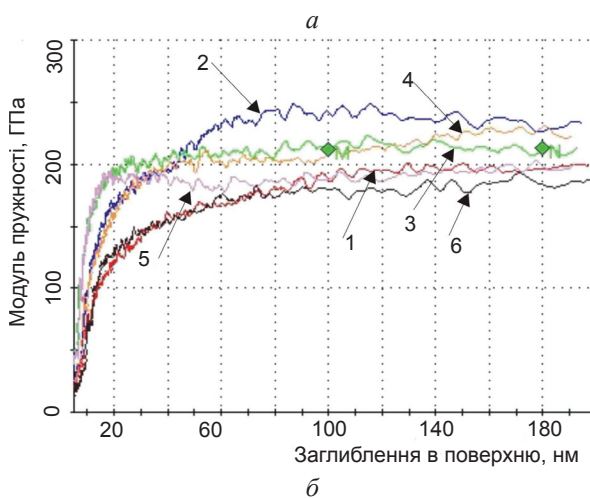
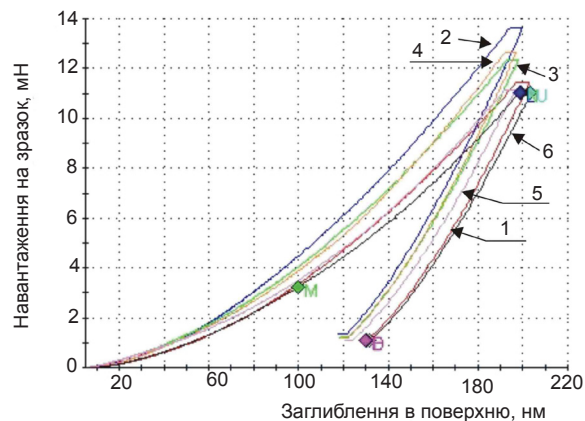


Рис. 5. Криві «навантаження-заглиблення» за глибиною при наноіндентуванні зразка покриття системи AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub>: а) вимірювання твердості; б) вимірювання модуля пружності

## 1.2. Формування покриттів на основі cBN методом магнетронного розпорощення

### 1.2.1. Деякі історичні аспекти, що стосуються відкриття, синтезу і досліджень кристалічної будови нітриду бору

Бінарну сполуку бору і азоту – нітрид бору, хімічна формула BN, згідно з багатьма посиленнями в наукових публікаціях було вперше

синтезовано ще в 1842 році [11] шляхом взаємодії в розплавленому стані борної кислоти  $H_3BO_3$  та ціаніду калію KCN. Пізніше, вже в XX столітті, дифрактометричними дослідженнями було встановлено, що синтезований таким чином BN має кристалічну ґратку гексагонального типу (гексагональний нітрид бору — hBN, рис. 6), подібну до кристалічної ґратки гексагонального графіту.

В ґратці графіту атомні шари утворені зв'язаними між собою міцними ковалентними зв'язками атомами вуглецю

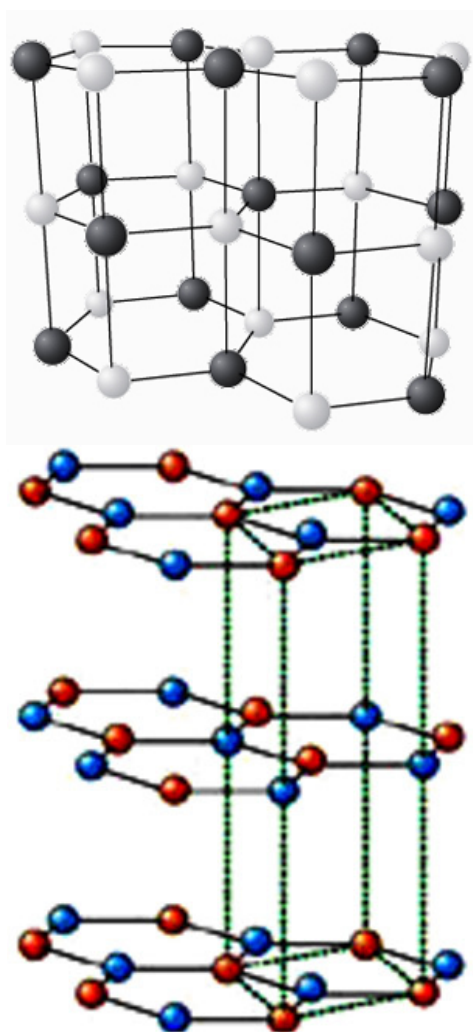


Рис. 6. Кристалічна ґратка hBN

( $sp^2$ -гібридизація), які розташовані у вузлах шестикутних комірок, а окремі шари утримуються між собою відносно слабкими силами Ван-дер-Ваальса. В ґратці hBN окремі шари утворюються по чергово розташованими у вузлах шестикутних комірок атомами B та N, між якими існує ковалентний зв'язок, а окремі шари, як і у графіті, утримуються між собою силами Ван-дер-Ваальса. За подібність кристалічної будови та багатьох інших фізико-хімічних властивостей графіту та hBN за останнім закріпилася назва «білий графіт». Основні характеристики кристалічних ґраток hBN та гексагонального графіту наведені в табл. 1 [12].

Після виявлення значної схожості в будові hBN та гексагонального графіту логічним було подальше припущення вчених про можливість існування також і BN з ґраткою кубічного типу (кубічний нітрид бору — cBN), в якій подібно алмазу реалізувалась би вже  $sp^3$ -гібридизація, яка забезпечує надзвичайну механічну міцність алмазу. Після вдалого синтезу в 1953 році перших штучних алмазів шляхом одночасного стискання і нагрівання до високих температур вуглецевого матеріалу цей метод (стискання + нагрівання) почали активно застосовувати і в дослідженнях синтезу cBN. Вперше cBN вдалося штучно синтезувати у 1957 році [13]. Автори встановили, що мінімальні температура і тиск, при яких відбувався перехід hBN → cBN становили, відповідно, 1350 °C і 62000 атм. При цьому була також встановлена можливість зворотного переходу cBN → hBN, який відбувався при температурі 2500 °C і тиску 50000 атм. Такі переходи, які були надійно підтверджені дифрактометричними дослідженнями, свідчили, що BN, як і вуглецю, в кристалічному стані властиве явище поліморфізму. Елементарна комірка cBN гранецентрованого типу наведена на рис. 7.

Таблиця 1

**Кристаліграфічна інформація стосовно hBN та графіту**

Матеріал	Кристалічна структура	Довжина зв'язку	Параметри ґратки	Міжшарова відстань
hBN	гексагональна	0.144 нм	a: 0,250 нм c: 0,666 нм	0,333 нм
графіт	гексагональна	0.142 нм	a: 0,246 нм c: 0,670 нм	0,335 нм

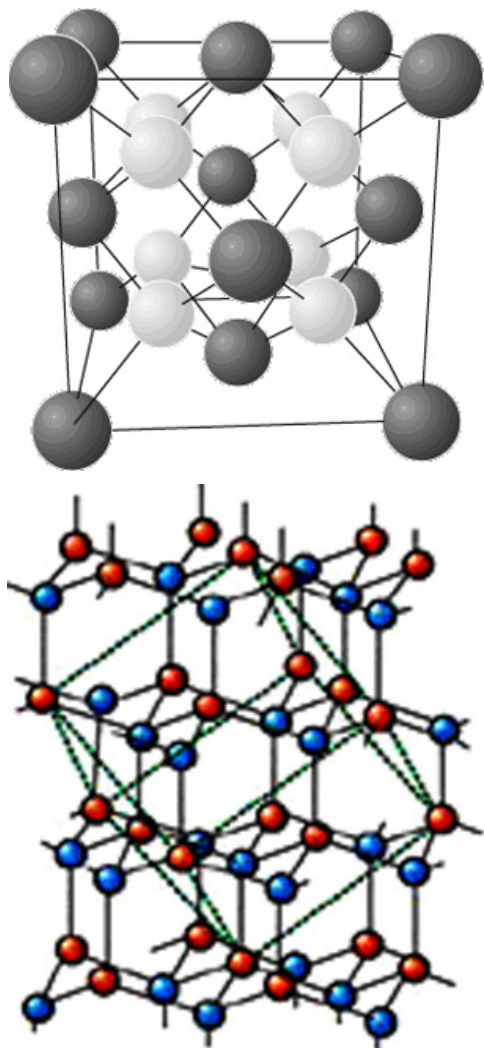


Рис. 7. Елементарна комірка кристалічної ґратки cBN

В роботі [13] було також визначено параметр кристалічної ґратки cBN, який при 25 °C становив  $3,615 \pm 0,001 \text{ \AA}$ .

В процесі подальших досліджень встановлено, що поліморфізм BN, як і вуглецю, не вичерпується лише двома поліморфними формами (політипами). Наразі, окрім згаданих політипів hBN ( $sp^2$ -гібридизація) та cBN ( $sp^3$ -гібридизація), відкрито також BN з ґраткою ромбоєдричного типу — rBN ( $sp^2$ -гібридизація), який має ґратку, подібну ромбоєдричному графіту, рис. 8, а також BN з ґраткою вюрцитоподібного типу – wBN ( $sp^3$ -гібридизація), який має ґратку, подібну лонсдейліту, рис. 9.

Відомий також аморфний BN – aBN, а також так званий турбостратний BN – tBN, характерною особливістю будови якого є повна одномірна розупорядкованість базисних шарів (001) [14]. Турбостратний BN має низьку кристалічну впорядкованість, яка

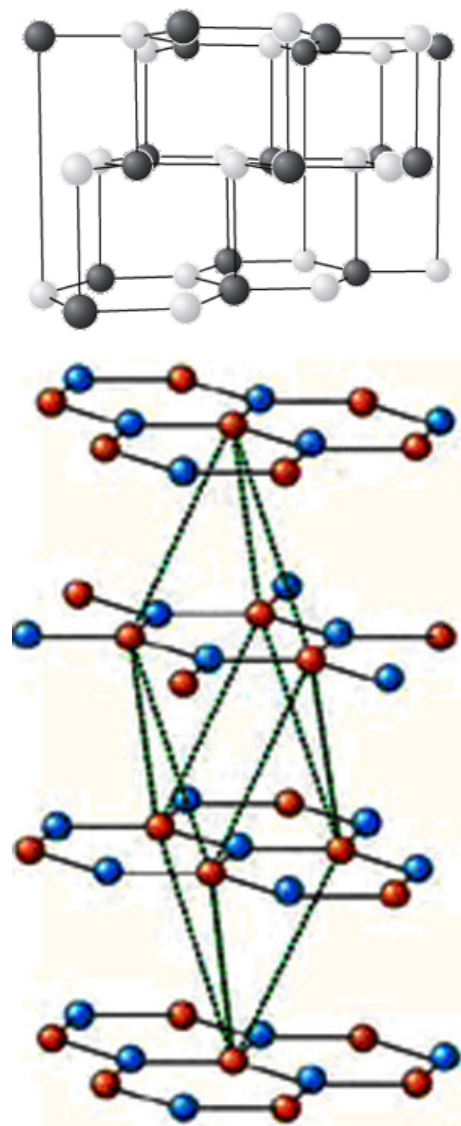


Рис. 8. Кристалічна ґратка rBN

характеризується відсутністю дальнього порядку в розташуванні атомів. Його будову (рис. 10) можна представити в вигляді частинок, які утворені розорієнтованими між собою обривками атомних шарів BN з  $sp^2$ -гібридизованими зв'язками, з яких складаються cBN та rBN [15].

У багатьох випадках дослідники також спостерігали фазові переходи в BN різних політипів під час дії на них швидкого стиснення до високого тиску в різних умовах, наприклад, при детонації вибухових речовин. При цьому можуть утворюватися різні за властивостями локальні нанорозмірні фази, які отримали назву explosive (вибух) BN – eBN [16, 17]. Ведеться дискусія стосовно будови та механізму утворення фаз eBN в кожному окремому випадку. Матеріали, що містять

в собі локальні фази eBN, на нашу думку можна вважати наноккомпозитними матеріалами, які представляють собою матрицю з розподіленими в ній кластерами вже відомих описаних вище політипів BN.

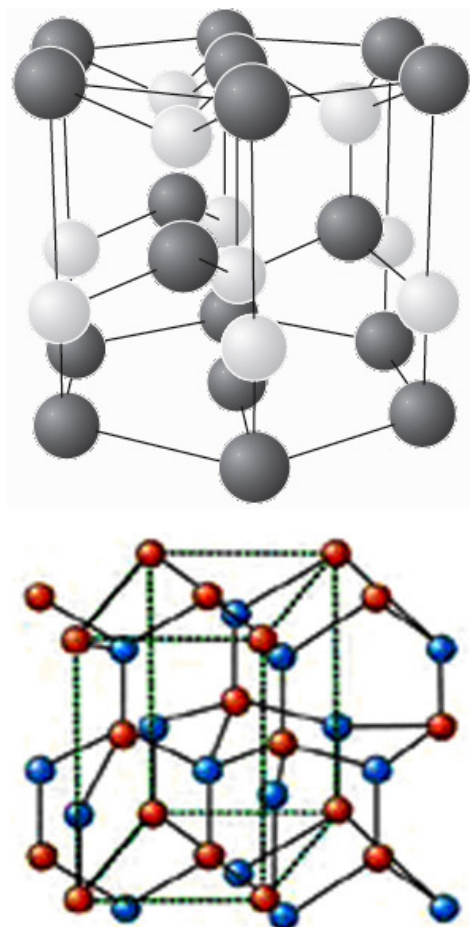


Рис. 9. Кристалічна решітка wBN

У 2016 та 2017 роках з'явилися публікації [18–20], в яких автори повідомляли про синтез нібито нової модифікації BN, яку вони назвали Q-фазою BN (QBN). Цю мікро- або нанорозмірну фазу автори спостерігали на поверхні сапфірової підкладки при прямому переході hBN в cBN, який відбувався при звичайному тиску в нанесених на цю підкладку тонких плівок h-BN. У процесі дуже швидкого охолодження мікроділянок плівки після їх нагрівання до плавлення шляхом опромінення цих мікроділянок короткими лазерними імпульсами мало місце суперпереохолодження. В цих процесах у плівці відбувався перехід hBN → cBN і за думкою авторів проміжною фазою при цьому була термодинамічно нестабільна аморфна фаза BN, яку вони назвали новою Q-фазою

BN. На нашу думку існує мало підстав щоб називати цю проміжну нестабільну фазу, яка характеризується вже відомою аморфною структурою BN, новою фазою BN. Публікацій інших авторів стосовно існування в нітриді бору нової фази (Q-BN) нами на цей час не виявлено.

