

ISSN 1999-8074

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ

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

НАУКОВИЙ ЖУРНАЛ

**Физическая
инженерия
поверхности**

ВИДАЄТЬСЯ 4 РАЗИ НА РІК

**Фізична
інженерія
поверхні**

ЗАСНОВАНИЙ У 2002 РОЦІ

**Physical
surface
engineering**

Том 8, № 1, січень – березень 2010

ХАРКІВ

Редакційна колегія

І.І. Залюбовський (головний редактор), В.Т. Толлок (перший заступник головного редактора), М.О. Азаренков (заступник головного редактора), Л.О. Агеєв, О.С. Бакай, Т.М. Беляєва (відповідальний секретар), В.М. Береснєв, М.Т. Гладких, Б.В. Гриньов, Ю.Є. Гордієнко, М.І. Дзюбенко, А.М. Довбня, С.П. Дюбко, В.О. Євстратов, В.Д. Єгоренков, О.М. Єрмолаєв, Г.В. Задорожний, З.З. Зиман, В.Ф. Клепиков, А.М. Кондратенко, Г.І. Костюк, В.М. Куклін, В.І. Лахно, А.П. Любченко, В.К. Милославський, І.М. Неклюдов, А.Т. Пугачов, В.В. Сагалович, В.А. Свїч, А.Ф. Сиренко, В.І. Терешин, В.І. Фареник (заступник головного редактора), В.М. Хороших, О.О. Шматько

Міжнародна редакційна рада

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

Адреса редакції: НФТЦ МОН та НАН України, майдан Свободи, 6, м. Харків, 61022, а/с 4499, Україна
Тел. 38 057 7054667, e-mail: journal_pse@ukr.net, <http://www.pse.scpt.org.ua>

Редакционная коллегия

И.И. Залюбовский (главный редактор), В.Т. Толлок (первый заместитель главного редактора), Н.А. Азаренков (заместитель главного редактора), Л.А. Агеєв, А.С. Бакай, Т.Н. Беляєва (ответственный секретарь), В.М. Береснєв, Н.Т. Гладких, Ю.Е. Гордієнко, Б.В. Гринєв, М.И. Дзюбенко, А.Н. Довбня, С.Ф. Дюбко, В.А. Евстратов, В.Д. Егорєнков, О.М. Ермолаєв, Г.В. Задорожний, З.З. Зыман, В.Ф. Клепиков, А.Н. Кондратенко, Г.И. Костюк, В.М. Куклин, В.И. Лахно, А.П. Любченко, В.К. Милославский, И.М. Неклюдов, А.Т. Пугачев, В.В. Сагалович, В.А. Свич, А.Ф. Сиренко, В.И. Терешин, В.И. Фареник (заместитель главного редактора), В.М. Хороших, А.А. Шматько

Международный редакционный совет

Р. Антон (Гамбург, Германия), В.Г. Барьяхтар (Київ, Україна), В. Бук (Эссен, Германия), Ж.-П. Бут (Париж, Франция), К.А. Валієв (Москва, Россия), И. Вайткус (Вильнюс, Литва), Я. Валькович (Радам, Польша), В.Г. Вербицкий (Київ, Україна), В.С. Войцєня (Харьков, Україна), Ю.И. Горобець (Київ, Україна), В.И. Гранько (Минск, Беларусь), А.П. Достанко (Минск, Беларусь), П. Жуковски (Люблин, Польша), А.В. Зыков (Харьков, Україна), К.К. Кадыржанов (Алма-Аты, Казахстан), В.Г. Каплун (Хмельницкий, Украина), В. Кемптер (Клаусталь-Целлерфельд, Германия), Г.С. Кириченко (Київ, Україна), Ю.Н. Клещев (Снежинск, Россия), Ю.Р. Колобов (Белгород, Россия), Ф.Ф. Комаров (Минск, Беларусь), Н.Н. Кондрашов (Київ, Україна), В.М. Косєвич (Харьков, Україна), С. Курода (Сєнгєн, Японія), В.А. Лабунов (Минск, Беларусь), С.Ю. Ларкин (Київ, Україна), Е.А. Левашов (Москва, Россия), Ю.П. Маишев (Москва, Россия), А. Мазуркевич (Радам, Польша), П. Мисаэлидэс (Тессалоники, Греция), А.Г. Наумовец (Київ, Україна), Н.Г. Находкин (Київ, Україна), В.И. Осинский (Київ, Україна), О.С. Павличенко (Харьков, Україна), А.Д. Погребняк (Суми, Україна), Л. Пранявичус (Каунас, Литва), Ж.П. Ривьер (Париж, Франция), В.Е. Стрельницкий (Харьков, Україна), А.М. Филачев (Москва, Россия), Д.М. Фрейк (Івано-Франковск, Україна), Ж.Г. Хан (Сувон, Корея), В. Энзінгер (Марбург, Германия)

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

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

International Advisory Editorial Board

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

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

Рекомендовано до друку:

Вченою радою Харківського національного університету імені В.Н. Каразіна, протокол № 4 від 26 березня 2010 р.

Вченою радою Наукового фізико-технологічного центру, протокол № 2 від 24 березня 2010 р.

Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 9214 від 29.09.04 р.

Всі статті прорецензовано.

© Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна, оформлення, 2010

© Науковий фізико-технологічний центр, оригінал-макет, 2010

© Концерн "ЦНТ" Харківський фізико-технічний інститут, оформлення, 2010

© "Центр науково-технічних досліджень", оформлення, 2010

<i>Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е.</i> Нанокристаллические алмазные CVD-пленки: структура, свойства и перспективы применения	4
<i>Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Ильяшенко М.В., Кирик Г.В., Комаров Ф.Ф., Береснев В.М., Махмудов Н.А., Рузимов Ш.М., Шипиленко А.П., Тулеушев Ю.Ж.</i> Триботехнические, физико-механические свойства и термическая стабильность нано- и микрокомпозитных покрытий на основе Ti-Al-N	20
<i>Андреев А.А., Соболев О.В., Горбань В.Ф., Столбовой В.А., Мамон В.В.</i> Исследование фазового состава, структуры и свойств многослойных вакуумно-дуговых нанокристаллических покрытий Ti-Mo-N	28
<i>Багмут А.Г., Багмут И.А., Жучков В.А., Николайчук Г.П., Красников А.Н.</i> Нанодисперсные пленки, осажденные импульсным лазерным распылением комбинированных мишеней Ni-Au	36
<i>Войтович С.А., Григорчак І.І., Матвійів М.В.</i> Ієрархічна дублетно-матрична структура C<FeS ₂ > для Li ⁺ - та Mg ⁺⁺ -інтеркаляційного струмоутворення	43
<i>Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю.</i> Температурная зависимость плотности поверхностных состояний, определенная с помощью нестационарной емкостной спектроскопии	53
<i>Капустяник В.Б., Турко Б.І., Лубочкова Г.О., Серкіз Р.Я., Вознюк Д.Л., Лень Н.В., Васьків А.П.</i> Вивчення механізмів отримання наноструктур оксиду цинку з парової фази	59
<i>Лунёв В.М., Немашкало О.В.</i> Адгезионные характеристики покрытий и методы их измерения	64
<i>Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О., Абдуразаков Ф.</i> Микроструктура межзеренных границ в поликристаллическом кремнии и ее влияние на перенос носителей заряда	72
<i>Павлов А.М.</i> Влияние процессов кластеризации в газах на скорость звука и его поглощение	77
<i>Сычикова Я.А., Кидалов В.В., Сукач Г.А.</i> Формирование регулярной пористой структуры p-InP	81
<i>Стервоядов А.Н., Береснев В.М., Сергеева Н.В.</i> Особенности применения рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения толщины ультратонких пленок	88
<i>Правила оформления рукописей</i>	93
<i>Правила оформлення рукописів</i>	94
<i>Information for authors</i>	95

НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИЕ АЛМАЗНЫЕ CVD-ПЛЕНКИ: СТРУКТУРА, СВОЙСТВА И ПЕРСПЕКТИВЫ ПРИМЕНЕНИЯ

И.И. Выровец, В.И. Грицына, С.Ф. Дудник, О.А. Опалев,
Е.Н. Решетняк, В.Е. Стрельницкий

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

Поступила в редакцию 18.02.2010

Представлен обзор литературы, посвященной синтезу нанокристаллических алмазных пленок методом газофазного химического осаждения. Обсуждаются основные приемы, которые позволяют ограничивать размер зерен растущих кристаллитов в алмазных пленках. К ним можно отнести предварительную обработку поверхности подложки, изменение состава рабочего газа и подачу потенциала смещения на подложку. Рассмотрены особенности структуры и свойств нанокристаллических алмазных пленок и перспективы их использования в различных областях науки и техники.

Ключевые слова: нанокристаллические алмазные пленки, метод химического газофазного осаждения, плотность зародышеобразования, морфология поверхности, физические свойства, области применения

Наведено огляд літератури, що присвячена синтезу нанокристалічних алмазних плівок методом газофазного хімічного осадження. Обговорюються основні прийоми, які дозволяють обмежувати розмір зерен зростаючих кристалітів в алмазних плівках. До них можна віднести попередню обробку поверхні підкладки, зміну складу робочого газу та подачу потенціалу зміщення на підкладку. Розглянуто особливості структури й властивостей наноструктурних алмазних плівок і перспективи їх використання у різних галузях науки та техніки.

Ключові слова: нанокристалічні алмазні плівки, метод газофазного хімічного осадження, густина зародкоутворення, морфологія поверхні, фізичні властивості, галузі застосування.

The review of the literature data devoted to manufacture of CVD-nanocrystalline diamond films have been performed. The basic technological processes that allow limiting the size of growing diamond crystallites (pretreatment of a substrate surface, change of working gas species and use of substrate bias potential) were discussed. Structure, properties, future prospects of nanocrystalline diamond film application in various areas of science and engineering was given.

Keywords: nanocrystalline diamond films, chemical vapor deposition, nucleus density, surface morphology, physical properties, application.

ВВЕДЕНИЕ

Алмаз обладает исключительным сочетанием свойств. Рекордно высокие твердость и теплопроводность, низкая электропроводность, оптическая прозрачность в широком диапазоне длин волн, химическая инертность, радиационная и термическая стойкость обуславливают привлекательность этого материала для использования в различных технологиях [1]. Несмотря на столь очевидные достоинства, широкое применение алмаза долгое время сдерживалось отсутствием надежного и экономичного источника материала требуемого качества. Новые перспективы применения поликристаллического алмаза появились в результате разработки процессов

его синтеза при низких давлениях из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD). Получение алмазных пленок на алмазной подложке путем термической активации углеводородной среды впервые осуществлено Б.В. Дерягиным и Б.В. Спицыным (Институт физической химии, г. Москва) еще в середине 50-х годов 20 века. Однако, значительный интерес к этой тематике возник лишь к началу 80-х годов, когда были достигнуты достаточно высокие скорости осаждения алмазных пленок (свыше 10 мкм/ч) на инородной (не алмазной подложке) путем плазменной активации газовой смеси, состоящей из 1–2% CH_4 и H_2 . В настоящее время CVD-метод позволяет получать достаточно чистые поли-

кристаллические алмазные пленки и пластины диаметром более 100 мм и толщиной от единиц микрометров до миллиметра и более. CVD-алмаз является прекрасным материалом для изготовления теплоотводов, детекторов ионизирующего излучения, устройств на поверхностных акустических волнах, ИК-окон, абразивов, упрочняющих и износостойких покрытий на режущий инструмент и детали машин [1 – 3]. За довольно короткое время накоплен большой объем информации о физике и химии процесса синтеза алмазных пленок, свойствах покрытий и их применении. До недавнего времени эта информация преимущественно касалась крупнокристаллических объектов, зерна алмаза в которых имеют микронные размеры с хорошо выраженной огранкой. Высокая шероховатость поверхности таких пленок затрудняла их применение в большинстве областей науки и техники, поскольку необходимо было проведение трудоемкой операции “полировки” поверхностных неровностей. В этой связи в последнее время большой интерес исследователей привлекают наноструктурные алмазные пленки, имеющие значительно более гладкую поверхность. Оказалось, что при определенных условиях, меняя параметры CVD-осаждения, можно регулировать средний размер зерен алмаза в пленках в диапазоне от десятков микрон, до нескольких нанометров [3].

Разработка процессов получения наноструктурных алмазных пленок является важным шагом на пути создания новых углеродных материалов, поскольку известно, что уменьшение размера кристаллитов до нануровня может приводить к значительному изменению свойств [4, 5]. Установлено, что уменьшение размера кристаллитов в поликристаллических алмазных пленках позволяет не только существенно снизить шероховатость ростовой поверхности, но и приводит к изменению электрических, оптических и эмиссионных свойств пленок [3, 6 – 9]. В настоящее время нанокристаллические алмазные пленки рассматривают как новый материал с большим потенциалом использования в трибологии, электрохимии, электронных и оптоэлектронных устройствах, меди-

цине. В Украине работы по синтезу алмазных пленок ведутся только в Национальном научном центре “Харьковский физико-технический институт”, где разработано оборудование и метод осаждения поликристаллических алмазных пленок с помощью тлеющего разряда постоянного тока, стабилизированного поперечным магнитным полем [10 – 17].

Цель данного обзора – анализ зарубежных и немногочисленных отечественных публикаций посвященных получению нанокристаллических алмазных пленок методом газофазного химического осаждения. Особое внимание уделяется обсуждению технологических приемов, которые обеспечивают формирование нанокристаллов алмаза. Рассмотрены особенности структуры, некоторые свойства и перспективы использования нанокристаллических алмазных пленок.

ОСАЖДЕНИЕ ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

CVD-осаждение алмазных пленок ведется из активируемой газовой фазы, находящейся при субатмосферном давлении. Обычно газовая фаза состоит из смеси водорода и летучего углеродосодержащего вещества (метан, пары ацетона, метанола и др.) в концентрации до нескольких процентов. Существенно, что в используемой для роста пленок области температур и давлений алмаз метастабилен; стабильной формой углерода является другая его аллотропная модификация – графит. Активация газовой фазы преследует двоякую цель. Во-первых, необходимо создать достаточно высокую концентрацию активных углеродосодержащих частиц. Во-вторых, требуется создать реагент, подавляющий рост неалмазных форм углерода (графита, аморфного углерода). Таким реагентом является атомарный водород. Скорость обратной реакции атомарного водорода с углеродом, приводящей к образованию летучих соединений, при взаимодействии с графитоподобным углеродом значительно выше скорости взаимодействия с углеродом в виде алмаза, что обеспечивает преимущественное стравливание неалмазной составляющей покрытия. Кроме того, атомарный водород участвует в реконструкции структуры поверхности растущей

углеродной пленки, преобразуя sp^2 связи в sp^3 тетраэдрические связи [1, 2].

Основные методы активации реакционной газовой смеси – термические и электрические. При термической активации рядом с подложкой, на которую предполагается наращивать алмаз, располагают проволоку из тугоплавкого металла (W, Ta). Ее раскаляют до температуры ~ 2000 °С, при которой диссоциация молекул H_2 происходит с достаточно большой скоростью (метод “горячей нити”). Для электрической активации используют различные формы электрического разряда (дуговой, тлеющий) с применением как постоянного, так и переменного тока (ВЧ, СВЧ), а также импульсные режимы [1].

В качестве подложки при осаждении алмазных покрытий обычно используют молибден или кремниевые пластины, но можно осаждать алмазные пленки и на другие материалы, стойкие к нагреву в присутствии атомарного водорода вплоть до 1000 °С. Для обеспечения процессов формирования алмазных покрытий подложку нагревают до температуры 600 – 1200 °С [1, 2]. Началу роста алмазных покрытий предшествует инкубационный период, в течение которого на поверхности подложки должны сформироваться зародыши алмазной фазы. В зависимости от материала подложки и условий проведения процесса время инкубационного периода может измеряться минутами и даже часами [14, 18]. С целью облегчения и ускорения процесса формирования центров кристаллизации алмазной пленки на начальной стадии ее роста в качестве затравки используют микро- и нанокристаллы алмаза, которыми “засевают” поверхность подложки. Площадь поликристаллического CVD-алмаза может достигать десятки и сотни квадратных сантиметров. Полученные пленки могут быть химически отделены от подложки и использованы далее в виде пластин [2].

РАЗМЕРНАЯ КЛАССИФИКАЦИЯ В АЛМАЗНЫХ ПЛЕНКАХ

Свойства поликристаллического алмаза во многом определяются микроструктурой кристаллитов. В традиционных пленках CVD-алмаза достаточно совершенные кристаллы растут в виде колонн, ориентированных пер-

пендикулярно поверхности, причем с увеличением толщины пленки диаметр колонн увеличивается. Как правило, типичный средний поперечный размер кристаллов составляет величину порядка 10 – 20% от толщины пленки, так что, например, для пленок толщиной 50 мкм характерный размер зерен может составлять 5 – 10 мкм. Такие столбчатые структуры принято называть микрокристаллическим алмазом (microcrystalline diamond, MCD). Процесс наращивания, так называемых, наноструктурных алмазных пленок сопровождается интенсивной вторичной нуклеацией, что не позволяет разрастаться кристаллитам алмаза, сохраняя их нанометровые размеры даже при значительных (единицы и десятки мкм) толщинах пленок. В настоящее время сложилась достаточно условная классификация, связанная с размером кристаллитов. Алмазные пленки с размером зерен менее 100 нм принято называть нанокристаллическими (nanocrystalline diamond, NCD), а с размером 3 – 5 нм иногда называют ультрананокристаллическими (ultrananocrystalline diamond, UNCD) [19-21].

Как правило, структура NCD-пленок представляет собой хаотично ориентированные достаточно совершенные наноразмерные кристаллиты алмаза с кубической решеткой и sp^3 -связями, соединенные прослойками аморфного графитоподобного углерода с sp^2 -связями. Столбчатая структура в пленках не выявляется. Некоторые авторы называют такие пленки нанокомпозитами, поскольку можно описывать их структуру в виде аморфной (зачастую гидрогенизированной) углеродной матрицы с нанокристаллическими выделениями алмаза [21 – 23]. Такие пленки могут выгодно сочетать характеристики присущие алмазу и графиту, например, высокую твердость и хорошую электропроводность. Свойства нанокристаллических алмазных пленок, помимо размера кристаллитов, во многом определяются толщиной межзеренных границ, а значит, соотношением объемов кристаллической и аморфной фаз. Управляя этим соотношением, можно осаждать алмазные пленки с набором свойств, необходимых для каждого конкретного направления их применения. Как правило, высокими характеристиками обладают пленки с объемным

содержанием нанокристаллической фракции более 80 – 90%. Таким образом, достижение высоких эксплуатационных свойств нанокристаллических алмазных пленок возможно лишь при формировании заданной структуры, которая обеспечивается тщательной оптимизацией параметров их осаждения.

ФОРМИРОВАНИЕ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОЙ СТРУКТУРЫ

Способы, используемые для синтеза поликристаллических алмазных пленок, могут быть пригодны для получения нанокристаллических слоев алмаза, если ограничивать размер зерен растущих кристаллитов. Как показала практика, при получении алмазных покрытий методами CVD это ограничение достигается следующими приемами:

- предварительная обработка поверхности подложки с целью увеличения плотности центров зародышеобразования алмаза при осаждении;
- частичная или полная замена водорода в составе газовой смеси на инертный газ или азот;
- осаждение в условиях ионной или электронной бомбардировки, реализуемое путем подачи потенциала смещения на подложку.

Зачастую, для достижения наилучших результатов используется комбинация из этих приемов.

Рассмотрим способы формирования нанокристаллической структуры подробнее.

Управление начальной плотностью зародышеобразования (нуклеации) позволяет в достаточно широких пределах регулировать размер кристаллитов алмаза на начальной стадии роста пленок. Предварительная обработка поверхности подложки особенно важна, когда речь идет о создании сплошных ультратонких алмазных пленок с высоким содержанием sp^3 -связей. Хорошо известно, что в некоторых пределах увеличивать плотность образования зародышей алмаза позволяет снижение температуры подложки, однако, в первую очередь плотность определяется материалом подложки и состоянием ее поверхности. На гладких поверхностях, например монокристаллических кремниевых подложках, плотность образования зародышей край-

не низка во всем диапазоне температур, используемых при получении алмазных покрытий методами CVD. Гораздо лучше происходит зарождение на более шероховатых подложках из карбидообразующих металлов (молибден, вольфрам, тантал), где центрами зародышеобразования служат зерна образовавшихся карбидов. Однако, даже на металлических подложках без дополнительной специальной обработки не удается достичь однородной нуклеации с плотностью центров выше 10^9 см^{-2} , которую необходимо обеспечить для синтеза сплошных нанокристаллических пленок толщиной в доли микрон. Решить эту проблему позволяют технологии “засева” поверхности подложки с использованием алмазного порошка или пасты с микронным или нанометровым размером частиц. Используют как механическую абразивную обработку [24], так и воздействие частицами алмаза на поверхность подложки при ультразвуковой обработке [6, 24 – 29]. Такая подготовка поверхности позволяет обеспечить среднюю плотность зародышеобразования до $10^9 – 10^{11} \text{ см}^{-2}$, что приблизительно на семь порядков превышает значения, характерные для необработанных кремниевых подложек. При абразивном воздействии на поверхности подложки формируются дефекты в виде царапин и ямок, которые захватывают осколки алмаза. В случае ультразвуковой обработки полагают, что алмазные осколки удерживаются на поверхности подложки благодаря Ван-дер-Ваальсовому взаимодействию [26]. Захваченные осколки выступают в качестве зародышей алмаза при последующем осаждении пленок. Как правило, чем мельче размер частиц алмазного порошка, тем более гладкие и сплошные формируются пленки. При получении гладких наноалмазных пленок в смеси H_2/CH_4 особенно хорошие результаты дает обработка подложек в ультразвуковой ванне в спиртовой суспензии детонационного алмаза с номинальным размером 3 – 10 нм [25, 26]. В этом отношении интересным является тот факт, что при осаждении из аргоносодержащих смесей наиболее эффективной в качестве предварительной обработки поверхности подложек с целью создания максимального числа центров нуклеации на ее поверхности оказалась ультразвуковая обработка

крупными частицами алмаза микронного размера. В работе [28] установлено, что увеличение среднего размера частиц алмаза в суспензии, которой в течении 1 ч обрабатывались кремниевые подложки, от 0,125 до 45 мкм приводит к увеличению на два порядка плотности образования зародышей алмаза от 10^8 до 10^{10} см⁻². При этом наблюдается снижение от 70 нм до 20 нм шероховатости поверхности полученных нанокристаллических алмазных пленок толщиной около 3 мкм.

В работе [30] равномерную плотность нуклеации более 10^{10} см⁻² обеспечили путем нанесения на поверхность подложки смеси алмазного порошка и полимера (фоторезиста). В начале процесса осаждения подложку обрабатывали водородной плазмой, в результате чего полимер удалялся, а оставшиеся частицы наноалмаза служили центрами нуклеации.

Поскольку рост зародышей алмаза наиболее легко происходит на алмазоподобных подложках (алмаз, нитрид бора), на таких поверхностях рост алмазных пленок происходит и без предварительной подготовки. Поэтому для получения наноструктурных пленок на кремниевых или металлических подложках был использован также прием предварительного нанесения на подложку подслоя поликристаллического CVD алмаза [25]. Еще эффективнее оказалась комбинированная обработка, включающая нанесение поликристаллического алмазного подслоя, который затем подвергался ультразвуковой обработке в суспензии, содержащей частицы алмаза [26, 27]. Авторы работы [26] называют такую обработку новым нуклеационным процессом (new nucleation process, NNP) и путем оптимизации его параметров, по-видимому, в первую очередь за счет использования суспензии наноалмаза, достигают плотности зародышеобразования свыше 10^{12} см⁻². При этом шероховатость поверхности пленок толщиной 60 нм, полученных на кремниевых подложках, не превышает 3 нм. Особенно гладкой является обратная сторона пленок, примыкающая к подложке, которая характеризуется шероховатостью на атомарном уровне около 0,3 нм.

Для получения достаточно толстых (>100 нм) слоев алмаза с наноструктурой не-

достаточно обеспечить высокую плотность образования зародышей на поверхности подложки в начальной стадии роста. Требуется создать условия, при которых процесс вторичной нуклеации будет преобладать над процессом роста уже сформированных кристаллитов. Установлено, что добиться измельчения зерна позволяет частичная или полная замена водорода в составе газовой смеси на инертный газ. Нанокристаллические алмазные пленки можно получать при всех используемых для получения алмазных покрытий способах активации газовой фазы с пониженной (вплоть до нуля) концентрацией водорода [3, 31 – 34].

На рис. 1 показано изменение морфологии ростовой поверхности пленок, полученных из газовой фазы СВЧ разряда, которое происходит при увеличении содержания аргона в газовой смеси при неизменном содержании CH₄ равном 1%. Снимки иллюстрируют последовательный переход от микрокристаллического к нанокристаллическому алмазу при

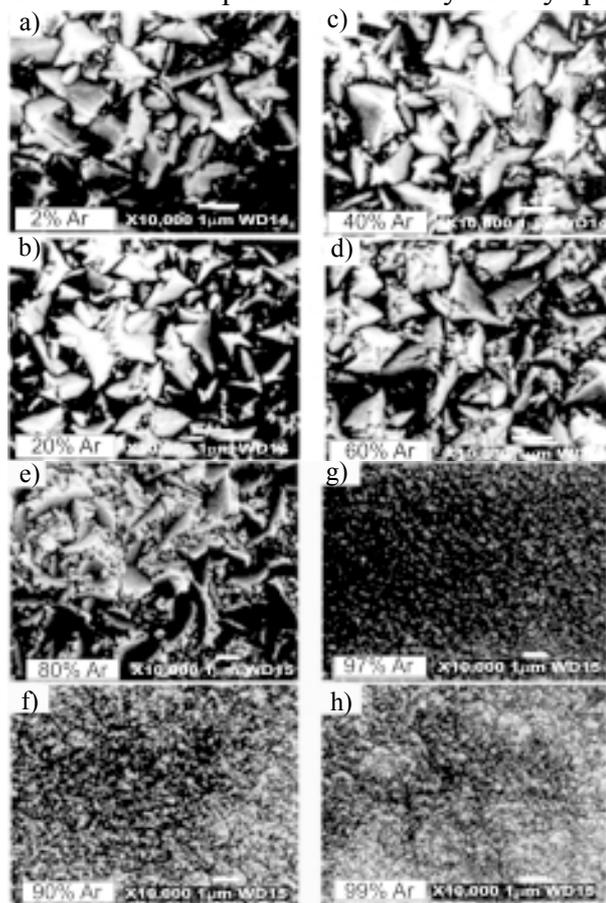


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поверхности алмазных пленок, полученных в плазме СВЧ разряда, при различном содержании аргона в газовой смеси Ar/H₂/CH₄. Процентное содержание CH₄ не меняется и составляет 1% [3].

увеличении процентного содержания аргона от 2% до 99%.

Микроскопия поперечного сечения таких пленок, представленная на рис. 2, свидетельствует, что при высоком содержании аргона (свыше 90%) подавляется столбчатый рост кристаллитов алмаза и происходит измельчение размера зерен до наноуровня во всех направлениях [3].

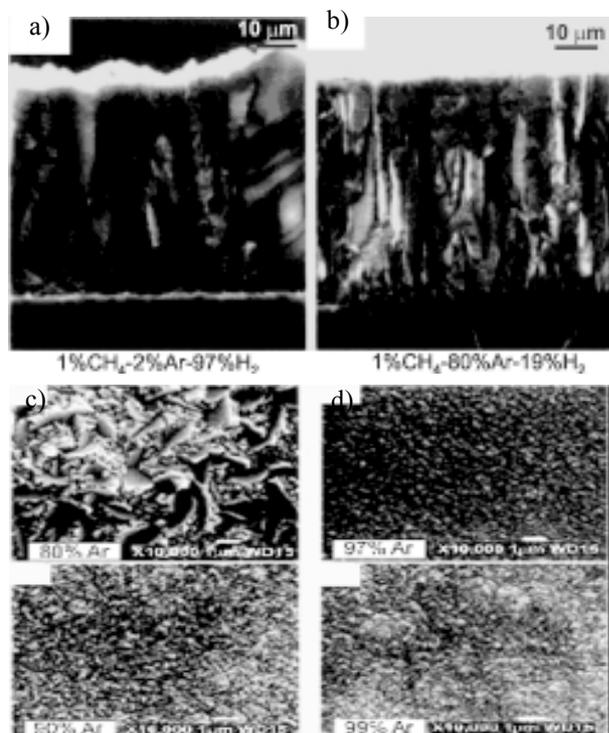


Рис. 2. Электронно-микроскопическое изображение поперечного сечения алмазных пленок, полученных в плазме СВЧ разряда, при различном содержании аргона в газовой смеси $Ar/H_2/CH_4$. Процентное содержание CH_4 не меняется и составляет 1% [3].

Подобное влияние добавок аргона на изменение структуры алмазных покрытий наблюдается и при использовании метода “горячей нити”. Согласно диаграмме (см. рис. 3), приведенной в работе [34], переход от микрокристаллической к нанокристаллической структуре в алмазных покрытиях наблюдается при концентрации аргона в газовой фазе около 90%.

Некоторые авторы полагают, что основным радикалом, “строительным кирпичиком” в процессе роста таких наноалмазных пленок является димер C_2 , в отличие от метилового радикала CH_3 при синтезе микрокристаллических алмазных пленок [3, 25]. Аргументом в пользу этого предположения является практически полная идентичность

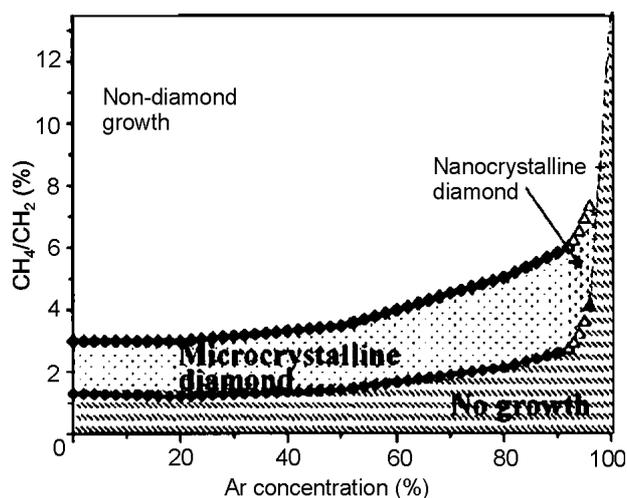


Рис. 3. Структурная диаграмма роста CVD-алмаза, синтезированного методом “горячей нити” в системе $Ar/H_2/CH_4$ [34].

структуры нанокристаллических пленок, полученных в смесях аргона, как с метаном, так и с фуллереном C_{60} , который является хорошим поставщиком C_2 . Однако, ряд авторов, проводивших диагностику плазмы, использованной для получения нанокристаллических алмазных пленок, считает, что роль димера C_2 преувеличена [19, 35 – 37]. В работе [36] показано, что уменьшение содержания водорода в смеси приводит к увеличению степени ионизации плазмы и эффективности разложения метана, причем радикал C_2 не является преобладающим. Авторы работы [37] полагают, что формирование нанокристаллической структуры в пленках определяется электронной температурой в $Ar/H_2/CH_4$ плазме и происходит, если она составляет 0,3 – 0,5 эВ. Увеличение доли CH_4 в газовой смеси свыше 2% сопровождалось ростом электронной температуры, что приводило к формированию аморфных пленок.

Изменение состава рабочей газовой смеси H_2/CH_4 путем замены водорода на аргон является не единственным способом обеспечить условия, необходимые для формирования нанокристаллической структуры в алмазных пленках. Так, в работе [22] показано, что такие условия можно реализовать, при СВЧ газофазном осаждении алмазных пленок из смеси 17% CH_4 с N_2 . Независимо от типа и шероховатости подложки, а также способа ее предварительной подготовки, пленки, осажденные при давлении такой смеси ~40 Торр

и температуре подложки 600 °С, содержали нанокристаллиты алмаза размером 3 – 5 нм.

Один из приемов, который способствует получению алмазных пленок с наноструктурой, является осаждение в условиях бомбардировки заряженными частицами: ионами или электронами. Бомбардировка этими частицами реализуется при подаче потенциала смещения на подложку. Авторы работы [6], которые получали пленки методом “горячей нити” в водород-метановой смеси, установили, что бомбардировка поверхности осаждаемой пленки электронами, приводит к росту интенсивности процесса зародышеобразования. Путем подачи положительного потенциала смещения на кремниевую подложку плотность образования зародышей увеличивали от 10^8 – 10^9 см⁻² (без потенциала) до $4 \cdot 10^{11}$ см⁻² при плотности электронного тока на подложку 0,8 А/см². При этом наблюдалось увеличение скорости роста алмазных пленок и уменьшение их шероховатости. Однако, обычно на подложку подают отрицательный потенциал смещения.

В первую очередь прием подачи отрицательного потенциала на подложку используют на стадии предварительной обработки поверхности подложки для интенсификации процесса зародышеобразования (bias-enhanced nucleation, BEN-процесс) [27, 38 – 41]. Например, ионная обработка подложки в водородметановой газовой смеси в течение 5 минут при потенциале –125 В позволяет в СВЧ разряде получить плотность образования зародышей алмаза 10^{11} см⁻² [27].

Подачу потенциала смещения на подложку используют не только на стадии зародышеобразования, но и для осаждения пленок [23, 42 – 47]. Особенности получения нанокристаллических алмазных пленок в условиях бомбардировки положительными ионами из плазмы тлеющего разряда постоянного тока детально исследованы в работах [23, 44 – 47]. В работе [45] показано, что формирование наноструктурных алмазных покрытий из водород-метановой смеси имело место при подаче потенциала смещения на подложку – 500 В и строго определенной температуре подложки 880 °С ± 10 °С. При отклонении от этой температуры на ±80 °С пленка имела

графитоподобную структуру. По результатам исследований авторы предположили, что образование зародышей алмаза происходит не на поверхности роста, а в результате твердофазных реакций в подповерхностном слое растущей пленки. Механизм формирования аморфно-кристаллических композитов является многостадийным и включает [13]:

- формирование аморфного углерода с низкой плотностью, содержащего графитоподобные слои перпендикулярные поверхности подложки;
- рост плотности аморфного углерода в результате насыщения поверхности растущей пленки водородом путем субимплантационных процессов и формирование а-С:Н структуры с концентрацией водорода до 20 ат.%;
- зарождение алмазных кластеров в а-С:Н слое с повышенной плотностью путем фазового перехода $sp^2 \rightarrow sp^3$, приводящего к релаксации напряжений;
- рост до нанометровых размеров алмазных зерен в матрице а-С:Н за счет стабилизирующего эффекта высокой плотности этого слоя и бомбардировки энергетичными частицами.

Дальнейший рост покрытия определяется кинетикой процессов роста и травления сформированной таким образом алмазной и графитоподобной фазы.

Влияние ионной бомбардировки подложки сказывается и при осаждении алмазных пленок с использованием Ar/H₂/CH₄ газовой смеси. Исследования в работе [43] совместного воздействия добавок аргона в газовой фазе и подачи потенциала на подложку показали, что при росте потенциала смещения величина концентрации аргона, необходимая для формирования наноструктуры в алмазных покрытиях, снижается. При определенных условиях концентрация Ar, необходимая для роста ультрананоструктурных алмазных покрытий, может составлять лишь 10%. С влиянием ионной бомбардировки связывают полученные результаты и авторы работ [15 – 17], осаждавшие нанокристаллические алмазные покрытия из плазмы тлеющего разряда в скрещенных Е/Н полях. Переход от микроструктурных пленок к наноструктурным в

тлеющем разряде наблюдался при введении аргона уже в количестве 20%, в отличие от осаждения в СВЧ разряде, когда подобные изменения происходили при концентрации аргона близкой к 80% [3].

Помимо состава газовой фазы при синтезе наноструктурных алмазных покрытий важнейшим параметром является температура подложки. Здесь следует отметить, что независимо от способа активации рабочего газа и способа подготовки подложки, большая часть пленок, в которых формировалась нанокристаллическая структура, получены при температуре подложки в диапазоне 650 – 900 °С со скоростью осаждения не более 1 мкм/час.

АТТЕСТАЦИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК

Наличие в углероде различных валентных состояний, определяющих многообразие полиморфных модификаций этого элемента, затрудняет однозначное определение структуры углеродных конденсатов. Для всестороннего анализа структуры пленок могут быть использованы разнообразные методы: сканирующая и трансмиссионная электронная микроскопия, рентгеновская дифрактометрия, рентгеновский абсорбционный анализ, вторичная масс-спектрометрия, Рамановская спектроскопия (комбинационное рассеяние), рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, резерфордское обратное рассеяние и др. Анализ литературных данных свидетельствует, что наиболее часто используют сочетание, как минимум, трех методов: сканирующей электронной микроскопии, рентгеновской дифрактометрии и Рамановской спектроскопии. В качестве иллюстрации возможностей этих методов и разнообразия получаемых структур весьма наглядными являются результаты, представленные в работе [33], где изучалось влияние содержания CH_4 в составе $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ газовой смеси на структуру и свойства углеродных CVD-пленок на кремниевых подложках. Содержание H_2 в смеси оставалось постоянным и составляло 5%.

На рис. 4 приведено электронно-микроскопическое изображение поверхности плен-

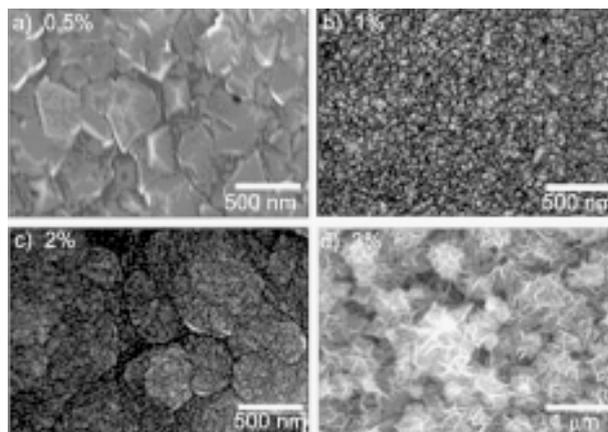


Рис. 4. Электронно-микроскопическое изображение поверхности алмазных пленок, полученных в плазме СВЧ разряда, в смеси $\text{Ar}/\text{H}_2/\text{CH}_4$ с высоким содержанием Ar при различной концентрации CH_4 : а) – 0,5% CH_4 ; б) – 1% CH_4 ; в) – 2% CH_4 ; д) – 3% CH_4 . Процентное содержание H_2 не меняется и составляет 5% [33].

нок, полученных при разной концентрации CH_4 в диапазоне от 0,5 до 3%, а на рис. 5 результаты рентгеноструктурных исследований и Рамановские спектры этих пленок. Видно, что незначительное увеличение содержания CH_4 от 0,5 до 1% приводит к кардинальным изменениям морфологии поверхности полученных пленок. Структура пленок изменяется от микрокристаллической (рис. 4а) до ультра-нанокристаллической (рис. 4б). При этом рентгенограммы этих пленок практически идентичны (рис. 5). На них выявляются достаточно интенсивные отражения алмаза (111), (220) и (311). Никакие другие фазы рентгенографически не выявляются. Отличия в структуре пленок видны на Рамановских спектрах (рис. 5). На спектре микрокристаллической пленки, полученной при 0,5% CH_4 , помимо острого и интенсивного пика характерного для sp^3 -связи кристаллического алмаза 1333 см^{-1} присутствуют более слабые и широкие полосы в диапазоне $1400 - 1900\text{ см}^{-1}$, принадлежащие графитоподобному углероду с sp^2 -связями, который располагается на границах алмазных зерен. Спектр пленки, полученной при 1% CH_4 , является характерным для нанокристаллического алмаза. Линия алмаза 1333 см^{-1} сильно расширена и по интенсивности соизмерима с пиками графитоподобного углерода. Кроме того, на спектре присутствует явно выраженный пик вблизи 1150 см^{-1} , который приписывают именно наноалмазу [3, 48, 49].

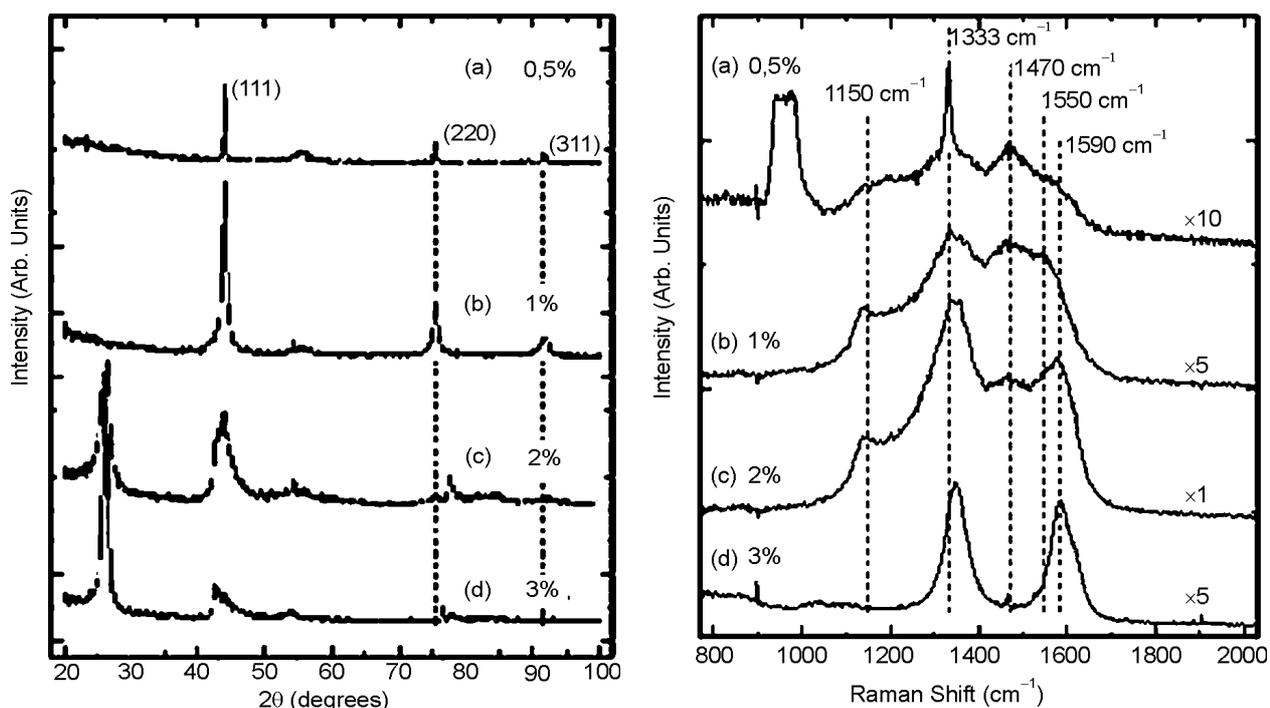


Рис. 5. Рентгеновские дифрактограммы (слева, излучение Си-K α) и Рамановские спектры (справа, лазер 532 нм) алмазных пленок, показанных на рис. 4 [33].

При дальнейшем увеличении содержания CH_4 до 2% микроструктура покрытий принимает вид сросшихся круглых в сечении конгломератов, поверхность которых покрыта более мелкими наноразмерными образованиями. Подобная структура, так называемая “cauliflower” (цветная капуста), часто формируется в нанокристаллических алмазных пленках. Формирование “cauliflower” структуры можно объяснить процессами роста начальных зародышей алмазной фазы, внедренных в подложку благодаря “засеву”, в условиях высокой скорости образования вторичных зародышей на поверхности роста. В результате пленка состоит из конгломератов, образованных нанокристаллами алмаза. Увеличение размеров таких конгломератов происходит до встречи с другими подобными образованиями, как это имеет место при росте островковой пленки. Размеры конгломератов определяются плотностью зародышеобразования на поверхности подложек и увеличиваются с ростом толщины пленок. Средние же размеры более мелких образований на микроскопических снимках нанокристаллических пленок близки к значениям размера областей когерентного рассеяния, которые определяются по уширению линий алмаза на рентгенограммах [8, 16, 19, 20, 27, 33, 43].

Отличительной особенностью пленок с “cauliflower” структурой, полученных в работе [33] и представленных на рис. 4с, является присутствие значительного количества наноструктурного графита, который проявляется рентгенографически в виде отдельно расположенных линий вблизи $26,7$ и $77,6^\circ$ и линии на $42,2^\circ$, которая накладывается на линию (111) алмаза (рис. 5). Рентгенографические данные подтверждаются Рамановскими спектрами, на которых присутствуют пики кристаллического графита 1360 и 1590 cm^{-1} .