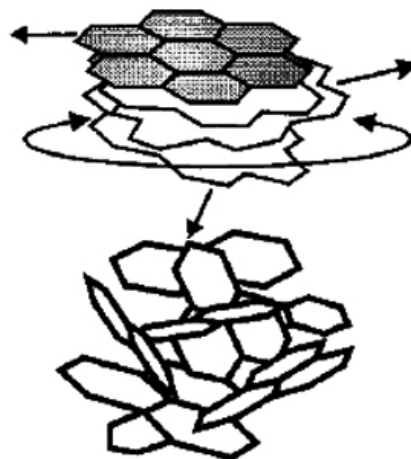


Рис. 10. Будова частинок t-BN

Після першого штучного синтезу BN велися пошуки цієї сполуки в природних мінералах, тобто природного походження, подібно натуральним алмазам. Але ці пошуки більше ніж півтора століття були безрезультатними. Тому в відповідних підручниках, монографіях і статтях стосовно BN відзначалося, що такої сполуки природного походження не існує і BN може бути лише штучно синтезованим. Але природа нашої планети в черговий раз довела свої невичерпні можливості. У горах Тибету в 2009 році геологами було знайдено мінерал, при дослідженні якого в ньому було виявлено включення cBN. Цей мінерал отримав назву «кінсонгіт» (Qingsongite) на честь китайського геолога Кінсонг Фанга (1939–2010), який знайшов перший алмаз у Тибетських горах у кінці 1970-х років, а також відкрив чотири нових мінерали. За версією першовідкривачів цей мінерал утворився на великих глибинах у надрах Землі, де існують високі температури і тиск, а потім був виштовханий на поверхню планети в результаті глобальних тектонічних процесів [21, 22].

Міжнародна мінералогічна асоціація (International Mineralogical Association, IMA) у 2013 році офіційно зареєструвала новий мінерал, що містить cBN, під реєстраційним номером «IMA No. 2013-030 Qingsongite»

[23]. В опису цього мінералу вказано, що він має структуру сфалеритного типу  $F4\bar{3}m$  з параметром елементарної ґратки 3,61 Å. Але вже після цієї важливої для всіх матеріалознавців, що займаються нітридом бору, події, в деяких публікаціях [24, 25] продовжують з'являтися помилкові твердження про те, що нітриду бору натурального природного походження не існує, хоча тепер це вже не відповідає дійсності.

### 1.2.2. Особливості формування покриттів на основі cBN

На початковому етапі досліджень розпорошувався мідний катод зі вставкою нітриду бору. З метою не допущення розпорошення міді периферія катода закривалася фторопластовим екраном. Порошок cBN розташовувався так, щоб закрити всю металеву поверхню катода. Покриття наносилось на пластину  $20 \times 20$  мм, товщиною 3 мм з нержавіючої сталі 12X18H10T. Катод розташовувався на відстані 50 мм від пластини, на яку наносилось покриття. Процес нанесення покриття проводили при тиску  $10^{-2}$  мм рт. ст. Присутність кілець Ньютона на поверхні зразка опосередковано вказує на формування покриття (див. рис. 11а, рис. 11б).

Сформована серія зразків з покриттями характеризується товщиною 50 нм. Були виявлені електроізолюючі властивості сформованих покриттів. Електропровідність конденсатів контролювалася кілоомметром під напругою. Покриття характеризується високою адгезією до підкладки і важко стирається шліфувальним кругом з пастою з оксиду хрому. На початковому етапі формування покриття спостерігається розряд з зеленуватим світінням, що свідчить про присутність атомів бору. Зеленувате світіння зникає приблизно через 5 хвилин розпорошення.

Друга серія зразків формувалася при дещо вищому тиску  $4\text{--}5 \cdot 10^{-2}$  мм рт. ст. На пластину з нержавіючої сталі 12X18H10T формувалися покриття на основі cBN протягом 3 годин. Товщина покриття складає приблизно 2,5 мкм і воно є ізолятором. Розряд світився рожевим кольором. Це свідчить про те, що атоми аргону знаходилися в збудженому стані. У прикатодному просторі також спостерігається рожевий колір світіння. В

процесі розпорошення могли виникати розряди на мідь катода, що пояснюється появою значних тріщин в шарі запеченого порошку, який розпорошується (в разі малої товщини шару порошку). При виникненні розрядів на мідь процес формування покриття зупинявся. При збільшенні товщини шару порошку, що розпорошується, явище розрядів на мідь не спостерігалось.



а



б

Рис. 11. Кільця Ньютона, які спостерігаються при формуванні покриття на основі cBN на сталевій основі 12X18H10T: а) покриття формувалося протягом 60 хвилин; б) покриття формувалося протягом 90 хвилин

Підвищення потужності генератора магнетрона до 700 Вт і зниження тиску аргону призводить до появи блакитного світіння розряду, що свідчить про іонізацію аргону. Третя серія покриттів формувалася на прямокутній пластині  $20 \times 20$  мм, товщиною 3 мм з нержавіючої сталі 12X18H10T. Зразок розташований на відстані 40 мм від катода. Потужність генератора становила 700 Вт. Магнетрон розганявся при тиску  $10^{-2}$  мм рт. ст., потім тиск знижувався до  $3 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Колір світіння розряду — блакитний. Покриття

формувався протягом 100 хвилин. На завершальному етапі формування покриття тиск знижувався. Зразок покриття на основі cBN зображено на рис. 12.

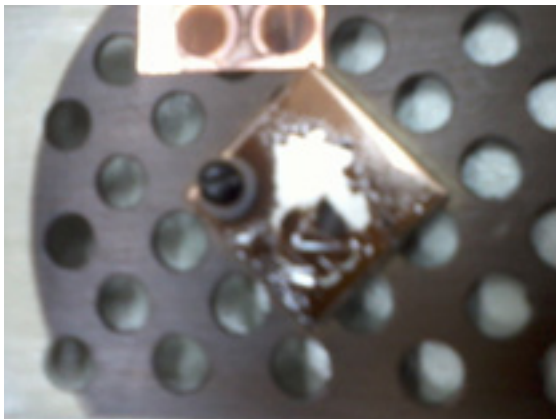


Рис. 12. Фотознімок зразка третьої серії з покриттям на основі cBN

Четверта серія зразків формувалася при відстані від катода до зразка — 70 мм. Здійснювалося ВЧ очищення поверхні зразка протягом 20 хвилин. Після очищення зразок заземлювався на корпус. Покриття на основі cBN формувалося 100 хвилин при потужності генератора 700 Вт і тиску аргону  $3 \cdot 10^{-4}$  мм рт. ст. Отримане покриття прозоре, товщиною 2–3 мкм. На рис. 13 наведено фотознімок оснащення магнетронного пристрою.

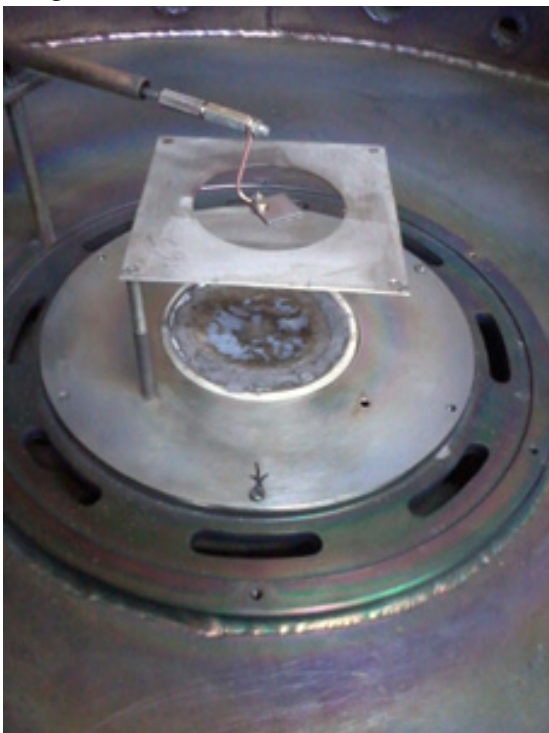


Рис. 13. Фотознімок оснащення магнетронного пристрою

Окрема серія покриттів на основі cBN формувалися магнетронним методом шляхом розпорощення катода, виготовленого гарячим пресуванням порошку cBN. Розміри катода становили в діаметрі 70 мм, товщиною 4,0 мм. Покриття формувалися на мідну пластину. На рис. 14 наведено електронні мікроскопічні зображення аморфного покриття на основі cBN. Зображені покриття відділилися від основи через низьку адгезійну міцність та високі внутрішні напруження, що виникають у покритті в процесі формування.

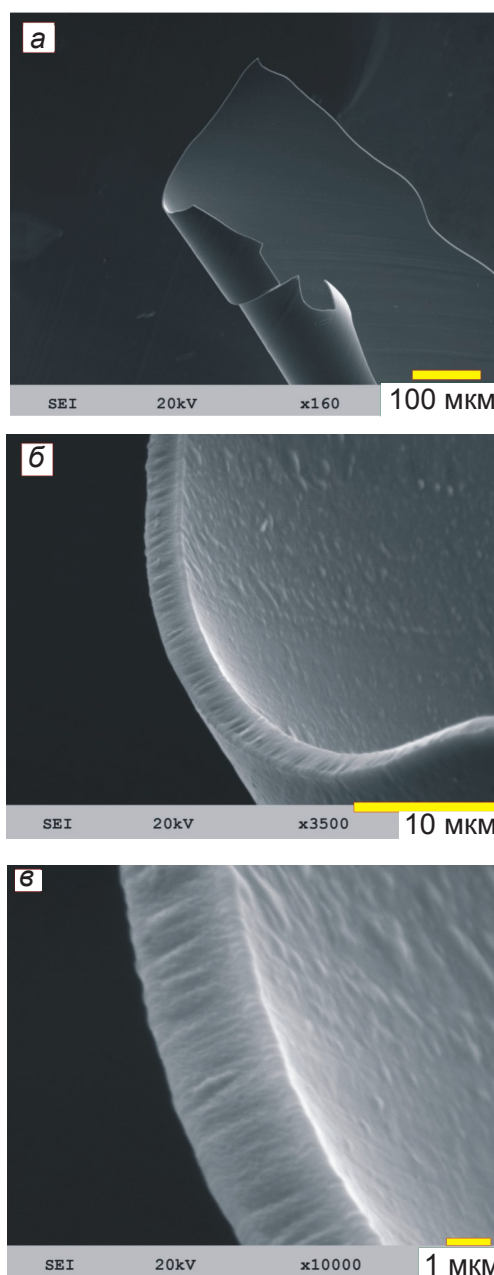


Рис. 14. Електронні мікроскопічні зображення покриттів на основі cBN, отримані при різному збільшенні



Товщина отриманих покриттів становить близько 4 мкм. Спостерігається стовбчаста кристалічна структура.

Інша серія покриття формувалася на підкладці з кварцового скла. Ці зразки виготовлялися як свідки для подальших оптичних і електрофізичних досліджень, які плануються виконати в подальшому, оскільки плівки cBN знаходять також широке використання і в електроніці. Але такі дослідження не були метою цієї роботи. На рис. 15 наведено фото зразка зазначеної серії. У даному випадку спостерігається досить висока адгезійна міцність.

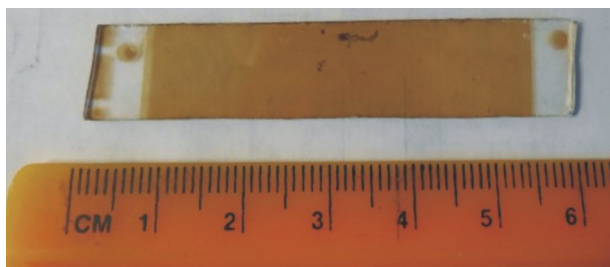


Рис. 15. Фото зразка з покриттям на основі cBN, нанесеного на підкладку із кварцового скла

Рентгеноструктурні дослідження захисного покриття засвідчили, що дифрактограма покриття BN<sub>ам</sub> характеризується відсутністю гострих дифракційних максимумів, що свідчить про низьку структурну впорядкованість покриття. Покриття BN<sub>ам</sub> характеризується аморфною структурою із широким «галом» з центром поблизу кута дифракції  $2\theta = 43^\circ$  (див. рис. 16).