Пленки, полученные в работе [33], при содержании 3% CH_4 имеют рыхлую пластинчатую структуру (рис. 4д). Рентгеноструктурные и Рамановские исследования свидетельствуют, что основной фазой в этих пленках является нанокристаллический графит (рис. 5). Однако, пленки с подобной морфологией поверхности могут быть и преимущественно наноалмазными. Авторы работ [50, 51] получали пленки, состоящие из тонких нанопластинок алмаза, расположенных преимущественно перпендикулярно поверхности подложки.

Таким образом, для получения достоверного представления о структуре наноалмазных пленок и прогнозирования их свойств, требуются комплексные исследования с при-

менением различных методов, которые позволяют: изучить морфологию поверхности пленок, подтвердить наличие кристаллического алмаза и определить размер кристаллитов, а также, проанализировать присутствие и количество неалмазных форм углерода.

НЕКОТОРЫЕ СВОЙСТВА НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ АЛМАЗНЫХ ПЛЕНОК И ПЕРСПЕКТИВЫ ИХ ПРИМЕНЕНИЯ

Наноструктурные алмазные пленки благодаря своей структуре обладают по сравнению с крупно- и микрокристаллическими материалами высокой однородностью механических, теплофизических и других свойств, что уже само по себе важно для любых материалов в большинстве случаев их применения. Вследствие ограничения размеров кристаллов при росте алмазных наноструктурных пленок ростовая поверхность пленки имеет низкую шероховатость, которая по данным исследователей может иметь значения от нескольких единиц до нескольких десятков нанометров [3, 6, 26, 38, 52]. Это позволяет расширить возможность применения алмазных покрытий, прежде всего, в трибологии, оптике, при создании устройств на поверхностных акустических волнах и других уже известных применений алмазных материалов, где требуется высокая чистота обработки рабочих поверхностей. В частности, наноструктурные алмазные покрытия обладают морфологическими и механическими свойствами, которые идеально подходят для применения в конструкциях микроэлектромеханических систем (MEMS) и микро механических агрегатов (ММА) [3, 8, 21, 53, 54]. Низкие значения коэффициента трения (вплоть до величины $\sim 0,01$) для разных пар трения и условий скольжения в сочетании с очень малыми значениями величины износа порядка $(10^{-7} - 10^{-10}) \text{ мм}^3 \text{ Н}^{-1} \text{ м}^{-1}$, позволяют закладывать проектный срок службы MEMS и ММА на базе наноструктурных алмазных покрытий в 10000 раз больший, чем при их создании на основе кремния [53].

Низкая шероховатость наноструктурных алмазных покрытий – важное преимущество перед крупно кристаллическими покрытиями, поскольку исключается трудоемкая опе-

рация по обработке поверхности крупно кристаллических алмазных покрытий для возможности их применения в перечисленных случаях, но это, пожалуй, не главное. Функционально в этих применениях не используются какие-либо новые в качественном или количественном выражении свойства, не присущие алмазу как материалу. В этом отношении значительно больший интерес вызывают результаты исследований и большие достижения в области получения легированных наноструктурных алмазных покрытий, обладающих электропроводностью [55].

Как показали исследования, при получении нанокристаллических алмазных покрытий с введением в газовую фазу азота можно получать пленки с *n*-типом проводимости [56]. Проводимость таких пленок при комнатной температуре в зависимости от концентрации азота в газовой фазе и других условий синтеза наноструктурных алмазных пленок может изменяться в очень широких пределах от $(10^{-10} - 10^{-9}) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ до $\sim (10 - 100) \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ [25, 57, 58]. Известно, что при легировании алмаза азотом глубина залегания донорных центров азота составляет 1,7 эВ. При такой энергии активации невозможно обеспечить существенное изменение проводимости алмаза при комнатной температуре [58]. Исследования показали, что изменение проводимости наноструктурных алмазных пленок при введении азота связано с захватом азота межзеренными прослойками из аморфизированного углерода, которые по объему в наноструктурных алмазных покрытиях могут составлять до 10% от общего содержания в них углерода в виде алмазной фазы. Таким образом, в данном случае имеет место изменение свойств материала, обусловленное действительно его переходом к наноструктурному состоянию.

Возможность получать достаточно просто проводящие наноструктурные алмазные пленки, формировать тонкие и ультратонкие (от ~ 100 нм) гладкие, сплошные, без сквозной пористости покрытия на достаточно больших поверхностях разнообразной формы и с хорошей адгезией сделали их чрезвычайно интересными для применения в ряде областей современного приборостроения. Алмаз –

один из самых перспективных материалов для создания высоко эффективных электронных эмиттеров благодаря малому или отрицательному электронному средству. Это свойство наноалмазных материалов позволяет существенно понижать эффективную работу выхода электронов и понижать порог эмиссии не накаливаемых катодов [9, 20, 49, 59]. Для нанокристаллических алмазных тонких пленок был достигнут порог эмиссии при напряженности электрического поля на уровне ~ 1 В/мкм и плотность тока $4 \cdot 10^{-4}$ А/см² при напряженности электрического поля 4 В/мкм [3]. Для так называемых N-допированных нанокристаллических пленок, т.е. полученных синтезом из газовой фазы с добавками азота, порог эмиссии был снижен до уровня 0,2 – 0,3 В/мкм [60]. Использование материалов для не накаливаемых катодов с подобными характеристиками перспективно, например, для изготовления плоских дисплеев с высокой яркостью и низким энергопотреблением.

N-допированные нанокристаллических алмазные пленки могут использоваться не только для создания высоко эффективных электронных эмиттеров, но и для термоэлектронных эмиттеров. [60, 61]. В работе [61] было показано, что N-допирование нанокристаллических алмазных пленок позволяет получить чрезвычайно низкие (на уровне $\sim 5 \cdot 10^{-5}$ В/мкм) пороговые значения для термоэлектронной эмиссии уже при температуре 260 °С. При температуре 670 °С ток насыщения достигался при напряженности поля $5,6 \cdot 10^{-3}$ В/мкм и имел величину 1,4 мА с площади электрода в 2 см².

Нанокристаллические электропроводящие алмазные материалы представляют исключительный интерес для применения в качестве электродного материала. При оценке электродных материалов, предназначенных для использования в электрохимических устройствах (электролизерах, электрохимических датчиках и анализаторах и т.п.), сопоставляют их коррозионную стойкость, стабильность электрохимических свойств, область потенциалов идеальной поляризуемости (окно потенциалов) и величину в ней фонового тока. Используемые в настоящее время в качестве

электродных материалов такие материалы, как золото, стеклоуглерод, кремний, двуокись олова, цинка и ряд других не обладают желательной химической стабильностью и воспроизводимостью свойств поверхности в растворах электролитов. По совокупности этих свойств алмазные электроды не имеют себе равных [48, 62 – 64]. Алмазные электроды обладают наибольшим окном потенциалов в растворах электролитов, который достигает более 3 В (типичное значение 3,25 – 3,5 В) и имеют чрезвычайно низкий и стабильный фоновый ток, не превышающий десятых долей мкА·см⁻². Это в 10 раз ниже, чем фоновый ток, например, в буферных растворах фосфорной кислоты для золота, и в 100 раз ниже, чем для стеклоуглерода. Поверхность наноструктурных алмазных электродов обладает слабой адсорбционной способностью по отношению к полярным молекулам, чем объясняется ее слабое загрязнение и высокая стабильность электрохимических свойств, которая в воздухе может быть неизменна в течение месяцев. Стабильность электрохимических характеристик таких электродов обеспечивается также их суперстабильностью структурных и морфологических характеристик в широкой гамме электролитов и расплавов солей при комнатных и повышенных температурах, плотностях тока от долей до десятков А/см². Перечисленные свойства наноструктурных электропроводящих алмазных материалов определяют чрезвычайно перспективность использования их при создании аналитических приборов для определения сверх малых концентраций органических и неорганических веществ в растворах, а также других приборов и оборудования, например, для приборов мониторинга загрязнения окружающей среды, очистки сточных вод и высокотоксичных органических и неорганических отходов различных производств.

Наряду с исключительными электрохимическими свойствами алмазные материалы обладают превосходной биосовместимостью благодаря своему составу, поскольку углерод является одним из базисных элементов всей органической материи. Поэтому наноструктурные алмазные материалы имеют огром-

ные перспективы для применения в биотехнологиях, в нейрохирургии и протезировании [63, 65]. Достижения в синтезе высоко-электропроводящих нанокристаллических алмазных пленок и нанопроводников открывают путь к созданию сверхчувствительных биологических сенсоров, которые позволят на их основе разрабатывать методики и аппаратуру экспрессной, высокоэффективной диагностики распространенных и опасных болезней, таких как рак, туберкулез, гепатит и ряда других заболеваний. Поверхности наноструктурных алмазных пленок являются прекрасными платформами (подложками) при проведении биохимических и биофизических исследований, а микроэлектроды из этого материала могут быть использованы для получения соответствующей информации *in vivo*.

Технологии и аппаратура будущего требуют от применяемых материалов возможности интегрирования биофункциональных поверхностей различного назначения с элементами микроэлектроники или микромеханики в одном устройстве на базе одного материала [63]. Для большинства подходящих для использования в микроэлектронике материалов, таких как кремний, двуокись кремния, золото и некоторых других, в растворах электролитов наблюдается деградация их биоповерхностных свойств. Подобная проблема при выборе материалов имеется и при создании микроэлектромеханических систем. Как в первом, так и во втором случае нанокристаллические алмазные материалы могут прекрасно сочетать в себе весь комплекс свойств, необходимых при решении затронутых вопросов.

Это весьма краткое описание свойств и далеко неполный перечень возможных применений наноструктурных алмазных материалов свидетельствует об актуальности и исключительной перспективности проводимых работ в новом направлении – синтезе алмазных материалов в наноструктурном состоянии методом активированного химического осаждения из газовой фазы. Исследования по получению наноструктурных алмазных пленок и изучение их свойств послужило новым толчком к появлению повышенного интереса специалистов из разных областей

науки и техники к использованию уникальных свойств алмазных материалов в новых разработках.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Наноструктурные алмазные пленки, полученные методом химического газофазного осаждения, являются новым материалом, имеющим широкий потенциал использования в различных областях науки и техники. В первую очередь они могут быть использованы для создания уникальных упрочняющих и защитных покрытий, холодных катодов, электрохимических электродов, оптически прозрачных окон. Для получения нанокристаллических алмазных CVD-пленок используются те же методы активации газовой фазы, что и для синтеза пленок с микрокристаллической структурой. Ограничение размера кристаллитов на уровне 3 – 100 нм достигается изменением состава газовой фазы, оптимизацией параметров газофазного осаждения и предварительной подготовкой поверхности подложек, с целью создания условий, при которых процесс вторичной нуклеации будет преобладать над процессом роста уже сформированных кристаллитов.

При создании сплошных ультратонких алмазных нанокристаллических пленок используются приемы предварительной подготовки поверхности, которые позволяют обеспечить однородную нуклеацию с плотностью центров не хуже 10^9 см^{-2} . Для интенсификации процесса зародышеобразования используют: технологии “засева” поверхности подложки при помощи алмазного порошка; нанесение подслоя поликристаллического CVD алмаза; зарождение в условиях ионной бомбардировки; комбинированные способы.

Для получения методом CVD достаточно толстых (>100 нм) наноструктурных алмазных покрытий в настоящее время сформировалось два основных направления. Во-первых, измельчения зерна добиваются путем частичной или полной замены водорода в составе газовой смеси H_2/CH_4 , традиционно используемой для осаждения поликристаллических алмазных пленок, на более тяжелый газ, например аргон. Во-вторых, используют осаждение пленок при потенциале смещения

на подложке, обуславливающим ионную или электронную бомбардировку.

При всем многообразии обсуждаемых механизмов, ответственных за формирование наноструктуры в алмазных пленках, ключевыми факторами, на наш взгляд, являются:

- высокая степень ионизации газов в реакционном объеме и эффекты, связанные с изменением энергетического состояния адатомов и комплексов, участвующих в синтезе пленки;
- бомбардировка растущей поверхности пленки заряженными частицами плазмы;
- релаксационные процессы, происходящие под действием ионной бомбардировки, как на ростовой поверхности, так и в приповерхностных слоях формирующегося покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Стрельницкий В.Е., Аксенов И.И. Пленки алмазоподобного углерода. – Харьков.: ИПП “Контраст”, 2006. – 344 с.
2. Ральченко В., Конов В. CVD-алмазы: применение в электронике//Электроника: Наука, Технология, Бизнес.– 2007. – № 4. – С. 58-67.
3. Gruen D.M. Nanocrystalline diamond films// Annu. Rev. Mater. Sci. – 1999, – Vol. 29. – P. 211-259.
4. Гусев А.И. Наноматериалы, наноструктуры, нанотехнологии. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2005. – 416 с.
5. Gleiter H. Nanostructured materials: basic concepts and microstructure//Acta mater. – 2000. – Vol. 48. – P.1-29.
6. Huang S.V., Hsu H.C., You M.S., Hong F.C. Growth of diamond films with high surface smoothness//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 22–28.
7. Gan L., Bolker A., Saguy C., Kalish R. et al. The effect of grain boundaries and adsorbates on the electrical properties of hydrogenated ultra nano crystalline diamond//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1118-1122.
8. You M.S., Hong F.C., Jeng Y.R., Huang S.M. Low temperature growth of highly transparent nanocrystalline diamond films on quartz glass by hot filament chemical vapor deposition//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 155-159.
9. Chen H. C., Palnitkar U., Sundaravel B., Lin I.N. et al. Enhancement of field emission properties

in nanocrystalline diamond films upon 100 MeV silver ion irradiation//Diamond & Related Materials – 2009. – Vol. 18. – P. 164-168.

10. Пашнев В.К., Опалев О.А., Грицына В.И., Бизюков Ю.А., Брык В.В., Стрельницкий В.Е., Колупаева З.И. Осаждение алмазных покрытий с использованием тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем//Физическая инженерия поверхности.– 2003.– Т. 1, № 1. – С. 49-55.
11. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Рентгенографическое исследование структуры и напряженного состояния алмазных покрытий, полученных в тлеющем разряде//ВАНТ, Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники. – 2008. – № 1 (17). – С. 142-146.
12. Пашнев В.К., Стрельницкий В.Е., Опалев О.А., Грицына В.И. и др. Использование тлеющего разряда, стабилизированного магнитным полем, для синтеза алмазных покрытий//ВАНТ, Серия: Вакуум чистые материалы, сверхпроводники. – 2004. – № 6 (14). – С. 50-60.
13. Выровец И.И., Грицына В.И., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Формирование поликристаллических алмазных пленок в тлеющем разряде, стабилизированном магнитным полем//Материалы международной конференции “Физико-химические основы формирования и модификации микро- и наноструктур”.– Харьков: НФТЦ. – 2007. – С. 23-25.
14. Выровец И.И., Грицына В.И., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Использование микро- и нанодисперсного алмаза для осаждения поликристаллических алмазных пленок в тлеющем разряде//Физическая инженерия поверхности. – 2007. – Т. 5, № 1-2. – С. 87-93.
15. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк О.М., Стрельницкий В.Е. Газофазное химическое осаждение нанокристаллических алмазных пленок//Сб. докладов Харьковской нанотехнологической ассамблеи.–Харьков.–2008.–Т. 1. – С. 248-255.
16. Vyrovets I.I., Grytsyna V.I., Dudnik S.F., Opalev O.A., Reshetnyak E.N., Strel’nitskij V.E. Surface morphology and structure of nanocrystalline diamond films deposited in CH₄/H₂/Ar glow discharge plasma//Functional Materials. – 2009. – Vol. 16, № 2. – P. 155-160.

17. Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е. Формирование наноструктурных алмазных пленок в плазме тлеющего разряда// Материалы первой международной научной конференции по наноструктурным материалам. – Минск. – 2008. – С. 360-361.
18. Stacey A., Aharonovich I., Prawer S., Butler J. Controlled synthesis of high quality micro/nano-diamonds by microwave plasma chemical vapor deposition//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 51-55.
19. Barbosa D.C., Almeida F.A., Silva R.F., Ferreira N.G. et al. Influence of substrate temperature on formation of ultrananocrystalline diamond films deposited by HFCVD argon-rich gas mixture//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1283-1288.
20. Wang C.S., Chen H.C., Cheng H.F., Lin I.N. Synthesis of diamond using ultra-nanocrystalline diamonds as seeding layer and their electron field emission properties//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 136-140.
21. Popov C., Favaro G., Kulisch W., Reithmaier J. Influence of the nucleation density on the structure and mechanical properties of ultrananocrystalline diamond films//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 151-154.
22. Popov C., Bliznakov S., Kulisch W. Influence of the substrate nature on the properties of nanocrystalline diamond films//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 740-743.
23. Gouzman I., Fuchs O., Lifshitz Y., Michaelson Sh. et al. Nanodiamond growth on diamond by energetic plasma bombardment//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 762-766.
24. Fernandes A.J.S., Neto M.A., Almeida F.A., Silva R.F. et al. Nano- and micro-crystalline diamond growth by MPCVD in extremely poor hydrogen uniform plasmas//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 757-761.
25. Ральченко В.Г., Кононов В.И., Савельев А.В., Попович А.Ф. и др. Свойства легированных алмазных пленок, выращенных в СВЧ разряде//Сб. докладов XVII Международного симпозиума “Тонкие пленки в электронике”. – М.: МВТУ. – 2005. – С. 541-546.
26. Sumant A., Gilbert P., Grierson D., Konicek A. et al. Surface composition, bonding, and morphology in the nucleation and growth of ultrathin, high quality nanocrystalline diamond films //Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 718-724.
27. Liu Y.K., Tso P.L., Lin I.N., Tzeng Y. et al. Comparative study of nucleation processes for the growth of nanocrystalline diamond//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 234-738.
28. Cicala G., Bruno P., Benedic F., Silva F. et al. Nucleation, growth and characterization of nanocrystalline diamond films//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 421-425.
29. Silva F., Benedic F., Bruno P., Gicquel A. Formation of <110> texture during nanocrystalline diamond growth: an X-ray diffraction study//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 398-403.
30. Дворкин В.В., Дзбановский Н.Н., Паль А.Ф., Суетин Н.В. и др. Использование ультрадисперсного алмаза для селективного осаждения легированных бором алмазных пленок//Физика твердого тела. – 2004. – Т. 46, Вып.4. – С. 710-713.
31. Birrell A., Gerbi J.E., Auciello O., Gibson J.M. Interpretation of Raman spectra of ultrananocrystalline diamond//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 86-92.
32. Huang W., Tran D., Asmussen J., Grotjohn T. et al. Synthesis of thick, uniform, smooth, ultrananocrystalline diamond films by microwave plasma-assisted chemical vapor deposition//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 341-344.
33. Show Y., Swope V. M., Swain G. M. The effect of the CH₄ level on the morphology, microstructure, phase purity and electrochemical properties of carbon films deposited by microwave-assisted CVD from Ar-rich source gas mixtures//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1426-1434.
34. Lin T., Yu G., Wee T, Shen Z. Compositional mapping of the argon–methane–hydrogen system for polycrystalline to nanocrystalline diamond film growth in a hot-filament chemical vapor deposition system//Appl. Phys. Lett. – 2000. – Vol. 77, No. 17. – P. 2692-2694.
35. May P.W., Smith J.A., Mankelevich Yu.A. Deposition of NCD films using hot filament CVD and Ar/CH₄/H₂ gas mixtures//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 345-352.
36. Zhou H., Watanabe J., Miyake M., Ogino A. et al. Optical and mass spectroscopy measurements of Ar/CH₄/H₂ microwave plasma for nano-crystalline diamond film deposition//Diamond & Related Materials. – 2007. – Vol. 16. – P. 675-678.
37. Ikada R., Kato K., Abe T., Iizuka S. Nanocrystalline diamond deposition in electron-

- temperature-controlled CH₄/H₂/Ar plasma//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 506-507. – P. 73-76.
38. Mortet V., D'Haen J., Potmesil J., Kravets R. Thin nanodiamond membranes and their microstructural, optical and photoelectrical properties //Diamond & Related Materials.– 2005. –Vol. 14. – P. 393-397.
 39. Lee Y.C., Lin S.J., Pradhan D., Lin I.N. Improvement on the growth of ultrananocrystalline diamond by using pre-nucleation technique//Diamond & Related Materials. – 2006. – Vol. 15. – P. 353-356.
 40. Saada S., Pochet S., Rocha L., Arnault J.C. et al. Real time investigation of diamond nucleation by laser scattering//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 707-712.
 41. Slapa M., Szmidi J., Szczesny A., Snielikowski P. et al. Ultra-thin nanocrystalline diamond detectors//Diamond & Related Materials. – 2005. – Vol. 14. – P. 125-428.
 42. Huang S.M., Hong F.C. Low temperature growths of nanocrystalline by plasma-assisted hot filament chemical vapor deposition//Surf. & Coat. Technol.– 2006. – Vol. 200. – P. 3160-3165.
 43. Csikvari P., Somogyi A., Veres M., Hars G. et al. Investigation of the combined effect of argon addition and substrate bias on the growth of ultrananocrystalline diamond layers//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1459-1465.
 44. Lifshitz Y., Meng X.M., Lee S.T., Akhveldiany R. et al. Visualization of diamond nucleation and growth from energetic species//Phys. Rev. Lett. – 2004. – Vol. 93, № 5. – P. 056101(4).
 45. Heiman A., Lakin E., Zolotoyabko E., Hoffman A. Microstructure and stress in nanocrystalline diamond films deposited by DC glow discharge CVD//Diamond & Related Materials. – 2002. – Vol. 11. – P. 601-607.
 46. Heiman A., Gouzman I., Christiansen S.H., Strunk H.P. et al. Nano-diamond films deposited by direct current glow discharge assisted chemical vapor deposition//Diamond & Related Materials. – 2000. – Vol. 9. – P. 866-871.
 47. Hoffman A., Gouzman I., Michaelson Sh. Formation mechanism of nano-diamond films from energetic species: From experiment to theory//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 515. – P. 14-26.
 48. Wang S., Swope V., Butler J., Feygelson T. et al. The structural and electrochemical properties of boron-doped nanocrystalline diamond thin-film electrodes grown from Ar-rich and H₂-rich source gases//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 669-677.
 49. Liu K.F., Chen L.J., Tai N.H., Lin I.N. Effect of Mo-buffer layer on the growth behavior and the electron field emission properties of UNCD films//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 181-185.
 50. Chen H.G., Chang L. Growth of diamond nanoplatelets on nanocrystalline diamond substrates //Diamond & Related Materials.– 2009. – Vol. 18. – P. 141-145.
 51. Raina S., Kang W.P., Davidson J.L. Nitrogen incorporated nanodiamond film with 'ridge' surface morphology for detection of bio-analyte//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 574-577.
 52. Miyake M., Ogino A., Nagatsu M. Characteristics of nano-crystalline diamond films prepared in Ar/H₂/CH₄ microwave plasma//Thin Solid Films. – 2007. – Vol. 515. – P. 4258-4261.
 53. Krauss A., Auciello O., Gruen D., Jayatissa A. et al. Ultrananocrystalline diamond thin films for MEMS and moving mechanical assembly devices//Diamond & Related Materials. – 2001. – Vol. 10. – P. 1952-1961.
 54. Abreu C.S., Amaral M., Oliveira F.J., Gomes J.R. et al. HFCVD nanocrystalline diamond coatings for tribo-applications in the presence of water//Diamond & Related Materials.– 2009. – Vol. 18. – P. 271-275.
 55. Hupert M., Muck A., Wang J., Stotter J. et al. Conductive diamond thin-films in electrochemistry//Diamond & Related Materials. – 2003. – Vol. 12. – P. 1940-1949.
 56. Williams O.A., Curat S., Gerbi J. E., Gruen D.M. et al. N-type conductivity in ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett.– 2001.–Vol. 85. – P. 1680-1682.
 57. Bhattacharyya S., Auciello O., Birrell J., Carlisle J. et al. Synthesis and characterization of highly-conducting nitrogen-doped ultrananocrystalline diamond films//Appl. Phys. Lett. – 2001. – Vol. 79. – P. 1441-1443.
 58. Pleskov Yu.V., Krotova M.D., Elkin V.V., Ralchenko V.G. et al. n-Type nitrogenated nanocrystalline diamond thin-film electrodes: The effect of the nitrogenation on electrochemical properties//Electrochimica Acta. – 2007. – Vol. 52. – P. 5470-5478.
 59. Huang B.R., Wu T.H., Jou S., Chen W.R. et al. Effect of triode structure on field emission properties of nanocrystalline diamond films//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 235-237.
 60. Suzuki M., Ono T., Sakuma N., Sakai T. Low-temperature thermionic emission from nitrogen-

- doped nanocrystalline diamond films on n-type Si grown by MPCVD//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 1274-1277.
61. Koeck F., Nemanich R. Low temperature onset for thermionic emitters based on nitrogen incorporated UNCD films//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 232-234.
62. Плесков Ю.В. Электрохимия алмаза//Аналитические обзоры Института электрохимии им. Фрумкина РАН. – 2003. – С. 1-21.
63. Qureshi A., Kang W., Davidson J., Gurbuz Y. Review on carbon-derived, solid-state, micro and nano sensors for electrochemical sensing applications//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 11401-1420.
64. Pietzka C., Denisenko A., Dipalo M., Kohn E. Nano-crystalline diamond electrodes with cap layer decorated by gold particles//Diamond & Related Materials. – 2010. – Vol. 19. – P. 56-61.
65. Shi B., Jin Q., Chen L., Auciello O. Fundamentals of ultrananocrystalline diamond (UNCD) thin films as biomaterials for developmental biology: Embryonic fibroblasts growth on the surface of (UNCD) films//Diamond & Related Materials. – 2009. – Vol. 18. – P. 596-600.

© Выровец И.И., Грицына В.И., Дудник С.Ф., Опалев О.А., Решетняк Е.Н., Стрельницкий В.Е., 2010

Триботехнические, физико-механические свойства и термическая стабильность нано- и микрокомпозитных покрытий на основе Ti-Al-N

А.Д. Погребняк^{1,2}, А.А. Дробышевская³, М.В. Ильяшенко^{1,2}, Г.В. Кирик⁴,
Ф.Ф. Комаров⁵, В.М. Береснев³, Н.А. Махмудов⁶, Ш.М. Рузимов⁶,
А.П. Шипиленко^{1,2}, Ю.Ж. Тулеушев⁷

¹Сумской институт модификации поверхности, Украина

²Сумский государственный университет, Украина

³Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины (Харьков)
Украина

⁴Концерн "Укрросметалл" (Сумы)
Украина

⁵Белорусский государственный университет (Минск)
Беларусь

⁶Самаркандский филиал Ташкентского университета информатики
Узбекистан

⁷Институт ядерной физики НЯЦ республики Казахстан (Алматы)
Казахстан

Поступила в редакцию 18.03.2010

В работе представлен краткий обзор результатов по исследованию нанокомпозитных комбинированных покрытий на основе Ti-Al-N/Ti-N/Al₂O₃. С помощью методов: оже-электронной спектроскопии, ядерных реакций, Резерфордского обратного рассеяния ионов, рентгенодисперсного микроанализа, растровой электронной микроскопии, рентгено-фазового анализа, оптической микроскопии, нано- и микротвердости, испытаний на износ по схеме цилиндр-плоскость, а также коррозионных испытаний и термического отжига на воздухе до 900 °С обнаружено, что эти покрытия обладают высокими физико-механическими защитными свойствами. Показано, что эти многослойные покрытия можно использовать как для защиты от внешних воздействий (твердость, износ, коррозия, температура), так и для восстановления размера изношенных деталей, используемых в производстве.

Ключевые слова: термическая стабильность, износостойкость, твердость, коррозионные свойства, многослойное покрытие.

У роботі представлений короткий огляд результатів по дослідженню нанокомпозитних комбінованих покриттів на основі Ti-Al-N/Ti-N/Al₂O₃. За допомогою методів: оже-електронної спектроскопії, ядерних реакцій, Резерфордівського зворотного розсіювання іонів, рентгенодисперсного мікроаналізу, растрової електронної микроскопії, рентгено-фазового аналізу, оптичної микроскопії, нано- і мікротвердості, випробувань на зношування за схемою циліндр-площина, а також корозійних випробувань і термічного відпалу на повітрі до 900 °С виявлено, що ці покриття мають високі фізико-механічні захисні властивості. Показано, що ці багат шарові покриття можна використовувати як для захисту від зовнішніх впливів (твердість, зношування, корозія, температура), так і для відновлення розміру зношених деталей, що використовуються у виробництві.

Ключові слова: термічна стабільність, зносостійкість, твердість, корозійні властивості, багат шарове покриття.

In the brief review the results of researches of nanocomposite combined coatings on the basis Ti-Al-N/Ti-N/Al₂O₃ are presented. With the help of methods: auge-electron microscopy, nuclear reactions, rutherford back-scattering of ions, X-ray dispersion microanalysis, scanning electron microscopy, X-ray phase analysis XRD, optical microscopy, nano- and microhardness, wear tests under the scheme the cylinder-plane and also corrosion tests and thermal annealing on air up to 900 °C was shown that these coatings have high physical-mechanical protective properties. It was demonstrated that these multi-layer coatings can be used as for protection against external effects (hardness, wearing, corrosion, temperature) and for recovery of the size of worn-out parts operating in industry.

Keywords: thermal stability, wear stability, hardness, corrosion properties, multi-layer coating.

ВВЕДЕНИЕ

Как известно, нанокompозитные покрытия на основе Ti-Al-N обладают высокими физико-механическими свойствами наряду с высокой твердостью и модулем упругости. Но большие значения твердости формируются в покрытиях при малых размерах нанозерен.

В работе [1] мы показали, что конденсация покрытия из Ti-Al-N на толстое покрытие из Ni-Cr-B-Si-Fe приводит к улучшению физико-механических свойств, однако значения твердости достигают всего $22 \pm 1,8$ ГПа, что связано, в первую очередь, с большими размерами нанозерен ($17 \div 22$) и ($34 \div 90$) нм. Осаждение тонкой пленки толщиной не более 3,5 мкм на толстое покрытие из Ni-Cr-B-Si-Fe проводили распылением сплавной мишени магнетрона Ti-Al.

В работе [2] на стальные образцы осаждалось покрытие Ti-Al-N толщиной 2,5 мкм с помощью вакуумно-дугового источника в ВЧ разряде. В исследуемом покрытии была высокая твердость, которая достигала значений до $35 \pm 2,1$ ГПа, и при этом покрытие обладало высокой стойкостью к износу, задиорообразованию и обладало более низким коэффициентом трения (по сравнению с TiN). В данной работе мы остановились на создании многослойного нанокompозитного покрытия Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 , осажденного несколькими технологиями, которое, по нашему мнению, должно обладать высокими физико-механическими, коррозионными свойствами и иметь высокую стойкость к температуре.

Таким образом, целью настоящей работы было создание многокомпонентных комбинированных покрытий на основе Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 на подложке из стали, и исследование их структуры и физико-механических свойств.

ДЕТАЛИ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

На образцы нержавеющей стали 321 толщиной ($2,5 \div 3$) мм наносили покрытие с помощью плазменно-детонационной технологии на установке "Импульс-6" толщиной около 50 мкм (используя при этом порошок из $\alpha-Al_2O_3$ с размерами фракции от 23 до 56 мкм). Покрытия шириной около 20 мм

осаждались за один проход, расход газов и емкость батарей была такая же, как в работе [3].

После очистки поверхности тлеющим разрядом на покрытия из Al_2O_3 в газовой среде N/Ar наносили TiN покрытие толщиной ($1,8 \div 2,2$) мкм при токе горения дуги титанового катода 100 А.

Затем, используя сплавной катод из TiAl, конденсировали покрытие из Ti-Al-N толщиной около $2,2 \div 2,5$ мкм также в среде N/Ar. Таким образом, толщина трехслойного многокомпонентного покрытия составляла ($53 \div 56,5$) мкм.

Для анализа структуры покрытия использовали методы: дифракции рентгеновских лучей (РСА), частично ПЭМ анализ, растровую электронную микроскопию с микроанализом (SEM с EDS). Для анализа состава применяли Резерфордское обратное рассеивание ионов (используя при этом ионы $^4H^+$ с энергией 2,29 МэВ и протоны с $E = 1,001$ МэВ). На отдельных образцах были проведены исследования с помощью оже-электронной спектроскопии. Коррозионные испытания проводили в стандартной ячейке [4 – 6], а тесты на стойкость к износу проводили по схеме цилиндр-плоскость.

На нескольких образцах были приготовлены поперечные и косые шлифы (под углом ($7 \div 10^\circ$)) для анализа элементов по глубине многослойного покрытия с помощью электронного микроскопа, микроанализа и XRD-анализа в точечном режиме, и для наноиндентации.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЯ

В табл. 1 представлены результаты расчетов нанотвердости H и модуля упругости E для каждого из слоев этой многослойной структуры. Как видно из этих данных, наибольшими твердостью $H = 35 \pm 1,8$ ГПа и модулем упругости $E = 327 \pm 17$ ГПа обладает слой Ti-Al-N. Оценки размеров зерен по Дебаю-Шереру показали, что размер зерен поверхностного слоя составляет ($10 \div 12$) нм, размер зерен второго слоя покрытия из TiN несколько выше – ($20 \div 35$) нм, а размер зерен покрытия из Al_2O_3 имеют широкий спектр разброса значений от единиц, десятков микрон до 25% зерен, имеющих размер меньше, чем 100 нм.

Таблица 1

Значения твердости и модуля упругости, размеры слоев трехслойного нанокompозитного комбинированного покрытия, осажденного на нержавеющую сталь

Состав покрытия	H , ГПа	E , ГПа	Размер зерен, нм	Размер слоев, нм
Ti-Al-N	$35 \pm 1,8$	327 ± 13	$10 \div 12$	$2,2 \div 2,5$
Ti-N	22 ± 6	240 ± 16	$20 \div 35$	$1,8 \pm 0,2$
Al_2O_3	16 ± 20	194 ± 8	$10^4 \div 10^5$	48 ± 52
Steel				

Таким образом, получается, что третий слой покрытия, состоящий из керамики Al_2O_3 , есть дисперсно упрочненный, а не наноструктурный.

На рис. 1. представлены спектры обратного рассеяния (РОР) ионов (а) и протонов (б), полученных для многослойного покрытия Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 . Из этих спектров видно, что в покрытии имеются следующие элементы: N, O, Al, Ti, небольшая концентрация атомов Nb и совсем немного Ta (последние присутствуют со стенок камеры источника).

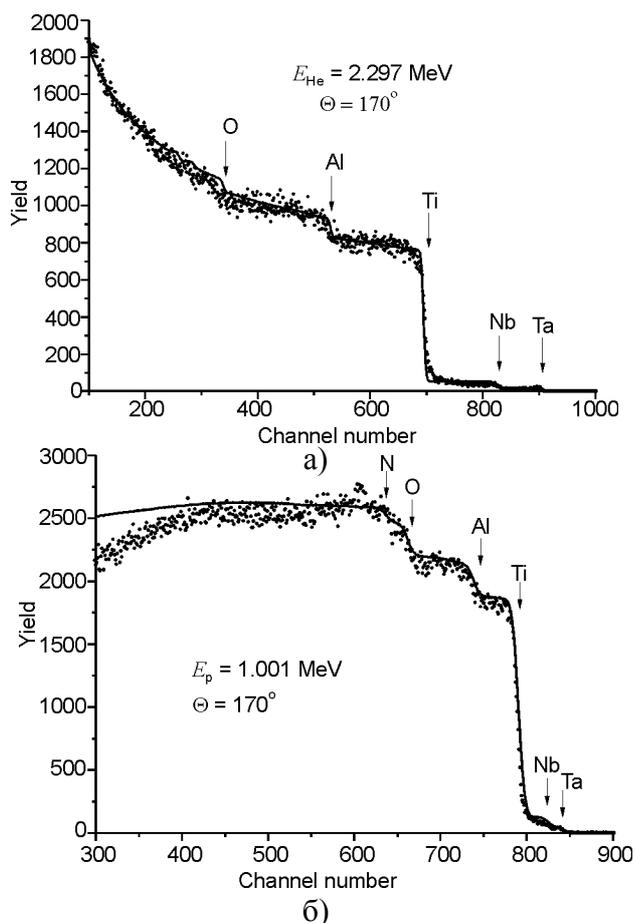


Рис. 1. Экспериментальные спектры обратного рассеянных ионов, полученные для многослойного покрытия Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 : а) – ионов гелия с энергией 2,297 МэВ; б) – протонов с энергией 1,01 МэВ.

Стехиометрия предполагаемого соединения, полученная из спектров по формулам [3], близка к $(Ti_{60}Al_{40})N$. Имеется также и небольшое количество TiN со второго слоя и даже “слегка” захватывает протонами третий слой из Al_2O_3 (граница которого не видна на спектре).

На рис. 2 представлен косой шлиф, на котором показан 1^й слой (а) и 2 – 3^й слои (б). Этот шлиф сделан для того, чтобы можно было провести микроанализ этих слоев, а также все измерения, связанные с наноиндентором.

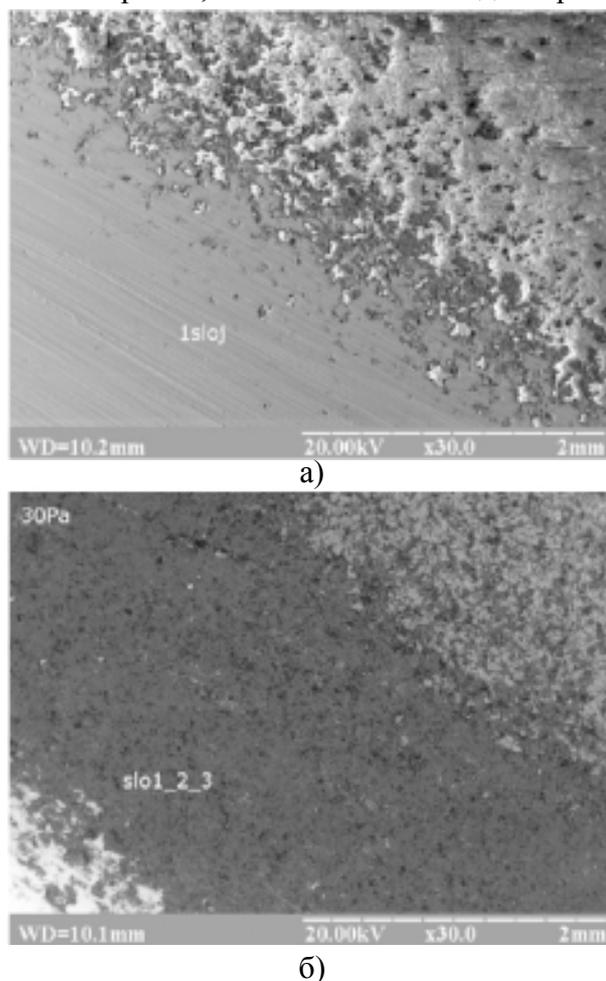


Рис. 2. Изображение участка “косого шлифа” под углом $(7 \div 10)^\circ$ многослойного нанокompозитного покрытия на основе Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 : а) – 1 слой нанокompозитного покрытия, б) – 2 и 3 слои покрытия.

На рис. 3а, б, в представлен элементный состав подложки (321 стали) с небольшими добавками (а) за счет диффузии во время осаждения плазменной струей и последующего оплавления покрытия без порошка. На изображении элементного состава точка в слое из Al_2O_3 имеет соотношение Al и O (70% и 20%) соответственно, что указывает на то, что часть Al входит в состав толстого покрытия из Al_2O_3 , а часть в состав Ti-Al-N, однако Ti меньше, чем 0,2 вес. %.

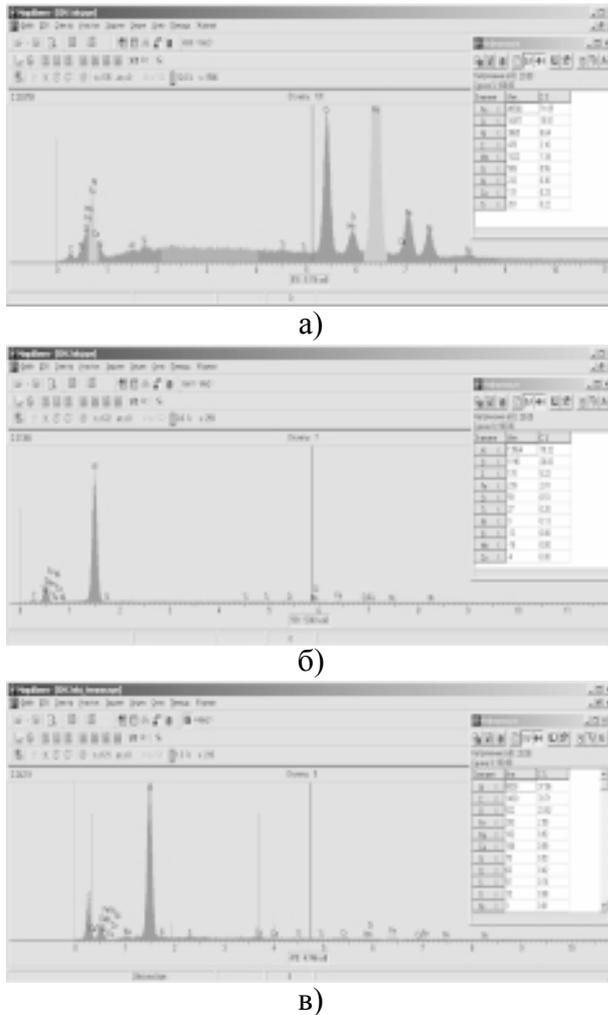


Рис. 3. Энергодисперсионные спектры, полученные с участков “косого шлифа” многослойного покрытия: а) – поверхность межфазной области покрытия из Al_2O_3 (подложка); б) – второй слой TiN; в) – третий (верхний) слой TiAlN.

На рис. 4 представлены дифрактограммы, полученные на многослойном нанокompозитном покрытии Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 в исходном состоянии. Как видно, в покрытии присутствуют такие фазы: Al_2O_3 , TiN, AlTi₃N (AlTiN); возможно присутствие фазы $Cr_{0,19}Fe_{0,7}Ni_{0,11}$ от подложки. После отжига 600 °C, фазовый

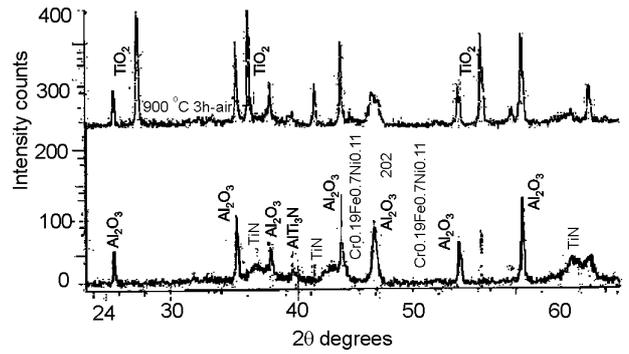


Рис. 4. Участки дифрактограмм, снятые для многослойного нанокompозитного покрытия Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 после осаждения (через несколько недель) и после отжига при 900 °C на воздухе в течение 3-х часов.