В отриманих зразках з перехідною між кристалічною та аморфною структурами для визначення ділянки упорядкування можливо застосувати відоме співвідношення

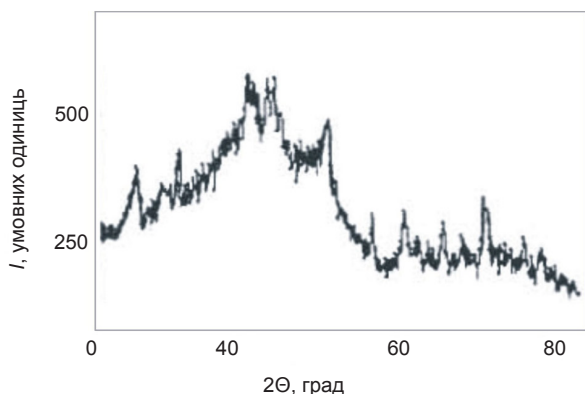


Рис. 16. Фрагмент дифрактограми покриття на основі BN<sub>ам</sub>

$$R_m \approx 10/\Delta x,$$

де  $\Delta x$  — ширина першої ширококутової «галоподібної кривої» в координатах інтенсивність — вектор розсіювання.

Розрахунок за наведеним співвідношенням для зразка з покриттям на основі BN<sub>ам</sub> вказує на те, що розмір ділянки упорядкування приблизно дорівнює  $R_m$  — 1 нм. Дослідження фізико-механічних характеристик методом алмазного індентування дає такі результати: матеріал покриття характеризується відносно низьким модулем Юнга (200–220 ГПа) та твердістю в 16 ГПа.

Такі властивості забезпечують покриттю зниження крихкості та підвищену пластичність, а в процесі роботи дають можливість знизити абразивне стирання робочих поверхонь різального інструменту за рахунок пружної деформації покриття при взаємодії з абразивними частинками зі складу матеріалу, який обробляється. Коефіцієнт теплопровідності  $\lambda$  та теплоємності покриття становлять 70 Вт/(м·К) і 800 Дж/(кг·К) відповідно.

Трибологічні дослідження довели, що захисне покриття на основі BN<sub>ам</sub> має низький коефіцієнт тертя (за умов швидкості контртіла  $v = 90$  м/хв  $\mu = 0,3$ ) у порівнянні з інструментальною основою ( $\mu = 0,45$ ), що пов'язано з особливостями його фізико-механічних властивостей. Завдяки наведеній вище сукупності властивостей покриття відіграє роль твердого мастила у процесі різання.

## 2. ВЛАСТИВОСТІ НАНОКОМПОЗИТНИХ ПОКРИТТІВ НА ОСНОВІ СИСТЕМИ Ti-B-C

Ti-B-C покриття, отримані плазмохімічним методом осадження з газової фази, представлені в [26]. Властивості покриттів, отриманих методом магнетронного розпорошення з V<sub>4</sub>C, Ti, B і C катодів-мішеней, були досліджені в [6]. Композитні Ti-B-C покриття були отримані магнетронним розпорошенням двох катодів TiB<sub>2</sub> і C [27, 28], а також з одного багатоконпонентного катода Ti-B-C [28–30].

У цій роботі досліджені трибологічні властивості покриттів на основі системи Ti-B-C, розпорошених імпульсним вакуумно-дуговим і магнетронним методами з одного

багатокомпонентного катода, отриманого гарячим пресуванням порошків Ті, графіту і аморфного В.

Умови процесу імпульсного вакуумно-дугового осадження були такими. Застосовувався ємнісний накопичувач з загальною ємністю 4000 мкФ і напругою 300 В. Частота імпульсів розряду становила 5 Гц, а тривалість імпульсу 2 мс. Максимальний струм розряду 800 А. Вакуумна камера була відкачана до тиску, що не перевищує  $1 \times 10^{-3}$  Па. Перед нанесенням покриття підкладинка очищала іонами аргону з енергією 1,5 кеВ. Відстань між катодом і підкладинкою становила близько 200 мм.

Осадження покриттів ВЧ магнетронним розпорощенням здійснювалося в атмосфері аргону. Тиск аргону в камері становив  $7 \times 10^{-1}$  Па. Відстань від мішені до підкладинки становила 50 мм. Мішень для магнетронного розпорощення виготовлена з того ж матеріалу, що і для вакуумно-дугового методу.

Методом рентгенівської дифрактометрії визначено, що катод складається з різних карбідів і боридів титану. Покриття наносилися на поверхню пластин із швидкорізальної сталі.

Трибологічні дослідження проводилися в умовах нерухомого контртіла обертового зразка з покриттям. Як контртіло використовувалися синтетичні кулі з  $Al_2O_3$  і сталі Ас100Сг6 діаметром 6 мм. Навантаження на контртіло становило 0,25 Н, а лінійна швидкість обертання зразка 15 см/с.

Методом рентгенівської дифрактометрії (рис. 17) визначено, що матеріал катода складається з двох фаз ТіВ (Pnma; ICDD (PDF2008) DB card number 01-073-2148) і ТіС (Fm-3m; ICDD (PDF2008) DB card number 03-065-8805).

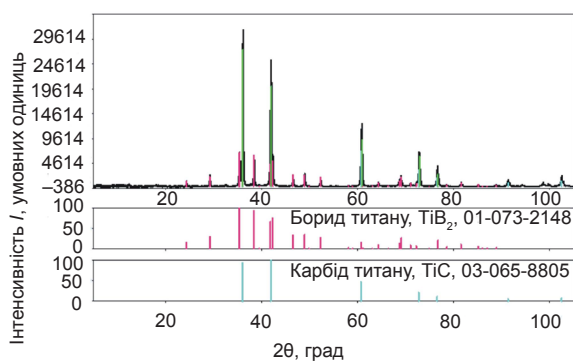
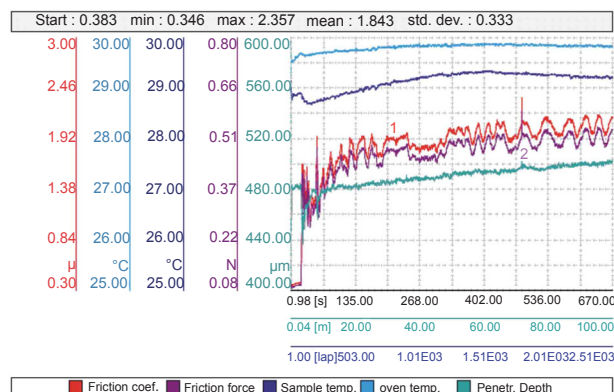
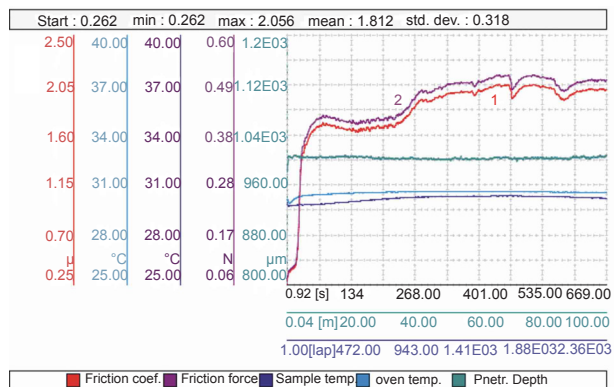


Рис. 17. Дифракційна картина матеріалу катода

Коефіцієнти тертя для обох (вакуумно-дугове і магнетронне осадження) покриттів суттєво не відрізнялися. Криві тертя для кульки з синтетичного  $Al_2O_3$  і покриття Ті-В-С представлені на рис. 18а і рис. 18б. Аналогічна ситуація для кривих тертя в парі з кулькою із сталі Ас100Сг6.



а



б

Рис. 18. Криві коефіцієнта тертя і сили тертя (червона (1) і фіолетова (2) лінії) для Ті-В-С покриттів, що наносяться методом імпульсного вакуумно-дугового (а) і ВЧ магнетронного розпорощення (б) з контртілом із  $Al_2O_3$

Вимірювання швидкості зношування покриття і контртіла довели, що зносостійкість покриття, отриманого методом магнетронного розпорощення, на порядок вища, ніж у покриття, отриманого вакуумно-дуговим осадженням. Результати вимірювання швидкості стирання представлені в табл. 2.

Видно, що ширина і глибина канавок після трибологічних випробувань для покриття,

## Швидкість зношування покриттів системи Ti-B-C і контртіла

Зразок	Матеріал контртіла	Швидкість зношування зразка, мм <sup>3</sup> /(Н·м)	Швидкість зношування контртіла, мм <sup>3</sup> /(Н·м)
Магнетронне розпорошення	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.228·10 <sup>-5</sup>	5.16·10 <sup>-6</sup>
	Ac100Cr6	4.879·10 <sup>-5</sup>	4.169·10 <sup>-5</sup>
Вакуумно-дугове осадження	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2.932·10 <sup>-4</sup>	1.683·10 <sup>-5</sup>
	Ac100Cr6	2.058·10 <sup>-4</sup>	1.816·10 <sup>-4</sup>

отриманого методом магнетронного розпорошення в 2–3 рази менше.

На рис. 23а, рис. 23б і рис. 24а, рис. 24б приводяться мікрофотографії доріжок тертя, отримані за допомогою растрової електронної мікроскопії.

Аналізуючи структуру доріжок, можна відзначити, що руйнування покриття обумовлене стиранням. Відшаровування покриттів не спостерігалось. Цей експериментальний факт вказує на досить високу адгезійну міцність покриття та підкладинки.

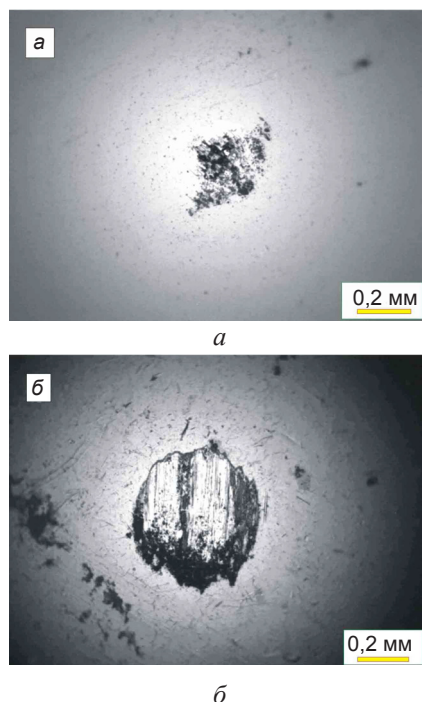


Рис. 19. Зображення плями зношування Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) і сталі Ac100Cr6 (б) контртіла після трибологічних досліджень покриттів Ti-B-C, отриманих методом магнетронного розпорошення

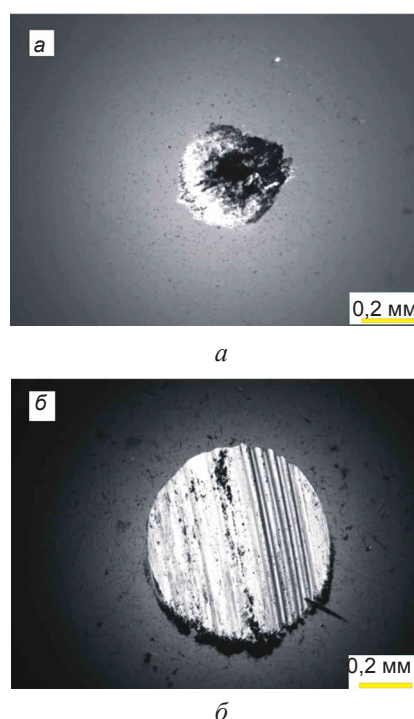
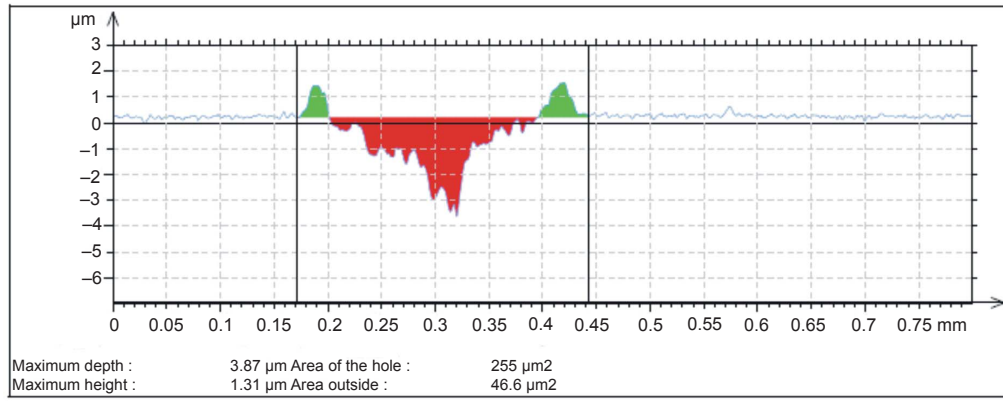
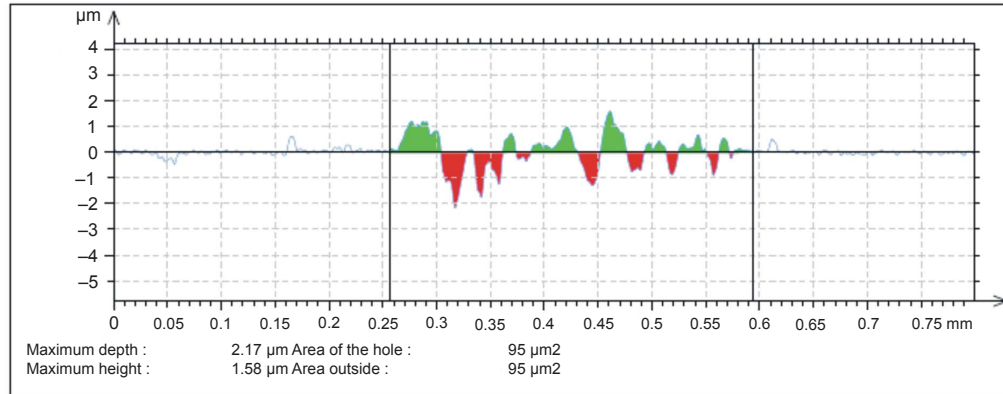


Рис. 20. Зображення плями зношування Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) і сталі Ac100Cr6 (б) контртіла після трибологічних досліджень покриттів Ti-B-C, отриманих методом вакуумно-дугового осадження

Таким чином в разі реактивного розпорошення нітридних покриттів із використанням металевго катода в атмосфері азоту вакуумно-дугове нанесення дає кращі результати через те, що в даному випадку властивості півки залежать від стехіометрії азоту. Це відбувається тому, що ступінь іонізації і енергія іонів у плазмі дуги вищі. Але в деяких випадках магнетронний метод не поступається за якістю покриття вакуумно-дуговому і дає кращі результати.