состав покрытия не менялся. Однако отжиг при 900 °C в течение 3^х часов на воздухе (см. рис. 5 и дифрактограмму на рис. 4 верхняя кривая) приводит к формированию TiO_2 , а фаза Al_2O_3 стала более микрокристаллической и состояла только из $\alpha-Al_2O_3$. Т.е. в результате 3^х часового отжига, при температуре 900 °C в воздушной среде происходит полное окисление Ti и Al, твердость покрытия также резко уменьшилась и стала равной $H = (8,8 \div 12)$ ГПа. Таким образом, верхние 2 слоя окисляются (полностью только 1-й и часть второго), а в слое из Al_2O_3 не происходит

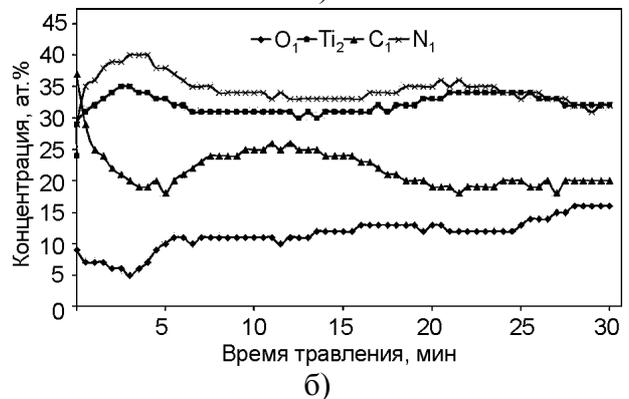
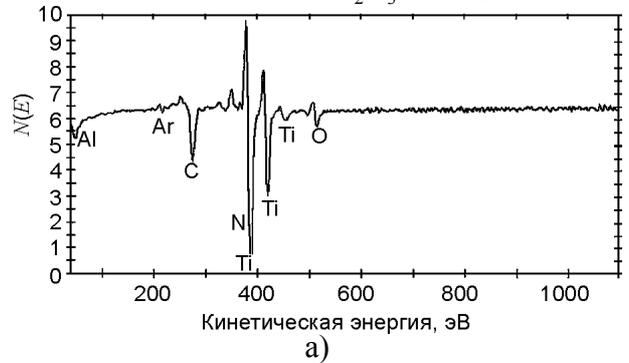
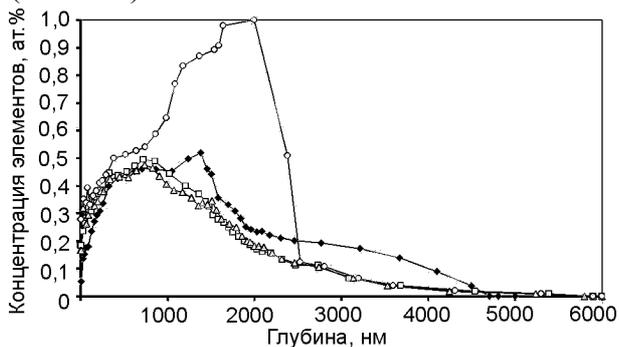


Рис. 5. Энергетические оже-спектры: а) – снятые с поверхности многоэлементного покрытия; б) – профили концентрации элементов по глубине (толщине) многослойного покрытия.

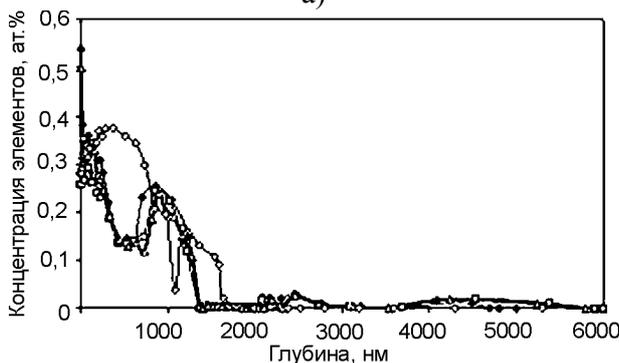
переход из α -фазы (может быть из-за того, что переход в γ -фазу начинается при температурах выше 950 °С).

На рис. 5а, б представлены результаты оже-анализа покрытия. Как видно из этих результатов, в покрытии есть Ti, N, Al, C, и O (последний в небольшом количестве, по сравнению с концентрацией Ti и N). После травления в течение (5 ÷ 7) минут концентрация N и Ti выравнивается (32 ÷ 35) ат.%, а после 20 минут профили концентраций этих элементов совпадают, что говорит об определенной стехиометрии.

Дополнительные исследования с помощью метода ядерных реакций (который имеет более высокий предел обнаружения, по сравнению с РОР анализом), позволили определить профили концентрации всех элементов по глубине покрытия почти до 6 мкм (6000 нм).



а)



б)

Рис. 6. Распределение элементов, составляющих нанокompозитное многослойное покрытие по глубине, полученное с помощью ядерных реакций в исходном состоянии и после отжига.

Из рис. 6 а, б очень хорошо видна толщина верхнего покрытия, которая составляет 2,5 мкм, хотя наблюдаются “хвосты”, полученные элементами, которые достигают глубины свыше 4 мкм.

На рис. 7 представлены результаты РОР анализа для всех основных элементов, входящих в состав покрытия до и после отжига образцов с покрытиями. Из этих результатов следует то, что в покрытии происходят значительные изменения. Во-первых, концентрация Ti (пиковая) уменьшается, происходит “размытие” профиля Ti, образуется соединение TiO_2 , значительно уменьшается концентрация N, кроме того, происходит перераспределение Al и изменение его состояния, т.е. часть Al образует окисел Al_2O_3 . Данные результаты хорошо согласуются с результатами XRD анализа до и после отжига в воздухе при температуре 900 °С в течение 3 часов (рис. 4).

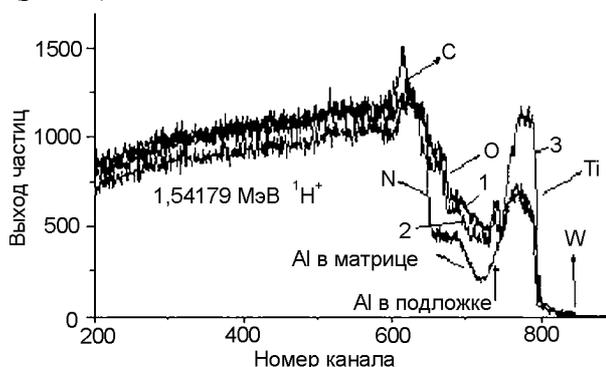


Рис. 7. Спектры обратного рассеяния ионов (водорода), полученные с многослойного покрытия Ti-Al-N/Ti-N/ Al_2O_3 для разных режимов: 1 – термический отжиг при $T = 600$ °С в вакууме в течение 3 часов, 2 – обработка сильноточным электронным пучком (СЭП), 3 – исходное состояние после осаждения.

На рис. 8а, б и рис. 9а, б представлены изображения поверхностных покрытий до и после отжига в воздухе до 600 °С, а также протравленные шлифы (поперечные). Из этих изображений следует, что особенных изменений в структуре покрытия и его элементном составе не происходит. Видна четкая граница покрытия, осажденного с помощью вакуумно-дугового источника, а именно слой (Ti-N), слой Ti-Al-N и слой толстого покрытия из Al_2O_3 , полученного с помощью плазменно-детонационной технологии. Микроанализ, проведенный как раз в нескольких точках покрытия с поверхности и по шлифу, показал, что не наблюдается значительных изменений в элементном составе, кроме увеличения концентрации C, O и небольшого

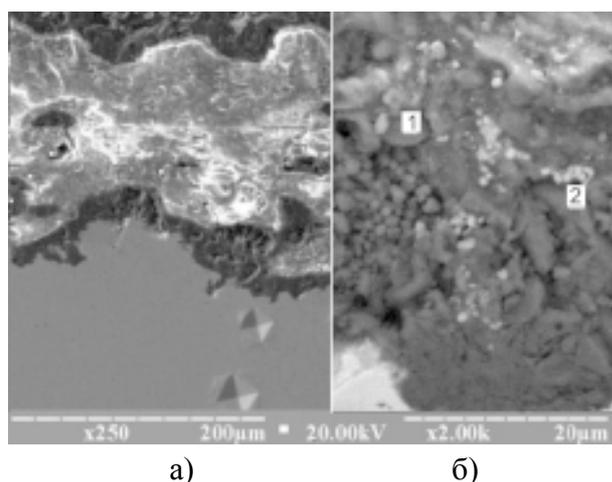


Рис. 8. Структура поперечного шлифа многослойного нано-микрокомпозитного – а) и вид поверхности – б) в исходном состоянии после осаждения (через 3 месяца).

уменьшения концентрации N (азота). Таким образом, можно сказать, что термический отжиг трехслойного нанокомпозитного покрытия даже на воздухе до температуры 600 °С не влияет на элементный и структурный состав покрытия, чего нельзя сказать об отжиге с помощью электронного пучка (до плавления).

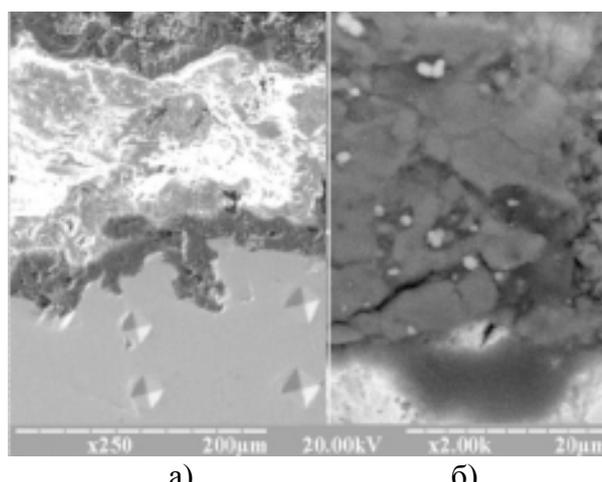
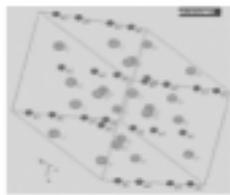
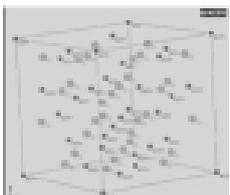
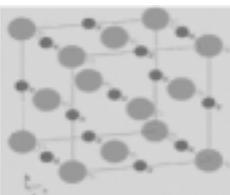
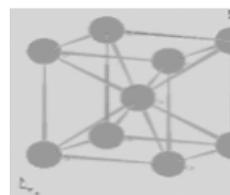


Рис. 9. Изображение структуры поперечного шлифа многослойного нано-микрокомпозитного покрытия – а) после отжига при 600 °С и изображение поверхности этого покрытия – б).

В табл. 2 представлены все виды и параметры фаз решеток, составляющих композицию покрытия после осаждения (до отжига). Как видно из этой таблицы и рисунков, а также параметров решеток, которые получены из рентгенограмм (см. рис. 4), значительных отличий мы не видим, кроме как возможных макронапряжений в покрытии и возможных

Таблица 2

Параметры решеток, вид решеток элементарных ячеек, фаз, составляющих нано-микрокомпозитное покрытие

Фаза	$\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$	$\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$	TiN	Cr
Тип решетки	$R\bar{3}c$ [211]	$Fd3m$ [255]	$Fm3m$ [211]	$Im3m$ [211]
Номер группы Федорова	167 [262]	227 [262]	225 [262]	229 [262]
Вид элементарной ячейки				
Количество атомов в ячейке, N	30	53,3 (56)	8	2
a , Å	4,77	7,90	4,25	2,88
c , Å	12,88	–	–	–
V , Å ³	253,43	493,04	76,87	23,86
HKЛ	104	400	111	110
2θ , град.	35,2	45,9	36,6	44,5
$P(\theta)_{\text{HKЛ}}$	19,14	10,60	17,78	11,42
$F_{\text{HKЛ}}$	80,67	196,55	45,69	33,4
$P_{\text{HKЛ}}$	6	6	8	12
$I_{\text{HKЛ}}$, мм	157	64	37	25

микронапряжений в решетках фаз, составляющих покрытие.

На рис. 11 представлены результаты испытаний по износу поверхности покрытия при истирании ее по схеме плоскость-цилиндр.

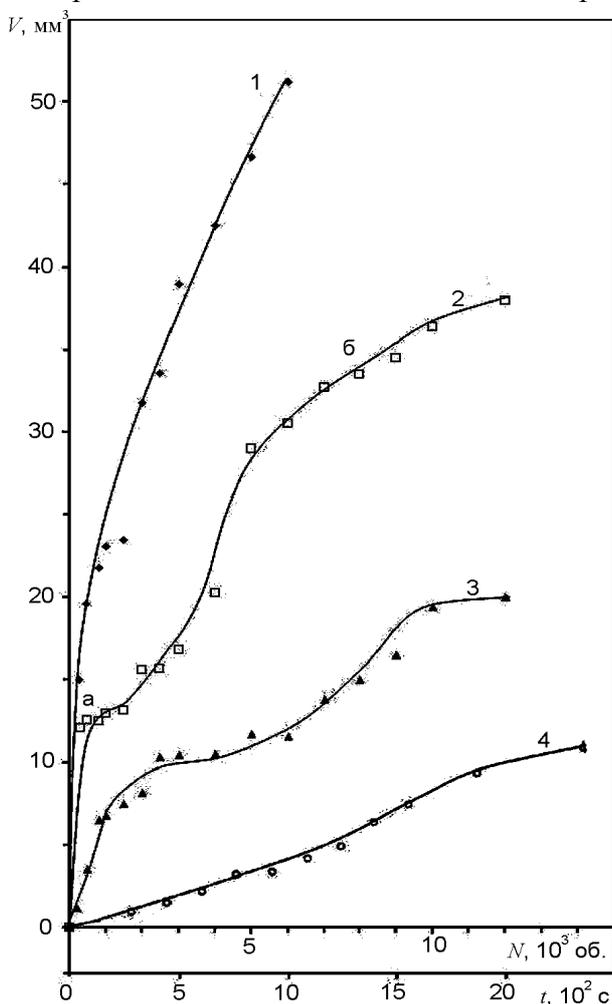


Рис. 11. Зависимости износа материала при трении цилиндра по поверхности образцов: 1 – исходное состояние; 2 – покрытие из Al_2O_3 ; 3 – покрытие из $\text{Ti-N}/\text{Al}_2\text{O}_3$; 4 – многослойное нанокompозитное покрытие из $\text{Ti-Al-N}/\text{Ti-N}/\text{Al}_2\text{O}_3$.

Как видно из этих результатов, самой большой износ происходит при истирании цилиндра по поверхности подложки (кривая 1). Затем, после нанесения покрытия из Al_2O_3 плазменно-детонационной технологией (кривая 2), наблюдается уменьшение износа. Уменьшение износа видно также после осаждения покрытия TiN , по сравнению с Al_2O_3 . Наименьший износ обнаружили при истирании многослойного нанокompозитного покрытия $\text{Ti-Al-N}/\text{Ti-N}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Верхний слой покрытия (или другими словами “сендвич” из $\text{Ti-Al-N}/\text{Ti-N}$) дает значительное уменьшение износа.

Коррозионные испытания, которые были проведены в электрохимической лаборатории (Салоники, Греция) по международным стандартам в растворе $0,5 \text{ M H}_2\text{SO}_4$ и простым микровзвешиванием после определенного времени (время выдержки в течение $(3 \div 6)$ месяцев) в растворах NaCl и HCl , показали высокую стойкость покрытия по сравнению с растворением подложки из стали 321 (стандарт Европейский).

ВЫВОДЫ

Таким образом, полученные многослойные нано-микрокомпозитные покрытия на основе $\text{Ti-Al-N}/\text{Ti-N}/\text{Al}_2\text{O}_3$ обладают термической стабильностью на воздухе до температуры 900°C . Кроме того, они обладают высокой стойкостью к износу при трении цилиндра по поверхности и высокой коррозионной стойкостью в среде NaCl , H_2SO_4 . Однако отжиг при температуре 900°C на воздухе приводит к окислению верхнего слоя из Ti-Al-N полностью, и второго слоя из Ti-N частично. Твердость покрытия резко уменьшается более, чем в 2 раза. В тоже время, импульсный пучок электронов (без оплавления поверхности) не уменьшает значения твердости, возможно, из-за кратковременного воздействия, однако приводит к перераспределению примесей (элементов, входящих в состав покрытия) на межфазных границах многослойного покрытия.

Работа выполнялась в рамках проекта МНТЦ К-1198 и частично НАН Украины “Наносистемы, нанокompозиты и наноматериалы” и госбюджетной НИР в соответствии с координационным планом МОН Украины № госрегистрации 0110U001258.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы признательны сотрудникам Сумского института модификации поверхности, института ядерной физики Национального ядерного центра Казахстана за помощь в проведении экспериментов, а также Dr. F. Noly, prof. P. Misailidis (from Thessaloniki, Greece) за коррозионные испытания.

ЛИТЕРАТУРА

3. Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Береснев В.М., Кылышканов М.К., Кирик Г.В., Дуб С.Н., Комаров Ф.Ф., Шипиленко А.П., Тулеушев Ю.Ж. Нанокompозитные защитные покрытия на основе Ti-Al-N/Ni-Cr-B-Si-Fe, их структура и свойства//ЖТФ.– 2010. – Вып. 7.
4. Береснев В.М., Погребняк А.Д., Турбин П.В., Дуб С.Н., Кирик Г.В., Кылышканов М.К., Швец О.В., Грищенко В.И., Шипиленко А.П. Трибологические и механические свойства нанокompозитных покрытий из Ti-Al-N, осажденных ионно-плазменным методом// Трение и износ. – 2010. – Вып. 2.
5. Pogrebnyak A.D., Kravchenko Yu.A., Kislitsynb S.B., Ruzimovc Sh.M., Nolid F., Misaelidesd P., Hatzidimitrioud A. TiN/Cr/Al₂O₃ and TiN/Al₂O₃ hybrid coatings structure features and properties resulting from combined treatment//Surf. And Coat. Tech. – 2006. –Vol. 201. – P. 2621-2632.
6. Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Даниленок М.М., Береснев В.М., Кирик Г.В., Жуковский П.В., Тулеушев Ю.Ж. Исследования структуры и физико-химические свойства нанокompозитных комбинированных покрытий на основе Ti-Cr-N/Ni-Cr-B-Si-Fe//Известия высших учебных заведений. Физика. – 2010. – Вып. 12. – С. 61-69.
7. Азаренков Н.А., Береснев В.М., Погребняк А.Д. Структура и свойства защитных покрытий и модифицированных слоев. – Харьков: ХНУ, 2007. – 560 с
8. Погребняк А.Д., Шпак А.П., Азаренков Н.А., Береснев В.М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых наноструктурных покрытий //Успехи физических наук. – 2009. – № 179, П.1. – С. 35-64.

© Погребняк А.Д., Дробышевская А.А., Ильяшенко М.В., Кирик Г.В., Комаров Ф.Ф., Береснев В.М., Махмудов Н.А., Рuzимов Ш.М., Шипиленко А.П., Тулеушев Ю.Ж., 2010

ИССЛЕДОВАНИЕ ФАЗОВОГО СОСТАВА, СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ МНОГОСЛОЙНЫХ ВАКУУМНО-ДУГОВЫХ НАНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ПОКРЫТИЙ Ti-Mo-N

А.А. Андреев¹, О.В. Соболев², В.Ф. Горбань³, В.А. Столбовой¹, В.В. Мамон²

¹ННЦ “Харьковский физико-технический институт”

Украина

²Национальный технический университет “Харьковский политехнический институт”

Украина

³ Институт проблем материаловедения им. И.М. Францевича (Киев)

Украина

Поступила в редакцию 01.03.2010

Проведены исследования влияния толщины слоев и условий получения на фазовый состав, структуру и механические характеристики (твердость и модуль упругости) вакуумно-дуговых многослойных наноструктурных покрытий TiN-Mo₂N. Показано, что при малой толщине слоев (≈ 2 нм) возможен эпитаксиальный рост изоструктурных кубических модификаций нитрида титана и нитрида молибдена без образования двухфазного состояния. При большей толщине происходит формирование двухфазного материала, где в качестве второй фазы выступает изоструктурный к нитриду титана высокотемпературный нитрид молибдена γ -Mo₂N с кубической решеткой. Увеличение толщины слоев от 2 до 20 нм повышает термическую стабильность механических свойств таких покрытий к высокотемпературным (800 °С) отжигам. Для всего интервала толщин слоев 2 ÷ 20 нм высокотемпературные отжиги не приводят к изменению фазового состава покрытий, оставляя нитрид молибдена в метастабильном γ -Mo₂N состоянии с кубической решеткой. Причиной стимулирования при осаждении и стабилизации при отжиге γ -Mo₂N состояния является влияние второй составляющей многослойной системы – нитрида титана (TiN) который имеет высокую энергию связи между металлическими и азотными атомами и соответствующий γ -Mo₂N тип кристаллической решетки.

Ключевые слова: многослойные наноструктурные покрытия, вакуумно-дуговые покрытия, покрытия Ti-Mo-N, нитриды титана, нитриды молибдена.

Проведено дослідження впливу товщини шарів і умов одержання на фазовий склад, структуру і механічні характеристики (твердість і модуль пружності) вакуумно-дугових багат шарових наноструктурних покриттів Ti-Mo₂N. Показано, що при малій товщині шарів (≈ 2 нм) можливий епітаксіальний ріст ізоструктурних кубічних модифікацій нітриду титану й нітриду молибдену без утворення двофазного стану. При більшій товщині відбувається формування двофазного матеріалу, де як друга фаза виступає ізоструктурний до нітриду титану високотемпературний нітрид молибдену γ -Mo₂N з кубічними ґратками. Збільшення товщини шарів від 2 до 20 нм підвищує термічну стабільність механічних властивостей таких покриттів до високотемпературного (800 °С) відпалу. Для всього інтервалу товщини шарів 2 ÷ 20 нм високотемпературні відпали не призводять до зміни фазового складу покриттів, залишаючи нітрид молибдену в метастабільному γ -Mo₂N стані з кубічними решітками. Причиною стимулювання при осадженні і стабілізації при відпалі γ -Mo₂N стану є вплив другої складової багат шарової системи – нітрид титану (TiN) який має високу енергію зв'язку між металевими й азотними атомами і відповідний γ -Mo₂N тип кристалічних ґраток.

Ключові слова: багат шарові наноструктурні покриття, вакуумно-дугові покриття, покриття Ti-Mo-N, нітриди титану, нітриди молибдену.

Experiments have been made to investigate the influence of layer thickness and production conditions on the phase composition, structure and mechanical characteristics (hardness and modulus of elasticity) of vacuum-arc multilayer nanostructural coatings TiN-Mo₂N. It is shown that at a small layer thickness (≈ 2 nm) an epitaxial growth of isostructural cubic modifications of titanium nitride and molybdenum nitride is possible without two-phase state formation. At a greater thickness, a two-phase material is formed, where the second phase is presented by high-temperature cubic-lattice molybdenum nitride γ -Mo₂N, which is isostructural with respect to titanium nitride. A growth in layer thickness from 2 up to 20 nm increases the thermal stability of mechanical properties of these coatings at high-temperature

annealings (800 °C). For the whole $2 \div 20$ nm range of layer thicknesses, high-temperature annealings do not cause changes in the phase composition of coatings, leaving molybdenum nitride in the metastable γ -Mo₂N state with a cubic lattice. The reason for γ -Mo₂N state stimulation at deposition and γ -Mo₂N stabilization at annealing lies in the influence of the second constituent of the multilayer system, viz., titanium nitride (TiN), which has a high binding energy between metal and nitrogen atoms, and also, has the type of the crystal lattice corresponding to γ -Mo₂N.

Keywords: nanostructural coatings, vacuum-arc coatings, coatings Ti-Mo-N, molybdenum nitride, titanium nitride.

ВВЕДЕНИЕ

За последние годы проведено много работ по исследованию вакуумно-дуговых покрытий нитридов титана и молибдена. Обзор этих исследований приведен, в частности, в работе [1]. Твердость покрытий Mo-N составляет $32 \div 55$ ГПа и их нанесение на режущие инструменты увеличило стойкость последних в несколько раз [1, 2]. Рентгено-фазовый анализ покрытий показал, что нитрид молибдена состава Mo₂N содержит две структурные модификации. Согласно равновесной фазовой диаграмме это высокотемпературная γ -Mo₂N фаза с кубической решеткой и низкотемпературная фаза β -Mo₂N с тетрагональной решеткой [3]. Покрытия TiN, осажденные с применением импульсной имплантации в процессе осаждения также показывают твердость ≥ 40 ГПа и обеспечивают увеличение стойкости инструментов и оснастки до 10 раз [4]. Известно, что многослойные покрытия Ti-Mo-N, полученные одновременным испарением катодов титана и молибдена при непрерывном вращении подложки, при нанесении на режущий инструмент показали увеличение их стойкости в $2 \div 4$ раза большее, чем покрытия TiN [5], в особенности, при резании труднообрабатываемых материалов. Поэтому исследование таких многослойных покрытий представляет научный и практический интерес.

Целью данной работы является исследование свойств многослойных вакуумно-дуговых нанокристаллических покрытий Ti-Mo-N, полученных с постоянным и импульсным отрицательными потенциалами подложки в процессе осаждения в зависимости от толщины слоев.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТОВ

Многослойные двухфазные наноструктурные покрытия TiN-MoN осаждали в вакуумно-дуговой установке “Булат-6” [6]. В такой уста-

новке возможно осаждение TiN-покрытий как методом традиционного вакуумно-дугового осаждения, так и методом плазменной ионной имплантации и осаждения.

На рис. 1 показана схема установки для получения необходимых образцов. Вакуумная камера 1 снабжена системой автоматического поддержания давления азота 2 и двумя испарителями, один из которых 3 содержит в качестве испаряемого материала молибден марки МЧВП, а другой 4 – титан марки ВТ1-0. На поворотном устройстве камеры установлен подложкодержатель 5 в виде пластины из нержавеющей стали размером 300×300 мм, в центре которого размещены подложки 6. Подложки представляют собой диски диаметром 19 мм и толщиной 3 мм из нержавеющей стали X18Н9Т. Установка также снабжена источником постоянного напряжения 7, величину которого можно изменять в пределах $5 \div 1000$ В, а также генератором импульсного напряжения 8 с регулируемой амплитудой импульсов в пределах $0,5 \div 2$ кВ и частотой следования $0,5 \div 7$ кГц.

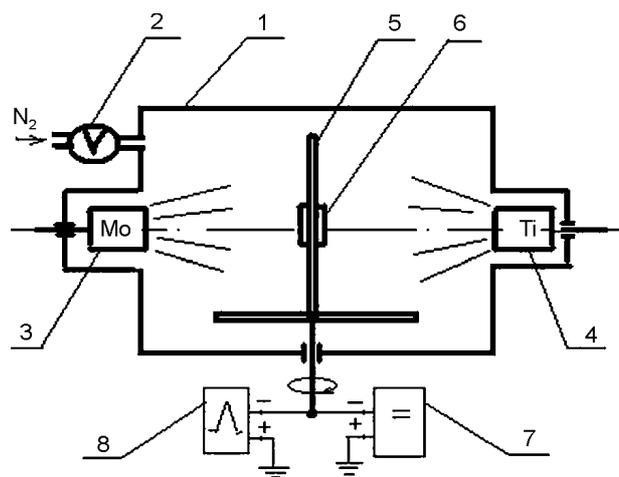


Рис. 1. Схема установки для нанесения многослойных покрытий. 1 – вакуумная камера; 2 – система автоматического поддержания давления азота; 3 – испаритель молибдена; 4 – испаритель титана; 5 – подложкодержатель; 6 – подложка; 7 – источник постоянного напряжения; 8 – генератор импульсного напряжения.

Процедура осаждения многослойных двухфазных покрытий включала следующие операции. Вакуумную камеру откачивали до давления $1,33 \cdot 10^{-3}$ Па. Затем на поворотное устройство с подложкодержателем подавали отрицательный потенциал 1 кВ, включали испаритель 3 и производили очистку поверхности первой из двух подложек бомбардировкой ионами молибдена в течение $3 \div 5$ мин. После этого подложкодержатель поворачивали на 180° и производили такую же очистку второй подложки. Далее, включали одновременно оба испарителя, подавали в камеру азот и осаждали первый слой, с одной стороны нитрид молибдена, а с противоположной – нитрид титана.

Процесс осаждения осуществлялся при следующих технологических условиях. После осаждения первого слоя (в данном случае 10 или 20 с) оба испарителя отключали, поворачивали подложкодержатель на 180° и снова одновременно включали оба испарителя. Таким образом, осаждение слоев в течение 10 и 20 с производили на неподвижную подложку. Осаждение слоя в течение 3 с производили на вращающуюся подложку (12 об/мин). Перед каждым испарителем подложка экспонировалась в течение 3 с, поворачиваясь при этом на 180° . При средней скорости осаждения около 1 нм/с этот режим соответствовал толщине одного слоя около 2 нм. Ток дуги в процессе осаждения составлял $85 \div 90$ А, давление азота в камере 0,665 Па, расстояние от испарителя до подложки – 250 мм, температура подложки была в интервале $250 \div 350$ °С. При времени осаждения 10 и 20 секунд одна пара из двух нанослоев TiN-MoN имела толщину около 20 или 40 нм, при этом толщина каждого из нанослоев составляла соответственно около 10 или 20 нм. В процессе осаждения покрытий на подложку подавали импульсы отрицательного потенциала длительностью 10 мкс с частотой следования 7 кГц и амплитудой 2 кВ, а также постоянный отрицательный потенциал $5 \div 400$ В.

Отжиг образцов с покрытиями производили в вакуумной печи при давлении остаточных газов 0,0013 Па и температуре 800 °С в течение 2 ч после достижения этой температуры.

Микрофрактографии покрытий, подвергнутых разрушению изгибом с высокой скоростью нагружения при комнатной температуре, исследовались на растровом электронном микроскопе (РЭМ) JEOL JSM-840. Для их получения покрытия осаждали на медной подложке толщиной 0,2 мм.

Автоматическое микроиндентирование проводили с помощью индентора “Микрон-Гамма” с пирамидой Берковича при нагрузке в пределах 20 г.

Рентгендифракционные исследования образцов осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3 в излучении Cu-K $_{\alpha}$ при регистрации рассеяния в дискретном режиме съемки с шагом сканирования, изменяющимся в интервале $\Delta(2\vartheta) = 0,01 \div 0,05^\circ$ в зависимости от полуширины и интенсивности дифракционных линий. Время экспозиции в точке составляло $20 \div 100$ с. Выделение дифракционных профилей в случае их наложения осуществлялось по программе разделения накладывающихся линий “New_profile” разработки ИТУ “ХПИ”. Объемная доля фаз в пленке рассчитывалась по стандартной методике, учитывающей интегральную интенсивность и отражательную способность нескольких линий каждой из фаз. Анализ фазового состава проводился с использованием картотеки ASTM.

Степень совершенства текстуры ($\Delta\psi$) определялась по ширине на полувысоте дифракционной линии снятой при ψ – сканировании. Макронапряженное состояние в ионно-плазменных конденсатах изучалось по смещению дифракционных пиков при перпендикулярной съемке до и после 2 часового отжига при температуре 800 °С.

Концентрацию элементов определяли по вторичным (флуоресцентным) спектрам испускания (рентгенофлуоресцентный анализ – РФА). РФА-исследования проводились на спектрометре СПРУТ (Украина, Держстандарт України № У703-96). В качестве первичного возбуждающего излучения использовалось излучение рентгеновской трубки прострельного типа с Ag анодом при возбуждающем напряжении 42 кВ.

Таблица 1

Параметры получения покрытий, их механические характеристики, толщина, фазовый состав и структурное состояние. $P_N = 0,665$ Па, $U_{\text{ин}} = 2000$ В, $f = 7$ кГц

образец	$U_{\text{ин}}, \text{В}$	Время, с	$H, \text{ГПа}$		$E, \text{ГПа}$		Соотношение TiN/Mo ₂ N, об.%	Текстура	$\sigma_{\text{TiN}} (\sigma_{\text{Mo}_2\text{N}}), \text{ГПа}$	$a_0, \text{нм}$	Толщина покрытия, мкм
			исх.	отжиг	исх.	отжиг					
1	-230	2	47	38	470	370	90/10	(111)	-3,9	0,42618	6,7
2	-230	10	26	24	370	355	60/40	(111)	-6,9	0,42378	7,2
3	-230	20	39	31	440	380	80/20	(111)	-2,63	0,42517	7,0
4	-40	2	31	24	380	370	TiN-100	(200)	-1,5	0,4248	8,0
5	-40	10	42	30	430	430	60/40	(200)	-5,7 (-3,9)	0,4242 $\gamma\text{-Mo}_2\text{N}$ - 0,4169	6,7
6	-40	20	40	37	480	480	80/20	(200)	-13	0,4251	8,6

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Средняя толщина покрытий, определенная по растровым микроскопическим изображениям изломов покрытий составляла 6 – 8 мкм (табл. 1).

Соотношение по массе попадающих в покрытие Ti и Mo атомов $49 \div 44$ мас.% Ti/51 \div 56 мас.% Mo.

Это соответствует атомному соотношению Ti/Mo для образцов с малой и средней толщиной слоев 2 – 10 нм Ti/Mo \approx 60/40, а для большего времени нанесения слоя 20 с (толщина слоев \approx 20 нм) это соотношение смещается к Ti/Mo \approx 70/30.

Таким образом, в предположении равного времени испарения титана и молибдена в покрытие титана больше, чем молибдена.

При этом можно отметить, что при отжиге в вакууме (2 часа, 800 °С) изменений в фазовом составе не отмечено.

Структурное состояние и механические свойства полученных покрытий удобно рассмотреть сгруппировав их в зависимости от толщины слоев в три различные серии.

1-я серия: толщина слоя TiN около 2 нм. В этом случае при потенциале подложки – 40 В вследствие предполагаемого эпитаксиального роста слоев рентгенофазовый анализ показывает содержание только одной фазы с кубической ГЦК решеткой (структурный тип NaCl) (рис. 2), что характерно при низкой температуре для TiN. При этом чередование металлических Ti и Mo испарителей при распылении в азотной среде должно приводить к TiN и MoN послойному формированию соотношением толщин близким к атомному со-

отношению металлических атомов, которое по данным элементного анализа соответствует соотношению Ti/Mo равному 60/40. Отсутствие выявляемости при этом межфазной границы свидетельствует об эпитаксиальном росте тонких слоев в этом случае, период решетки которых определяется более сильными связями в слое нитрида титана. Период Mo₂N

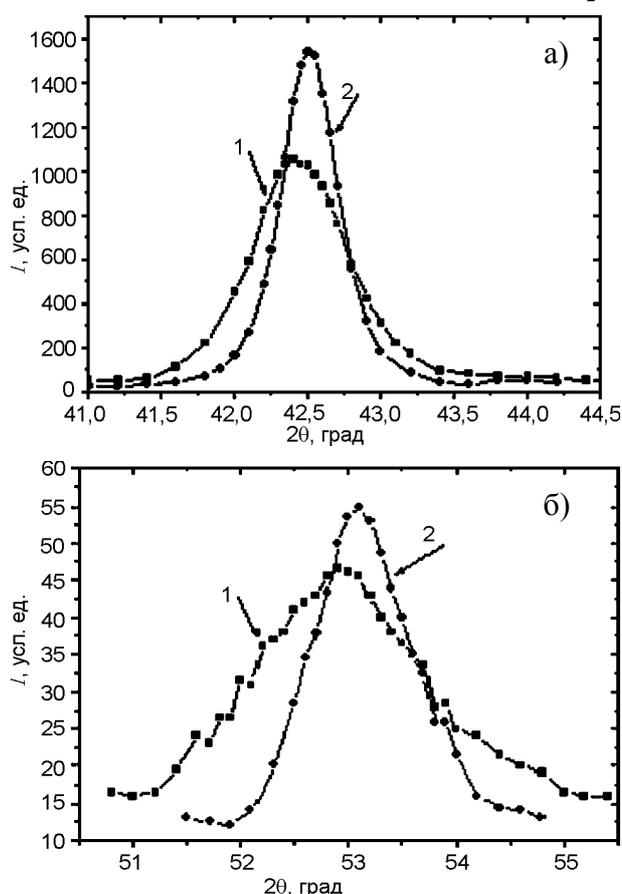


Рис. 2. Сравнительные спектры дифракционных пиков для двух порядков отражения от плоскости текстуры: (200) – а) и (400) – б) до (1) и после (2) отжига. (Образец 4).

кубической решетки составляет 0,419 нм т.е. меньший, чем TiN, что способствует при эпитаксиальном росте релаксации напряжений сжатия в TiN слоях и сопровождается уменьшением периода в ненапряженном сечении до 0,4248 нм (образец 4).

При потенциале подложки –230 В рентгенофазовый анализ показывает образование двухфазного материала с однокристаллической решеткой (ГЦК типа NaCl) TiN и высокотемпературной γ -Mo₂N фаз с соотношением фаз TiN/Mo₂N равным 90/10. Причиной появления двухфазного состояния в этом случае является интенсивная ионная бомбардировка, которая способствует измельчению зерен и начинают образовываться межфазные границы. При этом образование в качестве отдельных слоев Mo₂N с кубической решеткой, и соответственно образование межфазной границы приводит к росту напряжений в TiN фазе и увеличению периода в ненапряженном сечении (образец 1).

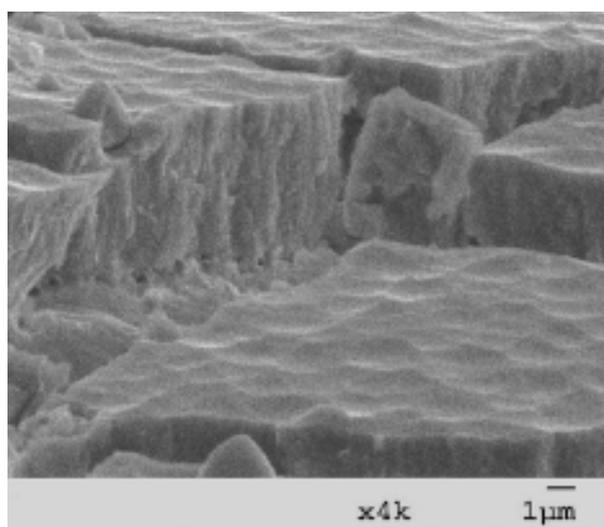
При этом с увеличением потенциала подложки происходит изменение текстуры формируемого покрытия от текстуры с осью [100] к [111], что сопровождается повышением твердости.

Исходя из изоструктурности кубических составляющих фаз при их полной эпитаксии, когда нет ярко выраженной межфазной границы, а соответственно на дифракционных спектрах проявляется спектр характерный для однофазного состояния (см. рис. 2), материал упрочняется относительно несильно, что проявляется в невысокой твердости таких покрытий и их падению при отжиге (образец 4).

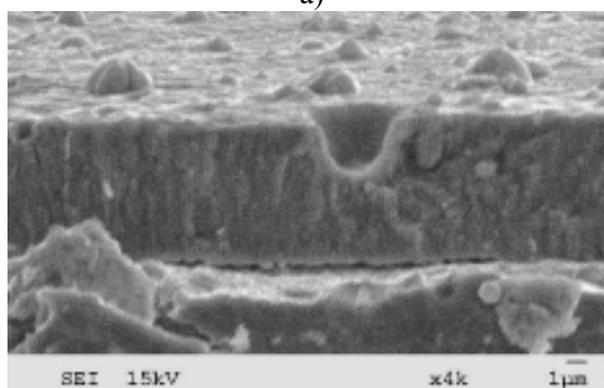
При появлении второй фазы в этом случае (образец 1) твердость материала увеличивается, как увеличивается и его термостабильность (см. табл. 1).

При этом, как показано на растровых микроскопических снимках (рис. 3) ячейки на поверхности покрытий выражены более рельефно при потенциале – 230 В, что можно объяснить процессами их распыления ионами молибдена и титана во время осаждения [7].

В обоих случаях структура покрытий является столбчатой.



а)



б)

Рис. 3. Микрофрактограммы изломов многослойного покрытия TiN-Mo₂N, осажденного на медную подложку, при потенциалах подложки –230 В (образец 1) – а) и –40 В (образец 4) – б).

2-я серия: толщина слоя около 10 нм.

Для второй серии образцов с большей толщиной составляющих слоев характерно уже в процессе осаждения формирование двухфазного структурного состояния со средним содержанием TiN и γ -Mo₂N кубических фаз как 60 об.% – 40 об.%, что близко к результатам данных рентгенфлуоресцентного элементного анализа атомных % составляющих металлических атомов.

Появление значительного удельного объема межфазных границ из-за высокого содержания второй γ -Mo₂N-фазы (рис. 4) сопровождается развитием высоких сжимающих напряжений в нитриде титана и достижением достаточно высокой твердости 42 ÷ 44 ГПа при относительно высоком модуле упругости 430 ÷ 450 ГПа (табл. 1). Исключение составляет образец, полученный при потенциале подложки –230 В, твердость которого отно-

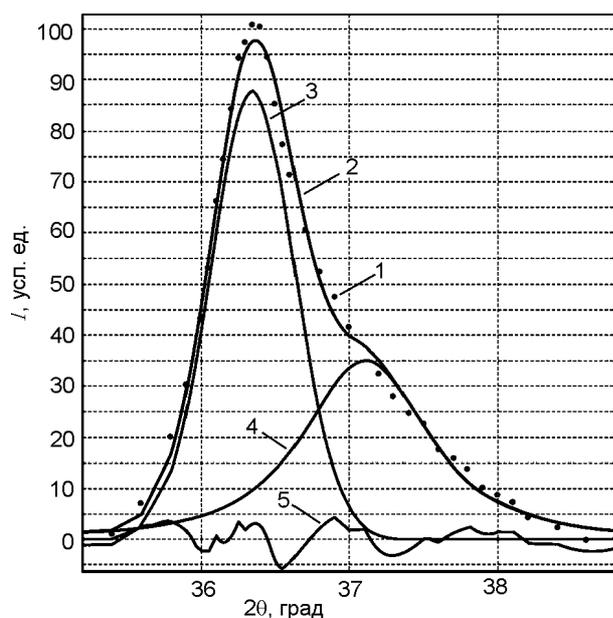
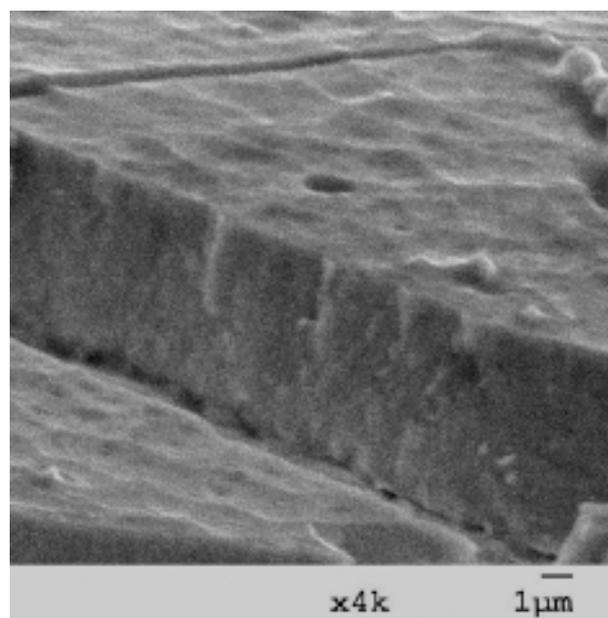


Рис. 4. Разделение дифракционных спектров на составляющие пики от двух фаз (111) TiN и (111) γ -Mo₂N (образец 2): 1 – точки исходного массива данных; 2 – аппроксимирующая кривая; 3 – выделенный пик (111) TiN; 4 – выделенный пик (111) γ -Mo₂N; 5 – кривая невязки [8].

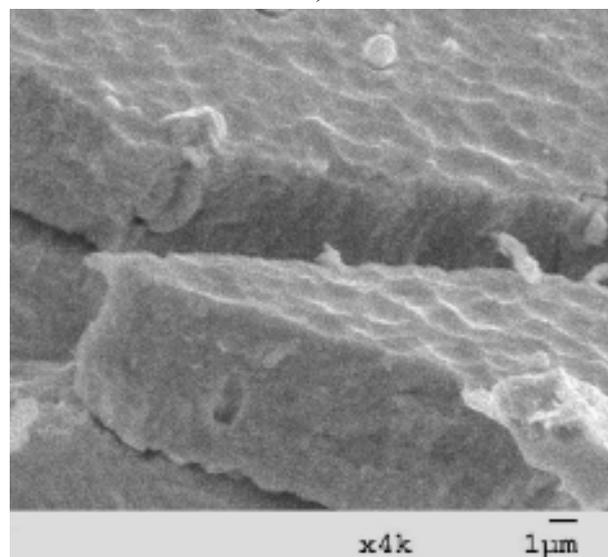
сительно низка. Наиболее вероятной причиной такой относительно невысокой твердости, по-видимому, может быть недостаток азотных атомов в покрытии по сравнению со стехиометрическим составом, о чем можно судить по уменьшению периода решетки нитрида титана, который составляет 0,42378 нм (табличное значение для стехиометрического состава 0,42417 нм).

Обращает на себя внимание то, что в слоях нитрида молибдена присутствует только фаза γ -Mo₂N и отсутствует фаза β -Mo₂N, хотя обе эти фазы присутствуют в вакуумно-дуговых монослойных покрытиях [3]. Это можно объяснить двухстадийностью формирования фазового состава многослойной TiN/Mo₂N системы, когда в начальный момент роста Mo₂N слоя определяющим зарождение является атомная последовательность базисной TiN решетки. Таким образом, происходит стабилизация кубической модификации γ -Mo₂N при росте слоя нитрида молибдена, которая при достижении относительно большой толщины вследствие действия структурных макродеформаций, сопровождается сбросом макродеформации и образованием межфазной границы.