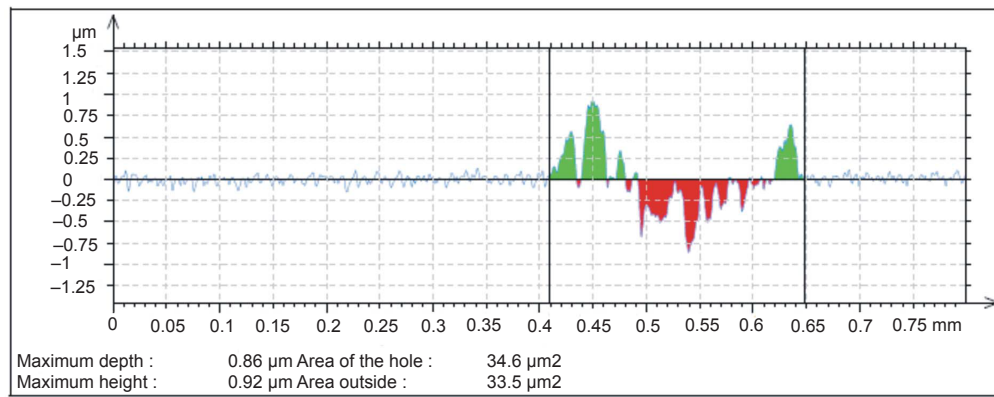


*a*

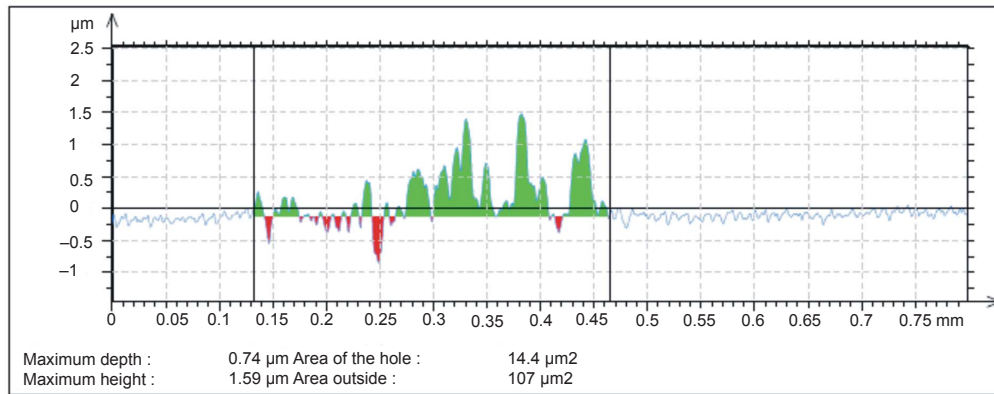


*б*

Рис. 21. Профілі поверхні, виміряні поперек доріжок тертя для покриття Ti-B-C, отриманого методом вакуумно-дугового осадження *a*) для контртіла з  $Al_2O_3$ ; *б*) для контртіла з Ac100Cr6



*a*



*б*

Рис. 22. Профілі поверхні, виміряні поперек доріжок тертя для покриття Ti-B-C, отриманого методом ВЧ магнетронного розпорошення *a*) для контртіла з  $Al_2O_3$ ; *б*) для контртіла з Ac100Cr6

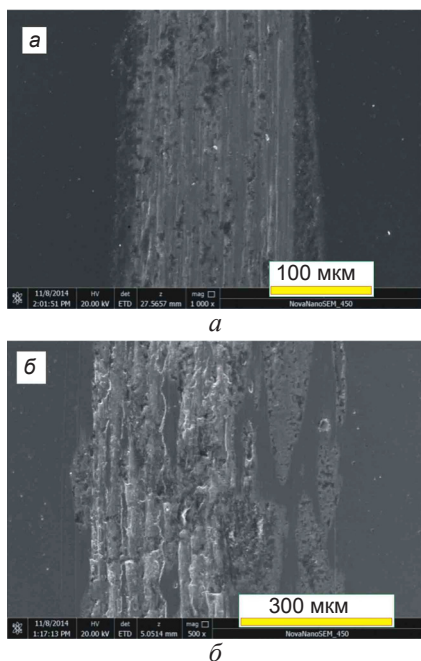


Рис. 23. РЕМ зображення структури доріжок тертя на поверхні покриття Ti-C-B, отриманого методом вакуумно-дугового осадження у парі з контртілом з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) і з контртілом з Ac100Cr6 (б)

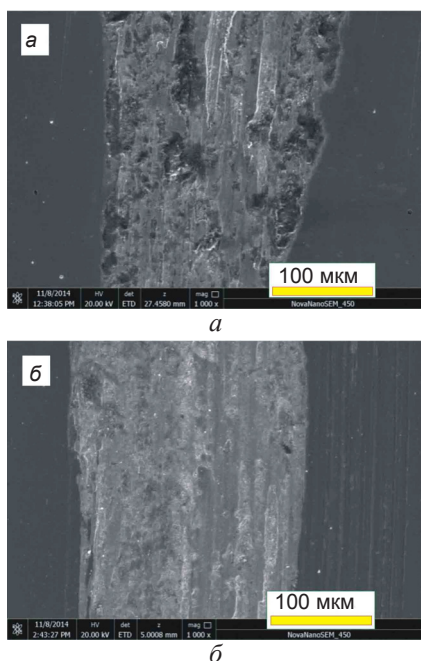


Рис. 24. РЕМ зображення структури доріжок тертя на поверхні покриття Ti-C-B, отриманого методом магнетронного розпорощення в парі з контртілом з Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (а) і з контртілом з Ac100Cr6 (б)

### 3. ЕФЕКТИВНІСТЬ РІЗАЛЬНИХ ІНСТРУМЕНТІВ, ОСНАЩЕНИХ ЗАХИСНИМИ ПОКРИТТЯМИ

#### 3.1. Умови проведення експериментів

Для реалізації концепції багат шарових композиційних наноструктурованих

функціональних покриттів, що містять адгезійний підшар, зносостійкі і проміжні бар'єрні шари, кожен з яких має строго функціональне призначення, була розроблена технологія синтезу покриттів на базі процесів іонно-плазмового осадження. При цьому застосовувалися методичні положення, згідно з якими склад, структура та властивості кожного з шарів покриття мають відповідати умовам зовнішнього термомеханічного впливу на інструмент, а саме покриття, яке виконує роль проміжного технологічного середовища між інструментальним і оброблюваним матеріалами, має максимально підвищувати ефективність операції обробки [31].

При розробці інструменту з багат шаровим композиційним наноструктурованим покриттям вирішувалися такі завдання: вибір складу функціональних шарів покриття в залежності від умов зовнішнього термомеханічного навантаження; забезпечення структури кожного з шарів покриття, а також меж розділів, що відповідають умовам зовнішнього впливу.

Одним із найважливіших завдань при розробці інструменту з покриттям є вибір складу і властивостей матеріалу покриття в залежності від умов обробки і, перш за все, властивостей оброблюваного матеріалу з урахуванням їх змін при деформації та руйнуванні. Для варіанту багат шарового композиційного покриття надзвичайно важливим є вибір складу і властивостей верхнього зносостійкого шару покриття [31].

При розробці методики вибору складу і властивостей верхнього шару покриття за модель зношування було обрано найуніверсальніший механізм адгезійно-втомлюваного зношування [32, 33]. Відповідно до обраної моделі втрачена маса інструменту  $M_a$  оцінювалася за формулою:

$$M_a = K_a \cdot \rho \cdot F_a \cdot (J \cdot \sigma_a / \sigma_p), \quad (1)$$

де  $K_a$  — об'ємний коефіцієнт адгезії;  $\rho$  — щільність інструментального матеріалу;  $J$  — інтенсивність захоплення;  $\sigma_a$  — міцність зв'язків у вузлах захоплення;  $\sigma_p$  — опірність інструментального матеріалу руйнуванню;  $F_a$  — номінальна площа контакту;

$$J = (N_T + N_M)F_a, \quad (2)$$

де  $N_T$ ,  $N_M$  — число активних центрів на одиницю площі контакту відповідно при термічній і механічній активації;

$$N_T = \nu T e - Q_T / K \theta, \quad (3)$$

де  $\nu$  — частота власних валентних коливань атомів;  $T$  — час;  $Q_T$  — енергія термічної активації;  $K$  — постійна Больцмана;  $\theta$  — абсолютна температура;

$$N_M = \rho_1 \cdot S \cdot b, \quad (4)$$

де  $\rho_1$  — щільність дислокацій;  $S$  — середня довжина пробігу дислокації;  $b$  — вектор Бюргера.

Швидкість руху дислокацій можна оцінити за формулою:

$$V_D = S \cdot \tau \cdot n, \quad (5)$$

де  $\tau$  — напруга;  $n$  — показник ступеня, що залежить від твердості матеріалу.

За формулами (1–5) можна якісно оцінити фактори, що впливають на схильність інструментального матеріалу покриття і оброблюваного матеріалу до адгезії. Ця схильність буде зростати за таких умов: при збільшенні температури (до моменту початку інтенсивного окислення і знеміцнення містків адгезії); при збільшенні частоти власних коливань валентних атомів, яка корелює зі статистичними вагою атомів найбільш стабільних електронних конфігурацій; при зростанні рухливості дислокацій  $V_D$ , яка обернено пропорційна твердості інструментального матеріалу (покриття).

Термічну складову схоплювання можна оцінити за температурою плавлення речовини:

$$N = C \cdot T \cdot \theta / \theta_{пл}, \quad (6)$$

де  $C$  — постійна;  $T$  — час;  $\theta$  — абсолютна температура;  $\theta_{пл}$  — температура плавлення речовини.

### 3.2. Результати досліджень впливу захисних покриттів на ефективність різального інструменту

Коли зношування інструменту визначається головним чином адгезійно-втомлювальними механізмами, то при виборі матеріалу верхнього шару покриття, який

безпосередньо контактує з оброблюваним матеріалом, перевагу слід віддавати найтвердішим і тугоплавким сполукам, що містять максимальну кількість стійких конфігурацій типу  $sp^3$  (матеріали з переважно металевими зв'язками),  $s^2p^6$  (матеріали зі змішаними типами зв'язку) і  $d^5$  (матеріали з ковалентними і іонними зв'язками). Найпридатнішими в якості адгезійних підшарів є сполуки з металевими зв'язками, тобто карбіди і нітриди перехідних тугоплавких металів.

Найпридатнішими для використання в якості зносостійкого шару є сполуки з ковалентними зв'язками ( $AlN$ ,  $BN$ ,  $TiB_2$ ,  $CrB_2$  та ін.). Для проміжних шарів перевага надавалася інертним сполукам з іонними зв'язками.

Для поліпшення адгезії між покриттям і інструментальним матеріалом наносилися тонкі шари металу (наприклад,  $Ti$ ,  $Cr$ ,  $Al$ ) або шари нітридів металу ( $TiN$ ,  $CrN$ ,  $ZrN$ ), які вводили між матеріалами покриття і робочою поверхнею різального інструменту. Більш товсті проміжні шари різного функціонального призначення, наприклад, на основі систем  $Ti-B-C$ ,  $SiB_2$  та ін., наносилися для отримання композиційних покриттів із загальною товщиною, що відповідає умовам застосування покриття в цілому.

В якості проміжних шарів композиційного покриття застосовувалися тверді корозійностійкі сполуки, що дозволяють зменшити тертя, блокувати теплові потоки і дифузю елементів з оброблюваного матеріалу в інструментальний і навпаки. Застосовувалися стандартні процедури приготування зразків інструменту з покриттям для досліджень. Інструменти з швидкорізальної сталі (свердла, кінцеві фрези, пластини для оснащення торцевих фрез) і твердих сплавів піддавали попередньому хімічно активованому промиванню із застосуванням ультразвуку і подальшої тонкої очистки спиртом з протиранням фланеллю.

Досконалі функціональні властивості при високих температурах багатофазної системи  $AlN-TiB_2-TiSi_2$  можуть бути ефективно використані в якості захисних покриттів для підвищення працездатності різальних інструментів при обробці сталей і сплавів високої твердості при різанні всуху. Результати випробування ріжучих пластин з ПСТМ

на основі КНБ торгової марки «Борсінит» (97 мас. % CBN — 3 мас. % Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>) наведені на рис. 25.

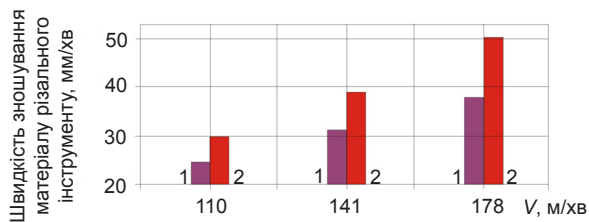


Рис. 25. Вплив швидкості різання на знос різців з покриттям AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> при точінні загартованої сталі ( $s=0,1$  мм/об;  $t=0,2$  мм) ШХ15 (60 HRC): 1 — інструмент з покриттям; 2 — інструмент без покриття

Зношування інструменту досліджувалося з використанням експериментального стенду (динамометр, АЦП, комп'ютер, комунікації) на базі токарно-гвинторізного верстата ФТ-11 в умовах поздовжнього точіння зразка зі сталі ШХ15 (60–62 HRC). Працездатність інструменту оцінювалася за величиною швидкості зношування. Як характеристики зносу інструменту приймалася ширина фаски зносу інструменту по задній поверхні  $h_3$ . З отриманих результатів випливає, що підвищена ефективність інструменту з покриттям AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> має місце при роботі на більш високих швидкостях різання, що дозволяє підвищити продуктивність процесу обробки матеріалу. У дослідженому діапазоні умов різання застосування захисного покриття підвищує зносостійкість інструменту в 1,16–1,32 рази [34].

На основі запропонованої гіпотези підвищення стійкості різальних інструментів з полікристалічним нітридом бору (ПКНБ) при точінні загартованих сталей, основаній на зниженні температури в зоні різання, розроблено і нанесено на робочі ділянки інструменту покриття на основі нітриду бору в аморфному стані, яке забезпечує зниження коефіцієнту тертя та характеризується меншими значеннями твердості і модуля Юнга у порівнянні з інструментальною основою [35].

Доведено, що присутність захисного покриття на робочих поверхнях інструменту призводить до зменшення загальної довжини контакту за умов зростання швидкості

різання та подачі, що пов'язано зі зменшенням коефіцієнту тертя.

Покриття на основі VN<sub>ам</sub> виконує роль твердого мастила в зоні контакту стружки з передньою поверхнею інструменту. При цьому знижується рівень температури різання на 15 % за рахунок зменшення довжини контакту зі стружкою та сили різання. Це підвищує стійкість і надійність інструменту, особливо на етапі припрацювання.

Застосування покриття на основі VN<sub>ам</sub> підвищує стійкість інструменту у 2 рази при точінні загартованих сталей. Швидкість зношування зменшується на 20–25 % за рахунок змінювання умов термобаричного навантаження робочих поверхонь інструменту при токарній обробці сталей твердістю 55–62 HRC у порівнянні з аналогічними інструментами без покриття [1].

Застосування захисного покриття на основі покриттів системи Ti-B-C, твердість якого може досягати, в залежності від умов формування 30–70 ГПа, на різальний інструмент ВК6, ВК8 та із швидкорізальної сталі за результатами випробувань підвищує працездатність інструменту у 2–4 рази.

При обробці точінням на повітрі загартованої сталі інструмент з ПНТМ на основі cBN з іонно-плазмовим покриттям AlN-(Ti-Cr)V<sub>2</sub> зі зростанням швидкості обробки від 110 до 178 м/хв характеризується меншою інтенсивністю наростання швидкості зношування (з 0,83 до 0,75) у порівнянні з інструментом без покриття, що імовірно пов'язано зі зміною фазового складу трибологічної плівки в процесі різання.

## ВИСНОВКИ

Встановлено, що в разі іонно-плазмового покриття (магнетронна схема), яке формується розпорошенням мішені складу AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub>, формується аморфноподібний структурний стан. Висока дисперсність обумовлена вмістом бору — сильного аморфізуючого елемента. Статистичний аналіз топографії поверхні доводить, що середня висота виступів становить 90 нм. Латеральні розміри виступів біля основи склали ~200 нм, а ширина виступу на половині висоти становить приблизно 70 нм. Отримані значення індексу в'язкопластичності 0,07 при

твердості  $H = 15,3$  ГПа забезпечують високі демпфуючі властивості покриття  $\text{AlN-TiB}_2\text{-TiSi}_2$ , а подібна до аморфної структура робить перспективним використання таких покриттів в якості дифузійних бар'єрів, як у вигляді самостійних елементів, так і в якості контактної шару в багатошарових зносостійких покриттях.

Отримані результати порівняльного аналізу трибологічних властивостей покриттів на основі системи  $\text{Ti-B-C}$ , отриманих імпульсним вакуумно-дуговим і ВЧ магнетронним розпорощенням одного багатоскладового катода. Катоди були отримані гарячим пресуванням порошкової суміші  $\text{Ti}$ , сажі і аморфного  $\text{B}$ . Було виявлено, що, незважаючи на майже ідентичні коефіцієнти тертя для цих покриттів, швидкість зношування покриття, отриманого ВЧ магнетронним методом, на порядок менша.

На підкладинці з T15K6 плівки  $\text{AlN} + (\text{Ti-Cr})\text{B}_2$  показали високі значення нанотвердості  $H_v = 44$  ГПа і модуля пружності  $E = 469$  ГПа.

За визначеними фізико-механічними характеристиками отримані іонно-плазмовими методами покриття систем  $\text{AlN-TiB}_2\text{-Si(Cr)B}_2$ ,  $\text{C-B-N}$ ,  $\text{cBN}$  придатні для застосування їх у відповідних композиціях як захисних покриттів для різального інструменту, оснащеного полікристалічними надтвердими матеріалами на основі кубічного нітриду бору.

Магнетронним розпорощенням катода зі спресованого порошку  $\text{cBN}$  формується аморфне покриття із фізико-технічними характеристиками, придатними для застосування його як захисного покриття для різального інструменту.

Для визначення ефективності використання різального інструменту зі зносостійким покриттям необхідно визначити механізми зношування, властиві конкретному процесу обробки. Зношування робочих поверхонь різального інструменту залежить від фізико-механічних і хімічних властивостей покриття і оброблюваного металу. Швидкість різання, розподіл навантаження на контактних поверхнях і наявність мастильно-охолоджуваної рідини визначають температуру різання, контактні напруги, хімічні реакції в зоні різання і наявність

дифузійних процесів між інструментом і оброблюваним металом.

Виділяються три наступні механізми деградації інструменту, що протікають безпосередньо в зоні контакту з оброблюваною поверхнею. Абразивне зношування бічної поверхні твердими включеннями (карбіди, зерна цементиту, інтерметаліди, оксиди), які впливають на поверхню інструменту. Дифузійне зношування, що визначається процесами взаємної дифузії інструментального та оброблюваного матеріалів. Розчинення карбідів (в основному карбідів вольфраму) з подальшим прямим дифузійним розчиненням елементів дисоціації в оброблюваному матеріалі.

При підвищених температурах матеріал інструменту «розчиняється» в стружці і «вимивається» у вигляді кратера в місці контакту з нею. Тобто спостерігається адгезійно-втомлювальне зношування, що визначається типом оброблюваного матеріалу і коефіцієнтом тертя в зоні контакту. Локальне зварювання в зоні контакту інструменту з оброблюваною поверхнею в значній мірі співвідноситься з механізмом дифузійного зношування. Періодичне циклічне виникнення і розрив адгезійних зв'язків піддають передню частину інструменту багаторазовому впливу дотичних і нормальних навантажень, що призводять до розвитку дефектів утворення тріщин в граничних об'ємах інструменту.

Встановлено, що переваги при виробництві різального інструменту забезпечують наноструктуровані покриття. Ультрадисперсні матеріали зі збільшеною площею міжзеренних меж мають збалансованіші співвідношення між твердістю, яка робить визначальний позитивний вплив на зносостійкість і міцність матеріалу, та пластичністю, в тому числі і в умовах дії циклічних термомеханічних напружень.

В роботі отримані результати промислових випробувань захисних покриттів. Застосування захисних покриттів на робочі поверхні різального інструменту підвищує його працездатність у 1,5–4 рази.

Робота частково виконана за темою науково-дослідної роботи (№ державної реєстрації 0116U004618), яка фінансувалася



Міністерством освіти і науки України. Автори висловлюють вдячність заступнику директора з наукової роботи Інституту надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля, доктору технічних наук, професору С. А. Клименку; професору кафедри матеріалів реакторобудування та фізичних технологій Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, доктору технічних наук, професору В. М. Бересневу; старшому науковому співробітнику Інституту надтвердих матеріалів імені В. М. Бакуля кандидату технічних наук, старшому науковому співробітнику А. С. Манохіну за плідні обговорення результатів досліджень та допомогу в проведенні деяких досліджень.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Клименко С. А., Клименко С. А., Манохин А. С., Береснев В. М. Особенности применения режущих инструментов из поликристаллического кубического нитрида бора с защитным покрытием // *Сверхтвердые материалы*. — 2017, № 4. — С. 88–100.
2. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // *Surf. Coat. Technol.* — 2000. — Vol. 125. — P. 322–330.
3. Kunc F., Musil J., Mayrhofer P. H., Mitterer F. Low stress superhard Ti-B films prepared magnetron sputtering // *Surf. Coat. Technol.* — 2003. — Vol. 175. — P. 744–781.
4. Наноструктурные покрытия // Под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. М.: Техносфера. — 2011. — 792 с.
5. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. М.: Техносфера. — 2010. — 528 с.
6. Аксенов И. И., Андреев А. А., Белоус В. А., Стрельницкий В. Е., Хороших В. М. Вакуумная дуга: источники плазмы, осаждение покрытий, поверхностное модифицирование. К.: Наукова думка. — 2012. — 727 с.
7. Азаренков Н. А., Соболев О. В., Погребняк А. Д., Береснев В. М., Литовченко С. В., Иванов О. Н. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. Сумы: Сумской государственной университет. — 2012. — 683 с.
8. Емельянов В. И., Рухляда Н. Я. Дефектно-индуцированная неустойчивость и образование поверхностных структур с двумя масштабами при обработке поверхности плазмой // *Наукоемкие технологии*. — 2009. — Т. 10, № 6. — С. 3–13.
9. Зельцер И. А., Карабанов А. С., Моос Е. Н. Образование диссипативных структур в кристаллах при термо- и электропереносе // *ФТТ*. — 2005. — Т. 47, вып. 11. — С. 1921–1926.
10. Азаренков Н. А., Соболев О. В., Погребняк А. Д., Береснев В. М. Инженерия вакуумно-плазменных покрытий. Х.: ХНУ имени В. Н. Каразина. — 2011. — 344 с.
11. Balmain W. H. Observation on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals // *Phil. Mag.* 1842. — Vol. 21, No. 138. — P. 270–277.
12. Pakdel A., Zhi C., Bando Y., Golberg D. Low-dimensional boron nitride nanomaterials // *Materialstoday*. — 2012. — Vol. 15, No. 6. — P. 256–265.
13. Wentorf R. H. Jr. Cubic Form of Boron Nitride // *The Journal of Chemical Physics*. — 1957. — Vol. 26, No. 4. — 956 p.
14. Курдюмов А. В., Бригун В. Ф. Турбостратный нитрид бора: особенности структуры и фазовых превращений // *Наноструктурное материаловедение*. — 2010. — № 1. — С. 3–8.
15. Haubner R., Wilhelm M., Weissenbacher R., Lux B. Boron Nitrides – Properties, Synthesis and Applications. In: D.M. Mingas, M. Jansen (eds) *High Performance Non-Oxide Ceramics II*. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. — 2002. — P. 1–45.
16. Batsanov S. S. Features of phase transformations in boron nitride // *Diamond & Related Materials*. — 2011. — Vol. 20. — P. 660–664.
17. Örnek M., Reddy K. M., Hwang C., Domnich V., Burgess A., Pratas S., Calado J., Xie K. Y., Miller S. L., Hemker K. J., Haber R. A. Observations of explosion phase boron nitride formed by emulsion detonation synthesis // *Scripta Materialia*. — 2018. — Vol. 145. — P. 126–130.
18. Narayan J., Bhaumik A., Xu W. Direct conversion of h-BN into c-BN and formation of epitaxial c-BN/diamond heterostructures // *Journal of Applied Physics*. — 2016. — Vol. 119. — P. 185302.
19. Narayan J., Bhaumik A. Discovery of Q-BN and Direct Conversion of h-BN into c-BN and Formation of Epitaxial c-BN/Diamond