Также необходимо отметить, что для этой серии характерна более однородная морфология поверхности покрытия, однако при потенциале подложки –230 В ячейки более крупные, чем при –40 В (рис. 5). При этом образуемые сколы имеют достаточно правильную форму, характерную для разрушения материала, находящегося под действием напряжений сжатия.



а)



б)

Рис. 5. Микрофрактограммы изломов многослойного покрытия TiN-Mo₂N, осажденного на медную подложку, при потенциалах подложки –230 В (образец 2) – а) и –40 В (образец 5) – б).

3-я серия: толщина слоя TiN 20 нм. Образцы с наиболее толстыми чередующимися TiN и Mo₂N слоями, полученные по режимам

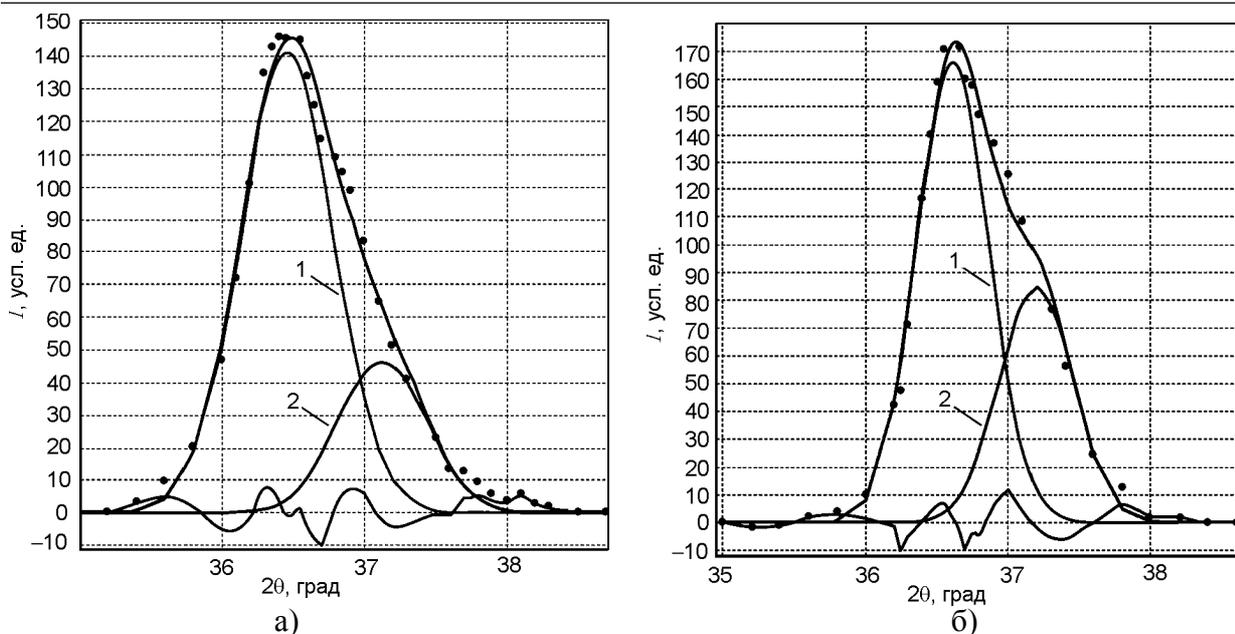


Рис. 6. Разделение дифракционных спектров на составляющие пики от двух фаз (111) TiN и (111) γ -Mo₂N (образец 3) до отжига – а) и после отжига – б). 1 – выделенный пик (111) TiN; 2 – выделенный пик (111) γ -Mo₂N. Остальные кривые подобно рис. 4.

3-й серии, также являются двухфазными (рис. 6), однако объемное содержание фазы нитрида молибдена до отжига (20%, табл. 1, рис. 6а) несколько ниже в сравнении с данными, ожидаемыми по результатам элементного рентгенфлуоресцентного анализа (30%). В тоже время после отжига объемное содержание фаз достаточно точно соответствует ожидаемому по данным элементного анализа 70%TiN – 30%Mo₂N.

Такой факт можно объяснить появлением для покрытий 3-й серии более размытой межфазной границей, которая усиливает вклад в дифракционный эффект фазы с большим объемным содержанием, в данном случае фазы нитрида титана. Из-за размытой границы в этом случае соответствие фазового состава элементному, проявляется после отжига, когда в значительной степени уменьшается удельный вклад границ, в результате перехода материала приграничной области из аморфноподобного в кристаллическое состояние.

Следует также отметить, что для этой серии образцов характерна меньшая зависимость твердости от величины $U_{\text{ин}}$. При изменении $U_{\text{ин}}$ от –40 до –230 В твердость изменяется всего от 40 до 39 ГПа и, таким образом, в обоих случаях такие образцы можно считать сверхтвердыми.

ВЫВОДЫ

При малой толщине слоев ≈ 2 нм возможен эпитаксиальный рост изоструктурных кубических модификаций нитрида титана и нитрида молибдена без образования двухфазного состояния.

Увеличение толщины слоев многослойной системы от 3 нм до 20 нм приводит к повышению термической стабильности механических свойств таких покрытий, что проявляется в меньшем понижении твердости покрытий, подвергнутых высокотемпературному отжигу.

При большей толщине слоев $10 \div 20$ нм происходит формирование двухфазного материала, где в качестве второй фазы выступает изоструктурный к нитриду титана высокотемпературный нитрид молибдена γ -Mo₂N с кубической решеткой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Андреев А.А., Саблев Л.П., Шулаев В.М., Григорьев С.Н. Вакуумно-дуговые устройства и покрытия. – Харьков: ННЦ “ХФТИ”, 2005. – 240 с.
2. Kazmanli M.K., Urgen M., Cakir A.F. Effect of nitrogen pressure, bias voltage and substrate temperature on the phase structure of Mo-N coatings produced by cathodic arc PVD//Surface and Coatings Technology. – 2003. – Vol. 167. – P 77–82.

3. Шулаев В.М., Соболев О.В., Андреев А.А., Неключев И.М., Столбовой В.А. Фазовый состав нанокристаллических покрытий Mo_2N , полученных вакуумно-дуговым осаждением молибдена в среде азота//ВАНТ, сер. Вакуум, чистые материалы и сверхпроводники. – 2009. – № 6. – С. 262–267.
4. Андреев А.А., Шулаев В.М., Горбань В.Ф., Столбовой В.А. Осаждение сверхтвердых вакуумно-дуговых TiN покрытий//Физическая инженерия поверхности. – 2006. – Т. 4, № 3-4. – С. 201–206.
5. Падалка В.Г., Гутник Г.Н., Андреев А.А. и др. Опыт эксплуатации и повышение эффективности использования установок “Булат”. Препр. НАН Украины, Нац. научн. центр “Харьк. физ.-тех. ин-т”, 1986-1. – М.: ЦНИИ-атоминформ, 1986. – 56 с.
6. Шулаев В.М., Андреев А.А., Руденко В.П. Модернизация серийной установки “Булат-6” для синтеза вакуумно-дуговых покрытий методом плазменной ионной имплантации и осаждения, а также ионного безводородного азотирования//Сб. докл. Межд. конф. “Нанотехнологии”. Харьков: ННЦ “ХФТИ”. – 2008. – Т. 1. – С. 5-14.
7. Шулаев В.М., Андреев А.А. О возможном механизме возникновения ячеистого микрорельефа на поверхности наноструктурных вакуумно-дуговых покрытий (Харьков)//Сб. научн. трудов Межд. конф. ФММН-2009. – 2009. – С. 587-589.
8. Решетняк М.В., Соболев О.В. Расширение возможностей анализа структуры и субструктурных характеристик нанокристаллических конденсированных и массивных материалов квазибинарной системы $\text{W}_2\text{B}_5\text{-TiB}_2$ при использовании программы обработки рентгенодифракционных данных “New_profile”//Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т. 6, № 3-4. – С. 180-188.

© Андреев А.А., Соболев О.В., Горбань В.Ф., Столбовой В.А., Мамон В.В., 2010

НАНОДИСПЕРСНЫЕ ПЛЕНКИ, ОСАЖДЕННЫЕ ИМПУЛЬСНЫМ ЛАЗЕРНЫМ РАСПЫЛЕНИЕМ КОМБИНИРОВАННЫХ МИШЕНЕЙ Ni-Au

А.Г. Багмут, И.А. Багмут, В.А. Жучков, Г.П. Николайчук, А.Н. Красников

Национальный технический университет "ХПИ" МОН Украины (Харьков)

Украина

Поступила в редакцию 03.03.2010

Представлены результаты электронно-микроскопических и электронографических исследований пленок Ni, Au и сплава Ni-Au, полученных импульсным лазерным распылением одноэлементных и двухэлементных металлических мишеней. В результате распыления одноэлементной мишени Ni и комбинированной мишени 0,75Ni-0,25Au на подложках формируются пленки с метастабильной ГПУ структурой. Распыление комбинированной мишени 0,5Ni-0,5Au, также как и мишени из чистого золота, приводит к формированию пленок со стабильной ГЦК структурой.

Ключевые слова: электронная микроскопия, пленки сплава Ni-Au, импульсное лазерное распыление, двухэлементная мишень, метастабильная структура, электронография, фазовое превращение, отжиг, подложка, размер зерен, распределение.

Наведені результати електронно-мікроскопічних та електронографічних досліджень плівок Ni, Au та сплавів Ni-Au, одержаних імпульсним лазерним розпилюванням одноелементних і двоелементних металевих мішеней. В результаті розпилювання одноелементної мішени Ni та комбінованої мішени 0,75Ni-0,25Au на підкладках формуються плівки з метастабільною ГЩП структурою. Розпилювання комбінованої мішени 0,5Ni-0,5Au, також як і мішені з чистого золота, призводить до формування плівок зі стабільною ГЦК структурою.

Ключові слова: електронна мікроскопія, плівки сплаву Ni-Au, імпульсне лазерне розпилювання, двоелементні мішені, метастабільна структура, електронографія, фазове перетворення, відпал, підкладинка, розмір зерен, розподіл.

The results of electron microscopic and electron diffraction investigation of Ni, Au and Ni-Au alloy films, which was prepared by pulse laser sputtering of the single-element and of the two-element metal targets, are presented. As a result of sputtering of single-element target of Ni and of the combined target of 0.75Ni-0.25Au on the substrates was formed films with metastable HCP structure. Sputtering of the combined targets of 0.5Ni-0.5Au, as well as a sputtering of targets of pure gold, results in formation of films with stable FCC structure.

Keywords: electron microscopy, films of Ni-Au alloy, pulse laser sputtering, two-element target, metastable structure, electron-diffraction, phase transition, annealing, substrate, grain size, distribution.

ВВЕДЕНИЕ

В [1, 2] методами просвечивающей электронной микроскопии и электронографии исследованы закономерности фазообразования и структурные превращения в пленках, осажденных импульсным лазерным распылением Ni в вакууме, а также в атмосфере кислорода. Установлено, что в зависимости от давления кислорода в испарительной камере P(O₂) и от температуры подложки T_с в пленках формируются следующие структурные и фазовые состояния. Аморфные пленки Ni (фаза ам-Ni), пленки Ni с метастабильной гексагональной плотно упакованной (ГПУ) решеткой (фаза α-Ni), пленки Ni со стабильной гранцентрированной кубической (ГЦК) решеткой (фаза β-Ni), а также пленки оксида NiO

со структурой ГЦК. Согласно [3] фазовые переходы ам-Ni→β-Ni, а также α-Ni→β-Ni при отжиге пленок сопровождаются относительным увеличением плотности вещества на 7,5% и 18,5% соответственно. Также были определены ориентационные соотношения между фазами α-Ni и β-Ni и показано, что в результате полиморфного превращения происходит изменение магнитных характеристик. Пленки приобретают магнитный момент, а при перемагничивании имеет место гистерезис.

В [4] показано, что метод импульсного лазерного осаждения (ИЛО) позволяет получать не только пленки Ni с метастабильной ГПУ решеткой, но и пленки сплава Ni-Pd также с метастабильной кристаллической ре-

шеткой ГПУ. В этом случае авторы использовали попеременное распыление Ni и Pd составляющих комбинированной мишени. В результате отжига пленки Ni-Pd сплава, также как и пленки α -Ni, приобретали равновесную структуру ГЦК. Было установлено положительное отклонение от закона Вегарда зависимости постоянной решетки твердого раствора a_0 от концентрации Pd, свойственное Ni-Pd сплавам в массивном состоянии.

При лазерном испарении Au на подложках KCl и NaCl в вакууме формируются ориентированные пленки со структурой ГЦК [5]. В массивном состоянии Ni и Au имеют кристаллическую структуру ГЦК с параметрами 0,3524 нм 0,4079 нм соответственно. Сплавы Ni-Au, также как и Ni-Pd, кристаллизуются с образованием непрерывного ряда твердых растворов, которые в массивном состоянии имеют структуру ГЦК [6]. Возможность существования тонкопленочного состояния сплава Ni-Au со структурой ГПУ, как в случае Ni и сплава Ni-Pd, в настоящее время не выяснена. Поэтому цель данной работы состояла в получении и исследовании структуры пленок сплавов, осажденных методом импульсного лазерного распыления комбинированных мишеней Ni-Au.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Пленки осаждали в вакууме на подложках KCl в ориентации $\langle 001 \rangle$, размещенных на пути распространения пароплазменного потока. Поток формировали распылением мишени импульсами излучения оптического квантового генератора ЛТИ ПЧ-5, работавшего в режиме модулированной добротности. Длина волны и частота следования импульсов лазерного излучения составляли 1,06 мкм и 25 Гц соответственно. Подробности метода изложены в [7]. В процессе осаждения давление газов остаточной атмосферы испарительной камеры и температура подложки T_s составляли 10^{-5} мм рт.ст. и 440 – 650 К соответственно.

В качестве мишеней, подлежащих распылению лазерным излучением, использовали вращающиеся диски (рис. 1), составленные из секторов высокочистых металлов Ni и Au. Частота вращения мишени составляла 55 – 85 оборотов в секунду. Такая методика позво-

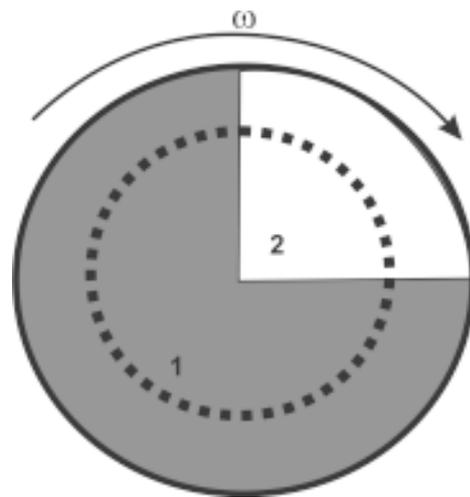


Рис. 1. Схема составной мишени 0,75Ni-0,25Au ($C_M = 0,25$), предназначенной для лазерного распыления. 1 – сектор Ni. 2 – сектор Au. Пунктирная окружность – след воздействия лазерного луча на поверхность мишени. Направление вращения мишени указано стрелкой ω .

ляло попеременно осаждать на подложке лазерную эрозионную плазму никеля и золота. Отношение C_M площади сканирования лазерного луча по поверхности золота S_{Au} к общей площади поверхности сканирования диска S_0 ($C_M = S_{Au}/S_0$) составляло 0; 0,25; 0,5; 0,75 и 1. Это позволяло получать как одноэлементные пленки Ni ($C_M = 0$) или Au ($C_M = 1$), так и Ni-Au сплавы.

Пленки толщиной 28 – 30 нм отделяли от подложки в дистиллированной воде и переносили на предметные сетки для электронно-микроскопических исследований. Структурные исследования проводили методами электронографии и просвечивающей электронной микроскопии с использованием электронных микроскопов ПЭМ-100-01 и ЭМ-100Л. Полученные микрофотографии использовали для определения статистических характеристик зернистости пленок.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

На рис. 2а приведено электронно-микроскопическое изображение пленки, осажденной лазерным испарением Ni ($C_M = 0$) при температуре подложки $T_s = 440$ К. Пленка поликристаллическая, средний размер зерен \bar{D} составляет 16,6 нм. Снизу приведена экспериментальная электронограмма пленки, совмещенная с теоретической электронограммой для поликристалла со структурой

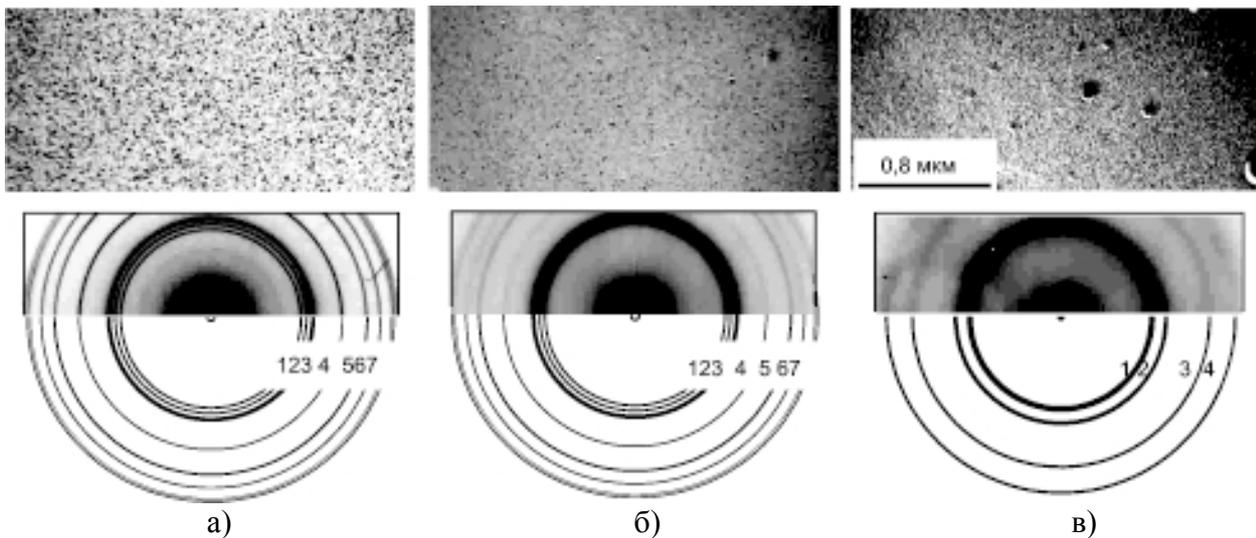


Рис. 2. Электронно-микроскопические изображения, электронограммы и схемы электронограмм пленок, осажденных при $T_s = 440$ К импульсным лазерным испарением составных мишеней. а) – распыление мишени Ni ($C_M = 0$); б) – распыление составной мишени 0,75Ni-0,25Au ($C_M = 0,25$); в) – распыление составной мишени 0,5Ni-0,5Au ($C_M = 0,5$). Контраст на электронограммах инвертирован.

ГПУ. С учетом того, что для структуры ГПУ отношение параметров элементарной ячейки

кристаллической решетки $\gamma = \frac{c}{a} = \sqrt{8/3}$, радиусы окружностей теоретической электронограммы удовлетворяют соотношению:

$$R = G \sqrt{\frac{4}{3}(h^2 + hk + k^2) + \frac{3}{8}l^2}. \quad (1)$$

В выражении (1) G – масштабный множитель, а h, k и l есть индексы Миллера кристаллических плоскостей. Известно, что для ГПУ структуры отражения, для которых

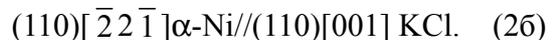
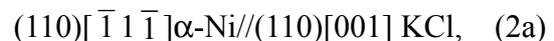
$\frac{4h + 2k + 3l}{3}$ есть число нечетное, являются

запрещенными. Поэтому окружности, диаметры которых удовлетворяют такому соотношению, на теоретической электронограмме не приведены.

Если экспериментальная электронограмма соответствует дифракции электронов на пленке со структурой ГПУ, то меняя масштабный множитель G можно добиться полного совпадения колец экспериментальной электронограммы с окружностями теоретической при их совмещении. Поскольку для экспериментальной электронограммы на рис. 2а это имеет место, то отражениям под номерами 1, 2, 3 и т. д. приписаны индексы h, k, l решетки ГПУ. Результат расшифровки этой

электронограммы сведен в табл. 1. По данным табл. 1 следует, что при лазерном испарении Ni на подложке KCl при $T_s = 440$ К формируется метастабильная фаза α -Ni с параметрами $a = 0,265 \pm 0,001$ нм, $c = 0,432 \pm 0,001$ нм и $\gamma = 1,63 \pm 0,01$. Эти значения близки к данным [8] рентгеновского дифракционного анализа наночастиц Ni со структурой ГПУ ($a = 0.2665$ нм, $c = 0.4300$ нм).

Повышение T_s до 650 К (рис. 3а) инициирует укрупнение зерна до значения $=30,3$ нм, а также развитие преимущественной ориентировки пленки относительно подложки с соблюдением ориентационных соотношений, аналогичных наблюдаемым в [7]:



Согласно табл. 1, пленка сохраняет ГПУ решетку с параметрами, близкими к вышеприведенным: $a = 0,264 \pm 0,001$ нм, $c = 0,4320$ и $\gamma = 1,64 \pm 0,01$.