- Heterostructures // MRS Advances. Iss 37; nanotechnology. — 2016. — Vol. 1. — P. 2573–2586.
20. Narayan J., Bhaumik A. Fundamental Discovery of Q-Phases and Direct Conversion of Carbon into Diamond and h-BN into c-BN Chapt I. In: Zhu Y., Maloy S., Liaw P. (eds) Mechanical and Creep Behavior of Advanced Materials // The Minerals, Metals & Materials Series. Springer. — 2017. — 293 p.
  21. Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Yang J., Hutcheon I. D., Weber P. K., Green H. W. II. High-pressure highly reduced nitrides and oxides from chromitite of a Tibetan ophiolite // PNAS November 17. — 2009. — Vol. 106, No. 46. — P. 19233–19238.
  22. Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Yang J., Green H. W., Hutcheon I. D., Weber P. K., Grew E. S. Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle // American Mineralogist. — 2014. — Vol. 99. — P. 764–772.
  23. Classification (CNMNC) // Mineralogical Magazine. — August 2013. — Vol. 77(6). — P. 2695–2709.
  24. Дигонский С. В. Некоторые сведения из истории синтеза кубического нитрида бора для лезвийного режущего инструмента // Альтернативная энергетика и экология. — 2014, № 09 (149). — С. 49–57.
  25. Edited by Y. Chen. Nanotubes and nanosheets. Functionalization and Applications of Boron Nitride and Other Nanomaterials by Taylor & Francis Group, LLCRC. — 2015. — 607 p.
  26. Lauridsena J., Nedforsb N., Janssonb U., Jensena J., Eklunda P., Hultmana L. Ti-B-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering // Applied Surface Science. — 2012. — Vol. 258. — P. 9907–9912.
  27. Knotek R., Breidenbach F., Jungblut, Loffler F. Superhard Ti-B-C-N coating // Surface and Coatings Technology. — 1990. — Vol. 43–44. — P. 107–115.
  28. Sanchez-L'opez J. C., Abad M. D., Justo A., Gago R., Endrino J. L., Garcia-Luisand A. M. Brizuela. Phase composition and tribomechanical properties of Ti-B-C nanocomposite coatings prepared by magnetron sputtering // Journal of Physics D: Applied Physics. — 2012. — Vol. 45. — P. 375–401.
  29. Levashov E. A., Kosayanin V. I., Krukova L. M., Moore J. J., Olson D. L. Structure and properties of Ti-C-B composite thin films produced by sputtering of composite TiC-TiB<sub>2</sub> targets // Surface and Coatings Technology. — 1997. — Vol. 92. — P. 34–41.
  30. Abad M. D., Saceres D., Pogozhev Y. S., Shtansky D. V., Sanchez-Lopez J. C. Bonding Structure and Mechanical Properties of Ti-B-C Coatings // Plasma Process and Polymer. — 2009. — Vol. 6. — P. 107–112.
  31. Верещака А. С., Верещака А. А. Повышение эффективности инструмента путем управления составом, структурой и свойствами покрытий // Упрочняющая технология и покрытия. — 2005. — № 9. — С. 9–18.
  32. Финкель В. М. Физические основы торможения разрушения // М.: Металлургия. — 1977. — 348 с.
  33. Либовиц Г. Разрушение металлов. Математические основы теории разрушения. — М.: Мир. — 1975. — Т. 2. — 768 с.
  34. Torianik I. N., Beresnev V. M., Pogrebniak A. D., Sobol O. V., Beresneva Ye. V., Podcherniaieva I. A., Kropotov A. Yu., Stiervoiedov N. G., Turbin P. V., Kolesnikov D. A., Grankin S. S., Nyemchenko U. S., Srebniuk P. A., Novikov V. Yu. Magnetron sputtering of high temperature composite ceramics AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> // Phys. Surf. Eng. 2013. — Vol. 11, No. 3. — P. 299–303.
  35. Клименко С. А., Копейкина М. Ю., Клименко С. А., Манохин А. С. Концепция покрытия для режущих инструментов из поликристаллических композитов на основе кубического нитрида бора // Інформаційні технології в освіті, науці та виробництві. — 2016, вип. 2(13). — С. 108–114.

## REFERENCES

1. Klivenko S. A., Klivenko S. A., Manohin A. S., Beresnev V. M. Osobennosti primeneniya rezhuschih instrumentov iz polikristallicheskogo kubicheskogo nitrida bora s zaschitnym pokrytiem // Sverhtverdye materialy. — 2017, No. 4. — P. 88–100.
2. Musil J. Hard and superhard nanocomposite coatings // Surf. Coat. Tehnol. — 2000. — Vol. 125. — P. 322–330.
3. Kunc F., Musil J., Mayrhofer R. N., Mitterer F. Low stress superhard Ti-V films prepared magnetron sputtering // Surf. Coat. Techn. —

2003. — Vol. 175. — P. 744–781.
4. Nanostrukturnye pokrytiya // Pod red. A. Kavalejro i D. de Hossona. M.: Tehnosfera. — 2011. — 792 p.
  5. Berlin E. V., Sejdman L. A. Ionno-plazmennyye processy v tonkopenochnoj tehnologii. M.: Tehnosfera. — 2010. — 528 p.
  6. Aksenov I. I., Andreev A. A., Belous V. A., Strel'nickij V. E., Horoshih V. M. Vakuumnaya duga: istochniki plazmy, osazhdenie pokrytij, poverhnostnoe modifitsirovanie. K.: Naukova dumka. — 2012. — 727 p.
  7. Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Litovchenko S. V., Ivanov O. N. Materialovedenie neravnovesnogo sostoyaniya modifitsirovannoj poverhnosti. Sumy: Sumskoj gosudarstvennyj universitet. — 2012. — 683 p.
  8. Emel'yanov V. I., Ruhlyada N. Ya. Defektno-inducirovannaya neustojchivost' i obrazovanie poverhnostnyh struktur s dvumya masshtabami pri obrabotke poverhnosti plazmoj // Naukoemkie tehnologii. — 2009. — Vol. 10, No. 6. — P. 3–13.
  9. Zel'cer I. A., Karabanov A. S., Moos E. N. Obrazovanie dissipativnyh struktur v kristallah pri termo- i elektroperenose // FTT. — 2005. — Vol. 47, vyp. 11. — P. 1921–1926.
  10. Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M. Inzheneriya vakuumno-plazmennyyh pokrytij. H.: HNU imeni V. N. Karazina. — 2011. — 344 p.
  11. Balmain W. H. Observation on the formation of compounds of boron and silicon with nitrogen and certain metals // Phil. Mag. 1842. — Vol. 21, No. 138. — P. 270–277.
  12. Pakdel A., Zhi C., Bando Y., Golberg D. Low-dimensional boron nitride nanomaterials // Materialstoday. — 2012. — Vol. 15, No. 6. — P. 256–265.
  13. Wentorf R. H. Jr. Cubic Form of Boron Nitride // The Journal of Chemical Physics. — 1957. — Vol. 26, No. 4. — 956 p.
  14. Kurdyumov A. V., Brigun V. F. Turbostratnyj nitrid bora: osobennosti struktury i fazovyh prevraschenij // Nanostrukturnoe nanomaterialovedenie. — 2010. — No. 1. — P. 3–8.
  15. Haubner R., Wilhelm M., Weissenbacher R., Lux B. Boron Nitrides-Properties, Synthesis and Applications. In: D. M. Mingas, M. Jansen (eds) High Performance Non-Oxide Ceramics II. // Springer-Verlag Berlin Heidelberg. — 2002. — P. 1–45.
  16. Batsanov S. S. Features of phase transformations in boron nitride // Diamond & Related Materials. — 2011. — Vol. 20. — P. 660–664.
  17. Örnek M., Reddy K. M., Hwang C., Domnich V., Burgess A., Pratas S., Calado J., Xie K. Y., Miller S. L., Hemker K. J., Haber R. A. Observations of explosion phase boron nitride formed by emulsion detonation synthesis // Scripta Materialia. — 2018. — Vol. 145. — P. 126–130.
  18. Narayan J., Bhaumik A., Xu W. Direct conversion of h-BN into c-BN and formation of epitaxial c-BN/diamond heterostructures // Journal of Applied Physics. — 2016. — Vol. 119. — P. 185302.
  19. Narayan J., Bhaumik A. Discovery of Q-BN and Direct Conversion of h-BN into c-BN and Formation of Epitaxial c-BN/Diamond Heterostructures // MRS Advances. Iss 37; nanotechnology. — 2016. — Vol. 1. — P. 2573–2586.
  20. Narayan J., Bhaumik A. Fundamental Discovery of Q-Phases and Direct Conversion of Carbon into Diamond and h-BN into c-BN Chapt I. In: Zhu Y., Maloy S., Liaw P. (eds) Mechanical and Creep Behavior of Advanced Materials // The Minerals, Metals & Materials Series. Springer. — 2017. — 293 p.
  21. Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Yang J., Hutcheon I. D., Weber P. K., Green H. W. II. High-pressure highly reduced nitrides and oxides from chromitite of a Tibetan ophiolite // PNAS November 17. — 2009. — Vol. 106, No. 46. — P. 19233–19238.
  22. Dobrzhinetskaya L. F., Wirth R., Yang J., Green H. W., Hutcheon I. D., Weber P. K., Grew E. S. Qingsongite, natural cubic boron nitride: The first boron mineral from the Earth's mantle // American Mineralogist. — 2014. — Vol. 99. — P. 764–772.
  23. Classification (CNMNC) // Mineralogical Magazine. — August 2013. — Vol. 77(6). — P. 2695–2709.
  24. Digonskij S. V. Nekotorye svedeniya iz istorii sinteza kubicheskogo nitrida bora dlya lezviynogo rezhushego instrumenta // Al'ternativnaya energetika i ekologiya. — 2014, No. 09 (149). — P. 49–57.

25. Edited by Y. Chen. Nanotubes and nanosheets. Functionalization and Applications of Boron Nitride and Other Nanomaterials by Taylor & Francis Group, LLCRC. — 2015. — 607 p.
26. Lauridsena J., Nedforsb N., Janssonb U., Jensena J., Eklunda P., Hultmana L. Ti-B-C nanocomposite coatings deposited by magnetron sputtering // *Applied Surface Science*. — 2012. — Vol. 258. — P. 9907–9912.
27. Knotek R., Breidenbach F., Jungblut, Loffler F. Superhard Ti-B-C-N coating // *Surface and Coatings Technology*. — 1990. — Vol. 43–44. — P. 107–115.
28. Sanchez-L'opez J. C., Abad M. D., Justo A., Gago R., Endrino J. L., Garcia-Luisand A. M. Brizuela. Phase composition and tribomechanical properties of Ti-B-C nanocomposite coatings prepared by magnetron sputtering // *Journal of Physics D: Applied Physics*. — 2012. — Vol. 45. — P. 375–401.
29. Levashov E. A., Kosayanin V. I., Krukova L. M., Moore J. J., Olson D. L. Structure and properties of Ti-C-B composite thin films produced by sputtering of composite TiC-TiB<sub>2</sub> targets // *Surface and Coatings Technology*. — 1997. — Vol. 92. — P. 34–41.
30. Abad M. D., Caceres D., Pogozhev Y. S., Shtansky D. V., Sanchez-Lopez J. C. Bonding Structure and Mechanical Properties of Ti-B-C Coatings // *Plasma Process and Polymer*. — 2009. — Vol. 6. — P. 107–112.
31. Vereschaka A. S., Vereschaka A. A. Povyshenie effektivnosti instrumenta putem upravleniya sostavom, strukturaj i svojstvami pokrytij // *Uprochnyayuschaya tehnologiya i pokrytiya*. — 2005. — No. 9. — P. 9–18.
32. Finkel' V. M. Fizicheskie osnovy tormozheniya razrusheniya // M.: Metallurgiya. — 1977. — 348 p.
33. Libovic G. Razrushenie metallov. Matematicheskie osnovy teorii razrusheniya. — M.: Mir. — 1975. — Vol. 2. — 768 p.
34. Torianik I. N., Beresnev V. M., Pogrebnyjak A. D., Sobol O. V., Beresneva Ye. V., Podcherniaieva I. A., Kropotov A. Yu., Stiervoiedov N. G., Turbin P. V., Kolesnikov D. A., Grankin S. S., Nyemchenko U. S., Srebniuk P. A., Novikov V. Yu. Magnetron sputtering of high temperature composite ceramics AlN-TiB<sub>2</sub>-TiSi<sub>2</sub> // *Phys. Surf. Eng.* 2013. — Vol. 11, No. 3. — P. 299–303.
35. Klimenko S. A., Kopejkina M. Yu., Klimenko S. A., Manohin A. S. Konzeptciya pokrytiya dlya rezhuschih instrumentov iz polikristallicheskih kompozitov na osnove kubicheskogo nitrida bora // *Informacijni tehnologii v osviti, nauci ta virobnictvi*. — 2016, vip. 2(13). — P. 108–114.

## ФІЗИКО-ТЕХНОЛОГІЧНІ ПРОБЛЕМИ ВПРОВАДЖЕННЯ РАДІАЦІЙНИХ ПРОЦЕСІВ В МЕТАЛУРГІЙНЕ ВИРОБНИЦТВО

С. В. Биткін<sup>1</sup>, С. Є. Донець<sup>2</sup>, О. О. Ісаєнко<sup>1</sup>, В. В. Литвиненко<sup>2</sup>, П. О. Фролов<sup>2</sup>

<sup>1</sup>ПАТ «Запоріжсталь», Запоріжжя, Україна,

<sup>2</sup>Інститут електрофізики і радіаційних технологій НАН України, Харків, Україна

Надійшла до редакції 14.12.2017

В роботі аналізуються питання шляхів впровадження радіаційних ефектів у виробничі процеси металургійного виробництва. Розглядається питання створення системи прогнозування розподілу температурного поля, зумовленого розігрівом внаслідок опромінення. Виконано вимірювання залежностей механічних характеристик низьковуглецевого залізного сплаву в залежності від флюенсу. Проведено електронномікроскопічний аналіз зламів зразків, опромінених різними дозами.

**Ключові слова:** радіаційні технології, флюенс, електронний пучок, низьковуглецева сталь.

## ФИЗИКО-ТЕХНОЛОГИЧЕСКИЕ ПРОБЛЕМЫ ВНЕДРЕНИЯ РАДИАЦИОННЫХ ПРОЦЕССОВ В МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОЕ ПРОИЗВОДСТВО

С. В. Быткин, С. Е. Донец, А. А. Исаенко, В. В. Литвиненко, П. А. Фролов

В работе анализируются вопросы путей внедрения радиационных эффектов в производственные процессы металлургического производства. Рассматриваются вопросы создания систем прогнозирования распределения температурного поля, обусловленного разогревом вследствие облучения. Выполнено измерения зависимостей механических характеристик низкоуглеродистых сталей в зависимости от флюенса. Проведен электронномикроскопический анализ изломов образцов, облученных различными дозами.

**Ключевые слова:** радиационные технологии, флюенс, электронный пучок, низкоуглеродистая сталь.

## PHYSICAL AND TECHNOLOGICAL PROBLEMS OF INTRODUCTION OF RADIATION PROCESSES IN METALLURGICAL PRODUCTION

S. V. Bytkin, S. E. Donets, O. O. Isaenko, V. V. Lytvynenko, P. O. Frolov

The paper analyzes the ways of introducing radiation effects into the production processes of metallurgical production. The problems of creating systems for predicting the distribution of the temperature field due to heating due to irradiation are considered. The dependence of the mechanical characteristics of low-carbon steels as a function of fluence has been measured. Electron microscopic analysis of the fractures of samples irradiated with various doses was conducted.

**Keywords:** radiation technologies, fluence, electron beam, low-carbon steel.

### ВСТУП

Серед сучасних напрямів розвитку технологічних пристроїв, що здатні стати стратегічними в розвитку провідних економік розвинених країн вирізняється неенергетичне використання джерел іонізуючого випромінювання. Незважаючи на достатньо великий досвід використання іонізуючих випромінювань в різноманітних технологічних процесах [1–3], в теперішній час відбувається переосмислення ролі механізмів, що забезпечують

досягнення заданих властивостей технологічних об'єктів при використанні джерел іонізуючого випромінювання. Якщо брати основну тезу визначення нанотехнологій, яка полягає в тому, що це є управління будовою та технологічними процесами на наномасштабному та меншому рівнях, то радіаційні технології використовують саме інструмент наномасштабного та субнаномасштабного впливу, а саме, частинки іонізуючого випромінювання, які завдяки високій проникаючій

здатності ініціюють первинні процеси, що спричиняють ланцюжок необхідних фізичних, хімічних та біологічних перетворень. Слід зазначити, що зважаючи на поатомний та помоллекулярний механізм передачі енергії, значення дози, що передається в єдиному акті взаємодії може дорівнювати кільком електрон-вольтам. Разом з тим, відзначаючи відмінність механізму передачі енергії, який відрізняється тим, що потік іонізуючих частинок миттєво занурюється значно глибше аніж за умов обробки матеріалу традиційними фізичними полями, енергія первинних часинок вище значення. А обмеження до максимальної енергії первинного випромінювання зумовлено граничними значеннями подолання кулонівського бар'єру, що може спричинити реакції ядерного поділу та утворення нестабільних елементів. Зважаючи на те, що на даний час відбувається перегляд пріоритетів розвитку галузей економіки в Україні та стратегічна зміна постачання енергоносіїв, застосування радіаційних технологій повинно розглядатись саме в такому ракурсі. По-перше, ці технології могли б стати суттєвим каталізатором, який дозволив би підняти рівень доданої вартості продукції, що постачається на експорт; по-друге, вони б дозволили вирішити низку екологічних проблем, зумовлених застосуванням вуглецевої сировини в паливно-енергетичному комплексі та металургії. Успішна практична реалізація цих задач потребує інвентаризації напрямків використання радіаційних технологій з огляду на структуру експорту України, внутрішнього ринку та наявності можливостей технічного супроводу радіаційних технологій на належному рівні.

## 1. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧІ

За основний критерій розгляду найбільш актуальних галузей для впровадження радіаційних процесів оберемо їх питому вагу в структурі експорту України, оскільки це є не тільки запорукою сталого розвитку економіки але й зоною щільного конкурентного зіткнення з постачальниками інших країн. Послугуючись даними роботи [4], бачимо що до цих галузей належать, в першу чергу, металургія та агропромисловий комплекс. Розглядаючи ці галузі, як провідні, буде

справедливим сказати, що рівень технологічного устрою, на якому вони будуть перебувати, може стати визначальним для розвитку решти напрямків економіки і тією рушійною силою, яка дасть можливість вивести їх у лідери економічного поступу держави. Радіаційні технології в зазначеному напрямку розвитку мають свою достатньо ємну нішу, і їх використання дасть можливість підняти рівень технологічного устрою низки галузей економіки. Ця задача в свою чергу має вирішуватись через визначення способів та методологій застосування різноманітних радіаційно-фізичних ефектів щодо тієї або іншої технології а також розробки розрахункових інструментів для on line діагностики радіаційних перетворень в технологічних об'єктах. З огляду на це нами ставилась задача встановлення можливості модифікації споживчих властивостей сталі — 45ХН2МФА шляхом опромінення пучком релятивістських електронів в режимі відпалу дефектів. Також здійснювалась розрахункова оцінка розподілу температури в опромінюваних об'єктах.

## 2. МЕТОДИКА ПРОВЕДЕННЯ ЕКСПЕРИМЕНТУ

Зразки сталі — 45ХН2МФА, склад: (0,42–0,5 С; 0,10–0,18 V; 0,17–0,37 Si; 0,20–0,30 Mo; 0,50–0,80 Mn; 1,3–1,80 Ni; P < 0,025; 0,80–1,10 Cr; S < 0,025) опромінювались на прискорювачі ЛУЕ-10 ННЦ ХФТІ. (Енергія електронів ~8,2-8,3 МэВ, струм пучка — 0,8 мА. Товщина зразка 6 мм, ширина робочої частини 20 мм довжина робочої частини 420 мм. Під опроміненням зразки витримувались з рівномірними часовими інтервалами від 210 с до 300 с. З метою запобігання виникнення залишкової активності зразки з боку опромінення були захищені алюмінієвим екраном рис. 1. Позиціонування під пучком здійснювалось із застосуванням системи оптичного спостереження, описаної в роботі [5]. Растрова електронна мікроскопія проводилась на мікроскопі РЕМ-110. Механічні випробування проводились в лабораторії металознавства Центру досліджень та атестації продукції МК «Запоріжсталь».

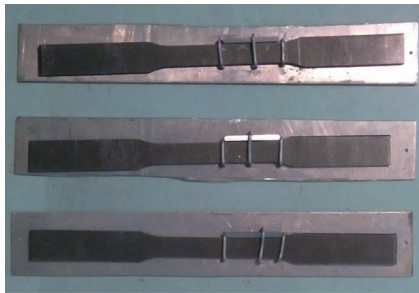


Рис. 1. Фото зразків для опромінення



Рис. 2. Фото зразків після випробувань на розривній машині та установці визначення ударної в'язкості

### 3. ОБГОВОРЕННЯ ОДЕРЖАНИХ РЕЗУЛЬТАТІВ

Застосування електронних пучків у металургійному виробництві може ґрунтуватись на імпульсних ефектах, які передбачають одночасний перебіг сукупності процесів поверхневого переплавлення, радіаційного загартування, стимулювання твердофазних перетворень унаслідок активізації процесів дифузії та збудження електронної підсистеми. Електронний пучок при цьому виступає, ще й як унікальний інструмент просторового розподілу енергій в об'ємі технологічного об'єкту, адже максимум енерговиділення припадає на підповерхневу область. При таких режимах опромінення найбільш виразним є ефект підвищення мікротвердості, внаслідок загартування та можливого утворення низки карбідів, про що ми писали в роботах [6, 7]. Іншим радіаційним ефектом, який може бути інтегрованим до технологічного процесу в металургії є радіаційно-термічна рекристалізація сплавів. Як зазначалось в роботі [8], при опроміненні електронним пучком листова сталь набуває більш пластичних властивостей, стає більш технологічною в подальшій обробці а отже розширює ринки збуту. Така обробка замінює технологічну операцію відпалу в ковпакових печах, при цьому значно скорочується тривалість

процесу та знижується температура [8]. З метою встановлення первинних ознак модифікації властивостей матеріалу нами було обрано порівняно невеликі значення флюенсу опромінення  $\cong 10^{15}$  ел/см<sup>2</sup>.

Математичне формулювання задачі має такий вигляд:

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - k \cdot \Delta T = p(r, z, t). \quad (1)$$

де  $c$  — теплоємність,  $\rho$  — щільність,  $k$  — теплопровідність матеріалу.  $p(r, z, t)$  — просторово часовий розподіл поглиненої енергії випромінювання

$$1. \text{ початкові умови } T(r, z, 0) = T_0. \quad (2)$$

$$T(r, H, t) = T_0,$$

$$2. \text{ граничні умови } k \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \Big|_{r=R} = 0, \quad (3)$$

$$k \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \Big|_{z=0} = 0.$$

З урахуванням осьової симетрії поля (1) можна записати у такому вигляді

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial r^2} - k \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} - k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = p(r, z, t),$$

$$c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} - k \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) - k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} = p(r, z, t).$$

Згідно з правилом отримання функціоналу з диференціального рівняння можна записати

$$\begin{aligned} \delta I(T) = & \int_V \left[ -k \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) - k \cdot \frac{\partial^2 T}{\partial z^2} - \left( p(r, z, t) - c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) \right] \times \\ & \times \delta T \cdot dV. \end{aligned} \quad (4)$$

Елемент об'єму в даному випадку має вигляд

$$dV = 2 \cdot \pi \cdot r \cdot dr dz. \quad (5)$$

Тоді (4) перетвориться в

$$\partial I(T) = 2 \cdot \pi \cdot \int_z \int_r \left[ -k \cdot \frac{\partial}{\partial r} \left( r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \right) - k \cdot \frac{\partial}{\partial z} \left( r \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \right) - r \cdot \left( p(r, z, t) - c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) \right] \cdot \partial T \cdot dr \cdot dz. \quad (6)$$

Знаходячи інтеграли, отримаємо що функціонал матиме вигляд

$$I(T) = \pi \cdot \int_z \int_r \left[ k \cdot r \left( \frac{\partial T}{\partial r} \right)^2 + k \cdot r \left( \frac{\partial T}{\partial z} \right)^2 - 2 \cdot r \cdot \left( p(r, z, t) - c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) \cdot T \right] \times \\ \times dr \cdot dz - 2 \cdot \pi \cdot k \int_r r \cdot \frac{\partial T}{\partial z} \cdot T \cdot dr - 2 \cdot \pi \cdot k \int_z r \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot T \cdot dz. \quad (7)$$

Вираз (7) можна записати у такому вигляді

$$I(T) = \pi \cdot \int_z \int_r \left[ k \cdot r (\nabla T)^2 - 2 \cdot r \cdot \left( p(r, z, t) - c \cdot \rho \cdot \frac{\partial T}{\partial t} \right) \cdot T \right] \cdot dr \cdot dz. \quad (8)$$

Розіб'ємо область на  $N$  кінцевих елементів порядку  $n$ , тоді з огляду на безперервність температури функціонал окремого елемента визначається так само виразом (8).

Функція  $T(r, z)$  може бути апроксимована усередині елемента повним поліномом порядку  $n$

$$T(r, z) = \sum_{i=1}^m \alpha_i \cdot T_i, \quad (9)$$

де

$$m = \frac{1}{2}(n+1)(n+2), \quad (10)$$

де  $\alpha_i = f(r, z)$  — інтерполяційний поліном.

Формулювати задачу будемо в локальних координатах трикутника, зв'язок яких із циліндричними такий

$$r = L_1 r_1 + L_2 r_2 + L_3 r_3, \\ z = L_1 z_1 + L_2 z_2 + L_3 z_3. \quad (11)$$

Геометричний зміст локальної координати — відношення довжини перпендикуляра, опущеного із точки  $(r, z)$  на одну із граней симплекса, до довжини опущеного на ту ж грань перпендикуляра з вершини симплекса,

що протилежна до даної грані. Просторовий розподіл поглинутої енергії в одиниці об'єму потужності можна визначити за виразом

$$p(r, z, t) = P_m \cdot \exp \left[ - \left( \frac{r}{r_0} \right)^2 - \left( \frac{z - z_m}{\Delta z_m} \right)^2 \right]. \quad (12)$$

де  $r_0$  — параметр, що характеризує поперечний розмір пучка;  $r$  — відстань від центру пучка в площині поверхні;  $z_m$  — положення максимуму розподілу енергії;  $\Delta z_m$  — його півширина;  $P_m$  — значення максимуму енергії.

Значення максимуму можна знайти за наступною формулою

$$P_m = \frac{2 \cdot (1 - W_\eta) \cdot P_e}{\Delta z_m \sqrt{\pi} \left[ 1 + \operatorname{erf} \left( \frac{z_m}{\Delta z_m} \right) \right]}; \\ P_e = \frac{i_1 \cdot E_1}{e \cdot \pi \cdot r_0^2}; \\ W_\eta = 0,5 \cdot \eta + 0,4 \cdot \eta^2, \quad (13)$$

де  $i_1$  — струм первинних електронів;  $E_1$  — їх енергія;  $e$  — їх заряд;  $\eta$  — коефіцієнт зворотного розсіювання.



Температурний розподіл на поверхні мішені після 300 секунд опромінення з урахуванням нерівномірного розподілу густини струму пучка представлено на рис. 3.

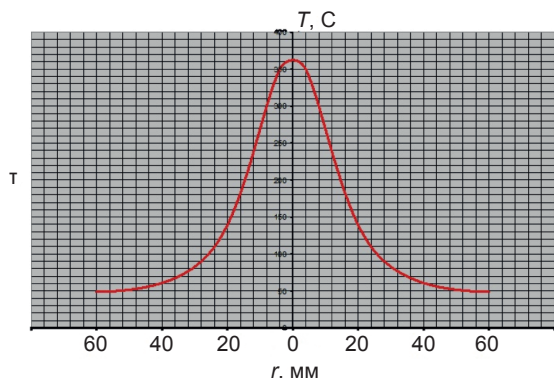


Рис. 3. Розподіл температури вздовж поперечного перетину опромінюваного зразка

Як бачимо при ширині робочої частини зразка 20 мм та з урахуванням розширення поля пучка внаслідок розсіювання на екрані, розподіл температурного поля буде достатньо рівномірним. На рис. 4, 5, 6 ми спостерігаємо очевидний тренд підвищення пластичних характеристик наших зразків по мірі збільшення флюенсу. Хоча його значення  $\cong 10^{15}$  ел/см<sup>2</sup> є порівняно невеликим, в той же час, наприклад, за даним роботи [9] при низькотемпературному опроміненні Al сплавів великозарядними іонами спостерігаються первинні стадії збільшення концентрації дислокацій. За умов опромінення з наростаючим розігрівом до температури близько 500 °C буде переважати процес відпалу дефектів, які є стопорами руху дислокацій. Внаслідок цього будуть покращуватись характеристики пластичності: ударна в'язкість, часовий опір руйнуванню, межа плинності (рис. 4–6).

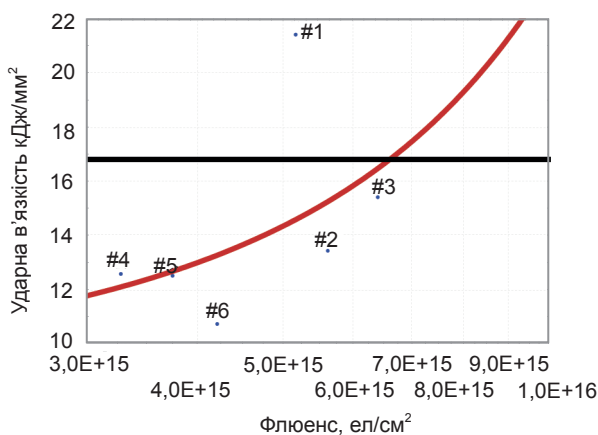


Рис. 4. Залежність ударної в'язкості від величини флюенсу

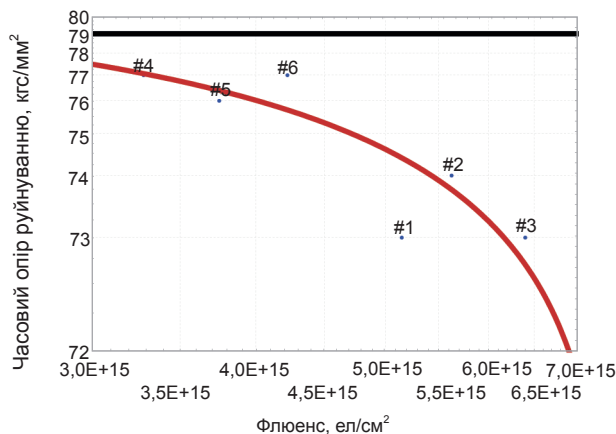


Рис. 5. Залежність часового опору руйнуванню від величини флюенсу

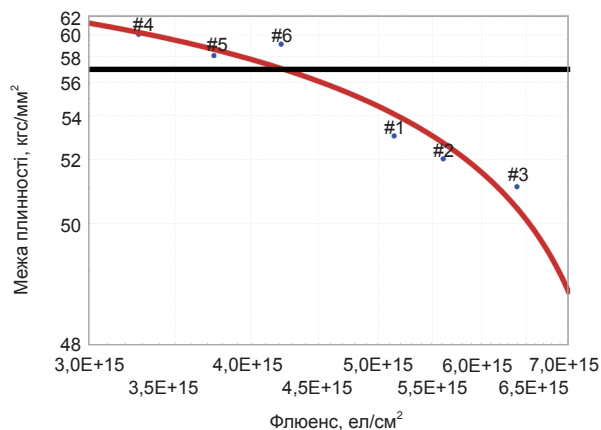
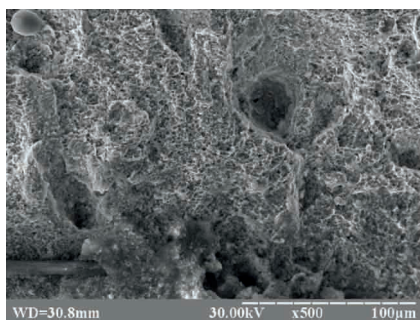


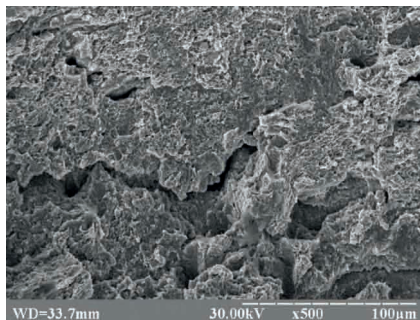
Рис. 6. Залежність межі плинності від величини флюенсу

Ці закономірності також підтверджуються аналізом фрактограм зламу зразків. На рис. 7а зображено злам неопроміненого зразка, на якому видно сліди крихкого руйнування з елементами утворення стільникової структури. По мірі збільшення флюенсу опромінення змінюється характер зламу. Так, на рис. 7б починають спостерігатися ознаки струмкової структури зламу з утворенням протяжних вихороподібних зламів, але ямкова структура замінюється тріщинуватою.

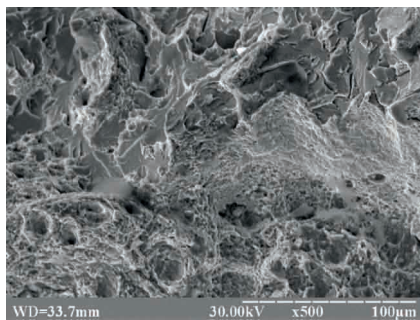
На наступному зразку, який одержав більшу поверхневу дозу опромінення, бачимо відсутність тріщинуватості, яка замінилась мережею сполучених пор, що є ознакою прояву поля концентраторів напружень [10]. Рис. 7г показує, що перехід до ще більш в'язкого механізму руйнування, демонструє прояв ротаційних мод та фазових перетворень [11], які виникали внаслідок радіаційно-термічного вивільнення енергії дефектів від первинної прокатки матеріалу. Позитивна роль цього ефекту полягає в уникненні умов подальшого розвитку дефекту та руйнування матеріалу.



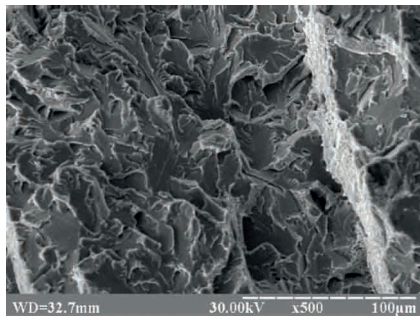
а



б



в



г

Рис. 7. Фрактограми зламів зразків: а) неопромінений зразок; б) флюєнс  $3,3 \times 10^{15}$  ел/см<sup>2</sup>; в) флюєнс  $5,2 \times 10^{15}$  ел/см<sup>2</sup>; г) флюєнс  $6,4 \times 10^{15}$  ел/см<sup>2</sup>

## ВИСНОВКИ

Опромінення електронним пучком здатне ініціювати процеси відпаду дефектів та відповідного покращення пластичних характеристик конструкційних сплавів на основі заліза. Шляхом регулювання значення дози опромінення можливо одержувати задані значення показників пластичності матеріалу.

Розрахункові числові моделі дозволяють прогнозувати температурний розподіл та

розподіл поля доз опромінення в опромінюваних об'єктах і перетворювати технологічний процес в керований. Прискорювачі електронів мають перспективу застосування в прокатному металургійному виробництві, як інструмент підвищення споживчих характеристик прокату.

## ЛІТЕРАТУРА

1. Айзацкий Н. И., Борискин В. Н., Довбня А. Н. Радиационные технологии с применением электронного и тормозного излучения // Вопросы атомной науки и техники. Серия ЯФИ. — 1999. — № 1 (33). — С. 61–63.
2. Chmielewski A. G. Technological development of EB flue gas treatment based on physics and chemistry of the process // Radiat. Phys. Chem. — 1995. — Vol. 46. — P. 1057–1062.
3. Базалеев Н. И., Клепиков В. Ф., Литвиненко В. В. Электрофизические технологии: новая концепция обеззараживания воды ультрафиолетовым излучением // Наука та інновації. — 2005. — Т. 1, № 1. — С. 99–109.
4. Быткин С. В. Конкурентная разведка конъюнктурно-технологических перспектив традиционного и high-tech экспорта Украины. — Запоріжжя. — Запорізька дер. інж. акад. — 2017. — 280 с.
5. Boriskin V. N., Romanovsky S. K., Momo V. A., Titarenko Yu. A., Titov D. V., Uvarov V. L., Shevchenko V. A., Shelepko S. V. Optical monitoring the temperature of object irradiate data n electron accelerator // Problems of atomic science and technologies. — 2015. — № 6 (100). — P. 105–107.
6. Быткин С. В., Исаенко А. А., Клепиков В. Ф., Донец С. Е. Особенности модифицирующей обработки низкоуглеродистых сталей сильноточными релятивистскими пучками электронов // Журнал нано- та електронної фізики. — 2017. — Т. 9, № 4. — С. 04013 (6с).
7. Быткин С. В., Исаенко А. А., Авраменко М. В., Литвиненко В. В. / Влияние радиационно-технологической обработки низкоуглеродистых сталей на их физико-механические свойства // Металургія: наукові праці Запорізької державної інженерної академії. — 2017. — Т. 1(37). — С. 59–65.
8. Гофман Ю. И., Кирдин А. И., Коваленко Т. А., Мизик И. В., Письменецкий С. А.

Перспективные технологические применения электронных пучков в листопрокатном производстве // Весник ХНУ. Серія Ядра, частини, поля. — 2000. — № 469, вып.1. — С. 61–64.

9. Беляева А. И., Галуза А. А., Дидык А. Ю., Клепиков В. Ф., Литвиненко В. В., Робук В. Н., Скуратов В. А., Слатин К. А. Эллипсометрические исследования оптических свойств поверхности алюминиевого сплава, облученного высокоэнергетическими ионами ксенона // ФизХОМ. — 2009. — № 5. — С. 33–36.
10. Панин В. Е., Панин А. В. Эффект поверхностного слоя в деформируемом твердом теле // Физическая мезомеханика. — 2005. — № 8(5). — С. 7–15.
11. Olemskoi A. I., Klepikov V. F. The theory of spatiotemporal pattern in nonequilibrium systems // Physics reports. — 2000. — Vol. 338, No. 6. — P. 571–677.

## REFERENCES

1. Ajzackij N. I., Boriskin V. N., Dovbnya A. N. Radiacionnye tehnologii s primeneniem elektronnoho i tormoznogo izlucheniya // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya YaFI. — 1999. — No. 1 (33). — P. 61–63.
2. Chmielewski A. G. Technological development of EB flue gas treatment based on physics and chemistry of the process // Radiat. Phys. Chem. — 1995. — Vol. 46. — P. 1057–1062.
3. Bazaleev N. I., Klepikov V. F., Litvinenko V. V. Elektrofizicheskie tehnologii: novaya koncepciya obezzarazhivaniya vody ul'trafiol'etovym izlucheniem // Nauka ta innovacii. — 2005. — Vol. 1, No. 1. — P. 99–109.
4. Bytkin S. V. Konkurentnaya razvedka kon'yunkturno-tehnologicheskikh perspektiv tradicionnogo i high-tech eksporta Ukrainy. — Zaporizhzhya. — Zaporiz'ka der. inzh. akad. — 2017. — 280 p.
5. Boriskin V. N., Romanovsky S. K., Momot V. A., Titarenko Yu. A., Titov D. V., Uvarov V. L., Shevchenko V. A., Shelepko S. V. Optical monitoring the temperature of object irradiate data n electron accelerator // Problems of atomic science and technologies. — 2015. — No. 6 (100). — P. 105–107.
6. Bytkin S. V., Isaenko A. A., Klepikov V. F., Donec S. E. Osobennosti modifiziruyushej obrabotki nizkouglerodistykh stalej sil'notochnymi relyativistskimi puchkami elektronov // Zhurnal nano- ta elektronnoi fiziki. — 2017. — Vol. 9, No. 4. — P. 04013 (6cc).
7. Bytkin S. V., Isaenko A. A., Avramenko M. V., Litvinenko V. V. / Vliyanie radiacionno-tehnologicheskoy obrabotki nizkouglerodistykh stalej na ih fiziko-mehanicheskie svojstva // Metalurgiya: naukovy praci Zaporiz'koï derzhavnoi inzhenernoi akademii. — 2017. — Vol. 1(37). — P. 59–65.
8. Gofman Yu. I., Kirdin A. I., Kovalenko T. A., Mizik I. V., Pis'meneckij S. A. Perspektivnye tehnologicheskie primeniya elektronnyh puchkov v listoprokatnom proizvodstve // Vesnik HNU. Seriya Yadra, chasticy, polya. — 2000. — No. 469, vyp.1. — P. 61–64.
9. Belyaeva A. I., Galuza A. A., Didyk A. Yu., Klepikov V. F., Litvinenko V. V., Robuk V. N., Skuratov V. A., Slatin K. A. Ellipsometricheskie issledovaniya opticheskikh svojstv poverhnosti alyuminievogo splava, obluchennogo vysokoenergeticheskimi ionami ksenona // FiHOM. — 2009. — No. 5. — P. 33–36.
10. Panin V. E., Panin A. V. Effekt poverhnostnogo sloya v deformiruemom tverdom tele // Fizicheskaya mezomehanikka. — 2005. — No. 8(5). — P. 7–15.
11. Olemskoi A. I., Klepikov V. F. The theory of spatiotemporal pattern in nonequilibrium systems // Physics reports. — 2000. — Vol. 338, No. 6. — P. 571–677.

## 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. — Ивано-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](mailto: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, № 4, 2017

Українською, російською та англійською мовами

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

Підписано до друку 25.06.2018 р. Формат 60 × 84/8. Папір офсетний. Друк ризографічний.  
Ум. друк. арк. 8,7. Обл-вид. арк. 9,1. 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



2007

Wiley-Blackwell  
a division of  
Blackwell

Wiley-Blackwell  
is committed to  
responsible  
publishing

Vol. 1, No. 4

Vol. 1, No. 4

Journal of  
Surface Physics  
and Engineering