При распылении составных мишеней из Ni и Au, для которых $C_M = 0,25$ (т.е. 0,75Ni-0,25Au), на подложках при $T_s = 440$ К образовывались поликристаллические пленки сплава никеля с золотом. Их кристаллическая решетка соответствовала структуре ГПУ. На рис. 2б приведены электронно-микроскопическое изображение, электронограмма и

Таблица 1

Результаты электронографического анализа пленок, осажденных методом импульсного лазерного распыления составных мишеней Ni и Au

Номер линии	Ni ($C_M = 0$)		0,75Ni-0,25Au ($C_M = 0,25$)				0,75Ni-0,25Au ($C_M = 0,25$)					
	$T_s = 440$ К		$T_s = 650$ К		$T_s = 440$ К		$T_s = 650$ К		$T_s = 440$ К		$T_s = 650$ К	
	Структура ГПУ $a = 0,265$ нм $c = 0,432$ нм $\gamma = 1,63$		Структура ГПУ $a = 0,264$ нм $c = 0,432$ нм $\gamma = 1,64$		Структура ГПУ $a = 0,266$ нм $c = 0,434$ нм $\gamma = 1,63$		Структура ГПУ $a = 0,269$ нм $c = 0,442$ нм $\gamma = 1,64$		Структура ГЦК $a_0 = 0,396$ нм		Структура ГЦК $a_0 = 0,395$ нм	
	d , нм	(hkl)	d , нм	(hkl)	d , нм	(hkl)						
1	0,230	010	0,229	(010)	0,230	010	0,233	(010)	0,227	111	0,227	(111)
2	0,216	002	0,216	(002)	0,217	002	0,221	(002)	0,201	200	0,200	(200)
3	0,202	011	0,201	(011)	0,204	011	0,206	(011)	0,140	220	0,139	(220)
4	0,157	012	0,156	(012)	0,159	012	0,160	(012)	0,119	311	–	–
5	0,133	110	0,132	(110)	0,133	110	0,134	(110)	–	–	–	–
6	0,122	103	0,121	(103)	0,123	103	0,124	(103)	–	–	–	–
7	0,114	200, 112	0,114	200, 112	0,113	200, 112	0,113	200, 112	–	–	–	–

Примечание: d – межплоскостное расстояние; a , c – параметры элементарной ячейки решетки ГПУ; a_0 – параметр элементарной ячейки решетки ГЦК.

теоретическая электронограмма пленки. Согласно рис. 2б пленка имеет поликристаллическую структуру с решеткой ГПУ. Средний размер зерен пленки $\bar{D} = 11,9$ нм. Сравнение данных второго и шестого столбцов табл. 1 свидетельствует о том, что введение золота в никелевую пленку приводит к незначительному увеличению параметров гексагональной решетки ($a = 0,266 \pm 0,001$ нм; $c = 0,434 \pm 0,001$ нм) с сохранением прежнего значения $\gamma = 1,63 \pm 0,01$.

Повышение T_s до 650 К (рис. 3б) также инициирует увеличение \bar{D} до 21,6 нм и развитие преимущественной ориентировки

пленки сплава относительно подложки КС1 с соблюдением ориентации, определяемой соотношениями (2а) и (2б). Сопоставление рис. 2б и рис. 3б наглядно иллюстрирует увеличение резкости линий на электронограмме с увеличением T_s .

Гистограммы, отражающие распределение данных измерений D в пленках, осажденных лазерным распылением составной мишени 0,75Ni-0,25Au при $T_s = 440$ К и $T_s = 650$ К приведены на рис. 4а и 4б соответственно. По оси ординат отложена величина f , соответствующая плотности относи-

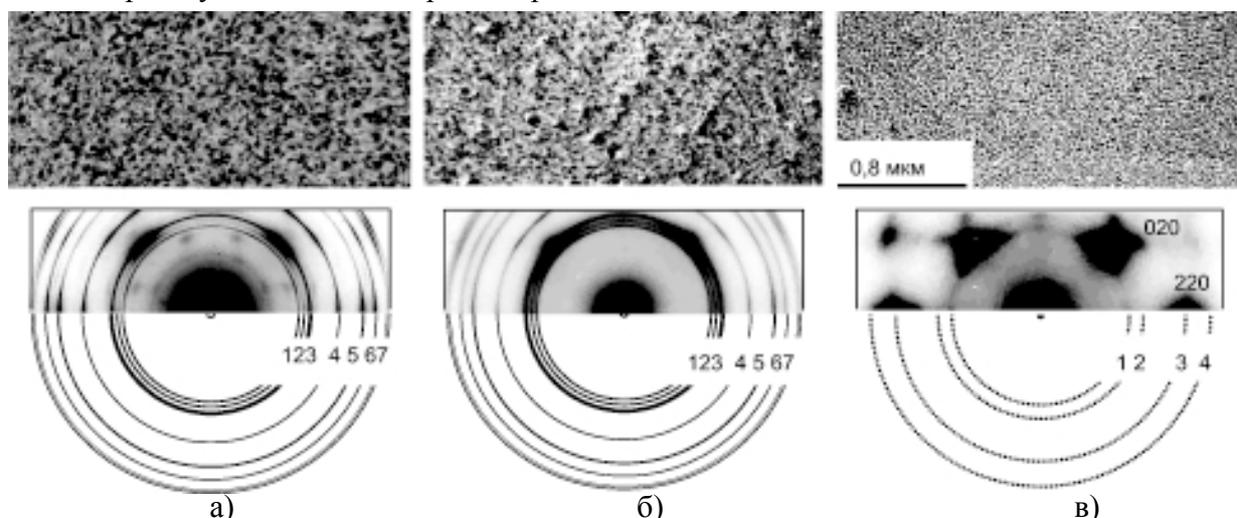


Рис. 3. Электроно-микроскопические изображения, электронограммы и схемы электронограмм пленок, осажденных при $T_s = 650$ К импульсным лазерным испарением составных мишеней. а) – распыление мишени Ni ($C_M = 0$); б) – распыление составной мишени 0,75Ni-0,25Au ($C_M = 0,25$); в) – распыление составной мишени 0,5Ni-0,5Au ($C_M = 0,5$).

тельной частоты значений D , определяемая как:

$$f = \frac{n_i}{N\Delta D}. \quad (3)$$

В выражении (3) n_i есть частота значений D , попавших в i -й интервал, ΔD – ширина интервала, N – полное число измерений. Для сравнения на рис. 4а и 4б нанесена пунктирная кривая, соответствующая функции плотности вероятности нормального распределения f_n :

$$f_n = \frac{1}{\sigma\sqrt{2\pi}} \exp\left(\frac{-(D-\bar{D})^2}{2\sigma^2}\right), \quad (4)$$

где σ есть стандартное отклонение D (определенное по рис. 2б $\sigma = 3,2$ нм, а по рис. 3б –

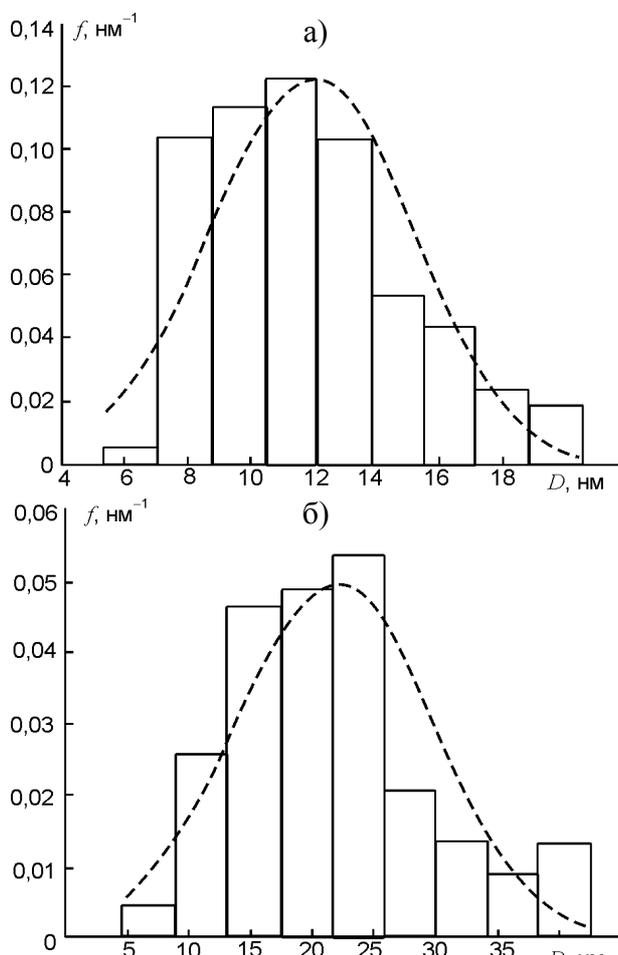


Рис. 4. Гистограммы распределения данных измерений размеров зерен в пленках, осажденных лазерным распылением составной мишени 0,75Ni-0,25Au. а) – температура подложки $T_s = 440$ К; б) – $T_s = 650$ К. D – размер зерен. f – плотность относительной частоты. Пунктирная кривая соответствует функции плотности вероятности нормального распределения размеров зерен D .

$\sigma = 8,0$ нм). Сопоставление расположения столбцов диаграммы с ходом кривой f_n свидетельствует о близости распределения размеров зерен в пленках к нормальному закону.

С увеличением C_M кристаллическая структура пленки переходит от ГПУ к ГЦК. На рис. 2в приведено электронно-микроскопическое изображение пленки, осажденной лазерным распылением составной мишени 0,5Ni-0,5Au ($C_M = 0,5$) при $T_s = 440$ К. Пленка поликристаллическая, средний размер зерен \bar{D} составляет 6,3 нм. Снизу приведена экспериментальная электронограмма пленки, совмещенная с теоретической электронограммой для поликристалла со структурой ГЦК. Радиусы окружностей теоретической электронограммы удовлетворяют соотношению:

$$R = G\sqrt{(h^2 + k^2 + l^2)}. \quad (5)$$

Окружности теоретической электронограммы на рис. 2в и рис. 3в построены с учетом того факта, что для ГПУ структуры разрешенными являются отражения с одинаковой четностью. Поскольку на рис. 2в кольца экспериментальной электронограммы совпадают с окружностями теоретической электронограммы для структуры ГЦК, то отражениям 1, 2, 3 и т. д. приписаны индексы h, k, l решетки ГЦК. Результат расшифровки этой электронограммы сведен в табл. 1. По данным таблицы следует, что при лазерном испарении составной мишени 0,5Ni-0,5Au ($C_M = 0,5$) на подложке KCl при $T_s = 440$ К формируется пленка сплава Ni-Au со структурой ГЦК. Параметр кубической решетки сплава $a_0 = 0,396 \pm 0,001$ нм.

Повышение T_s до 650 К (рис. 3в) инициирует укрупнение зерен пленки до значения 22,3 нм. На подложке формируется эпитаксиальная пленка в параллельной относительно подложки KCl ориентации:



Согласно табл. 1 параметр кубической решетки сплава $a_0 = 0,395 \pm 0,001$ нм.

Рис. 5 позволяет провести сопоставление измеренных для пленок значений a_0 с литературными данными [6]. Символы \bullet соответствуют значениям a_0 для системы Ni-Au в

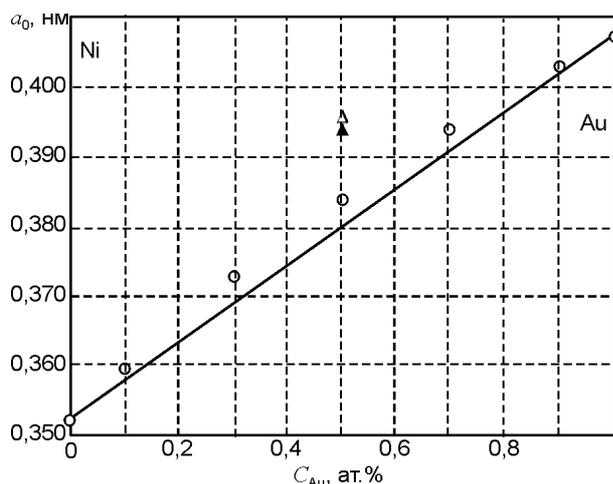


Рис. 5. Зависимость константы решетки a_0 твердого раствора Ni-Au от концентрации золота C_{Au} . о – данные для системы Ni-Au в массивном состоянии согласно [6]. Прямая линия – построение согласно соотношению (5). Δ – данные электронографических измерений для пленки, осажденной лазерным испарением составной мишени 0,5Ni-0,5Au ($C_M = 0,5$) при температуре подложки $T_s = 440$ К. \blacktriangle – тоже в случае осаждения при $T_s = 650$ К.

массивном состоянии. Согласно правилу Вегарда [9] в простейшем случае a_0 линейно зависит от молярной концентрации одного из компонентов. Для сравнения на рис. 5 приведена прямая, построенная согласно соотношению:

$$a_0 = a_0(Ni) \cdot (1 - C_M) + a_0(Au) \cdot C_M \quad (7)$$

Сопоставление положения прямой линии и данных a_0 для системы Ni-Au в массивном состоянии указывает на то, что имеет место положительное отклонение от закона Вегарда зависимости a_0 от C_M . Прямая линия проходит ниже измеренных значений констант решеток a_0 . Данные настоящей работы для пленки, осажденной лазерным испарением составной мишени 0,5Ni-0,5Au ($C_M = 0,5$) при $T_s = 440$ К на рис. 5 обозначены символом Δ . Символ \blacktriangle на рис. 5 соответствует случаю осаждения при $T_s = 650$ К. Их положение на графике рис. 5 находится в удовлетворительном согласии с литературными данными.

ВЫВОДЫ

1. Формирование метастабильной кристаллической решетки ГПУ при импульсном лазерном осаждении возможно не только в пленках Ni, но и в пленках сплавов Ni-Au при использовании попеременного

распыления составляющих Ni и Au комбинированной мишени.

2. В результате распыления одноэлементной мишени Ni и комбинированной мишени 0,75Ni-0,25Au на подложках формируются пленки с метастабильной ГПУ структурой. На подложках при температуре $T_s = 440$ К формируются поликристаллические пленки. При $T_s = 650$ К формируются пленки с преимущественной ориентировкой, задаваемой соотношениями (2а) и (2б).
3. Распыление комбинированной мишени 0,5Ni-0,5Au, также как и мишени из чистого золота, приводит к формированию пленок со стабильной ГЦК структурой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bagmut A.G., Shipkova I.G., Zhuchkov V.A. Structure, phase states and change of magnetic properties at recrystallization of thin-film Ni laser condensates//Functional Materials. – 2009. – Vol.16, № 2. – P. 161-169.
2. Багмут А.Г., Шипкова И.Г., Жучков В.А. Структурные превращения и изменение магнитных свойств при отжиге тонкопленочных лазерных конденсатов Ni//Металлофизика и новейшие технологии. – 2009. – Т. 31, № 6. – С. 827-836.
3. Багмут А.Г., Жучков В.А., Шипкова И.Г., Олейник Е.Е. Объемные изменения и фазовые трансформации в тонкопленочных лазерных конденсатах никеля при отжиге//Поверхность. Рентгеновские, синхротронные и нейтронные исследования. – 2009. – № 10. – С. 54-58.
4. Багмут А.Г., Шипкова И.Г., Жучков В.А. Формирование пленок при импульсном лазерном распылении составных мишеней Ni-Pd//Письма в ЖТФ. – 2010. – Т. 36, № 8. – С. 52-59.
5. Bagmut A.G. Formation condition and crystallization features of amorphized laser condensates of gold//Functional Materials. – 1999. – Vol. 6, № 4. – P. 666-673.
6. Барабаш О.М., Коваль Ю.Н. Структура и свойства металлов и сплавов. Справочник. – К.: Наукова Думка, 1986. – 598 с.
7. Багмут А.Г., Косевич В.М., Шипкова И.Г., Жучков В.А., Олейник Е.Е. Ориентационные соотношения и ферромагнетизм при трансформации кристаллической решетки лазерных конденсатов Ni//Физическая инженерия поверхности. – 2009. – Т. 7, № 1-2. – С. 5-13.

8. Yoon Tae Jeon, Je Yong Moon, Gang Ho Lee, Jeunghye Park, Yongmin Chang. Comparison of the Magnetic Properties of Metastable Hexagonal Close-Packed Ni Nanoparticles with Those of Stable Face-Centred Cubic Ni Nanoparticles//J. Phys. Chem. B. – 2006. – Vol. 110, № 3. – P. 1187-1191.
9. Бокий Г.Б. Кристаллохимия. – М.: Издательство МГУ, 1960. – 357 с.

© Багмут А.Г., Багмут И.А., Жучков В.А., Николайчук Г.П., Красников А.Н., 2010

ІЄРАРХІЧНА ДУБЛЕТНО-МАТРИЧНА СТРУКТУРА С<FeS₂> ДЛЯ Li⁺-ТА Mg⁺⁺-ІНТЕРКАЛЯЦІЙНОГО СТРУМОУТВОРЕННЯ

С.А. Войтович, І.І. Григорчак, М.В. Матвійв¹

Національний університет "Львівська політехніка"

Україна

¹Львівський національний університет ім. Івана Франка

Україна

Надійшла до редакції 04.01.2010

Синтезовано дублетноматричні ієрархічні структури графіт-дисульфід заліза, проаналізовано залежність зміни вільної енергії Гіббса реакції інтервалювання літієм і магнієм від ступеня "гостьового" навантаження та з'ясовані особливості кінетики процесів інтеркаляційного струмоутворення в таких структурах

Ключові слова: сульфід заліза; інтеркалатні наноструктури; імпедансна спектроскопія, ієрархічні структури.

Синтезировано дублетноматричные иерархические структуры графит-дисульфид железа, проанализировано зависимость изменения свободной энергии Гиббса реакции интеркалирования литием и магнием от степени "гостевой" нагрузки и установлены особенности кинетики процессов интеркаляционного токообразования в таких структурах

Ключевые слова: сульфид железа; интеркаляционные наноструктуры; импедансная спектроскопия, иерархические структуры.

It is synthesized double matrix hierarchic structure graphite – iron sulfide. The dependence of Gibbs energy change of the intercalation reaction of lithium and magnesium with the guest load degree change was analyzed. The characters of the kinetic processes intercalation current in this structures were determined.

Keywords: iron sulfide, intercalation nanostructures, impedance spectroscopy, hierarchic structures.

ВСТУП

Сьогоднішній вражаючий прогрес в галузі електроніки та інформаційних технологій яскраво вирізняє ті проблеми, які стосуються забезпечення їх ефективного автономного енергоживлення. Використовувані для цієї мети відомі катодні матеріали в гальванічних елементах з літійовим анодом [1] та літій-іонних акумуляторах [2] не можуть у повній мірі задовольнити всезростаючі вимоги до питомих енергопотужнісних характеристик. Тому проблема розв'язання нових підходів для подолання цього недоліку сильно актуалізувалася сьогодні. Задачі вирішення цієї проблеми в певній мірі і присвячена дана робота.

КОНЦЕПТУАЛЬНІ ПОЛОЖЕННЯ ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Термодинамічний підхід до вирішення зазначеної проблеми заснований на мінімізації впливу ентропійної та ентальпійної складових зміни вільної енергії Гіббса $\Delta G(x)$ реакції інтеркаляції як функції концентрації впровад-

женого гостьового компоненту згідно до рівняння [3]:

$$\Delta G(x) = \mu_i(x) - \mu_0 = kT \ln \left| \frac{x}{(1-x)} \right| + N\omega x + [E_f(x) - E_f(0)] + L \frac{\partial C}{\partial x} + E_0, \quad (1)$$

де x – кількість впроваджених атомів "гостьового" компонента, що припадає на одну базову структурну одиницю матеріалу- "господаря", $\mu_i(x)$ – хімічний потенціал впровадженого "гостьового" компонента в матриці- "господарі", μ_0 – його хімічний потенціал в металевому аноді, k – стала Больцмана; N – число найближчих сусідніх місць; ω – енергія взаємодії впроваджених "гостьових" компонентів; E_f – положення рівня Фермі; C – відстань між шарами; L – коефіцієнт, що визначається потенціальною функцією Леннарда-Джонса, E_0 – енергія взаємодії "гість-господар". Зменшення падіння $\Delta G(x)$ з ростом x можна доби-

тися спрямованим керуванням впливом II і III членів рівняння (1) за рахунок відповідної зміни електронної будови системи “господар-гість”. В першому випадку збільшення розрядної ємності (ступеня максимального “гостьового” навантаження) можна досягнути, реалізувавши ситуацію, при якій кулонівське відштовхування змінилося б на притягання між гостьовими компонентами. У другому випадку (III член) контрольована зміна як власного, так і домішкового енергетичного спектру дасть змогу “конструювати” вигляд розрядної кривої за допомогою зміни положення рівня Фермі.

Як один з можливих ефективних методів досягнення цієї мети є поміщення системи “господар-гість” у кристалічне поле “субгосподаря” і формування таким чином фракталізованого інтеркалатного комплексу з дублетно-матричною ізоляцією “субгосподар <господар-гість>” (рис. 1).

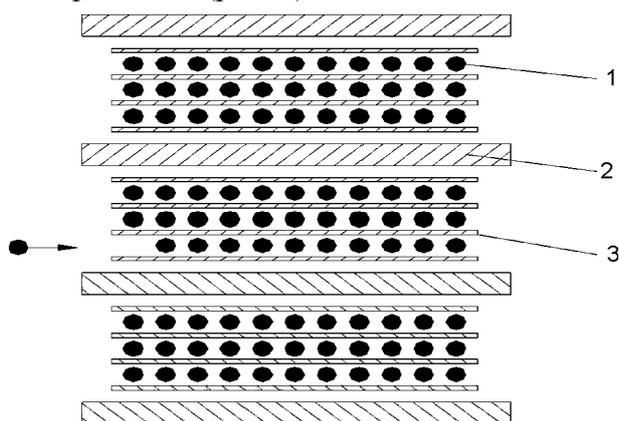


Рис. 1. Схематичне зображення інтеркалатного комплексу конфігурації “субгосподар <господар-гість>”.

Виходячи з цього синтез дублетноматричної ієрархічної структури “графіт-шаруватий FeS_2 ” проводився наступним чином. В якості матеріалу – “субгосподаря” використовувався високочистий графіт (ІВАН№6, Бразилія) з розміром частинок ~ 30 мкм. Він змішувався з дрібнодисперсним залізом і запресовувався у таблетки діаметром $\varnothing 8$ мм та висотою 9 мм, які поміщалися в пірексову ампулу з внутрішнім діаметром 11 мм разом з сіркою у масовому співвідношенні Fe:S:C як 2:4:1. Після відкачки ампула запаювалася. Синтез проводили при температурі $480^\circ C$ протягом 60 годин, в результаті чого діаметр таблеток зріс до 11 мм (тобто до внутрішнього діаметру ампули), а

висота до 11 мм. Синтезована структура промивалася в слабкому розчині HCl, та етиловому спирті, з наступним просушуванням при підвищеній температурі для усунення непрореагованих Fe та S.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею $0,8 \text{ cm}^2$ на нікелевій підкладці. Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал – струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) – зв’язуючий агент як 85%:10%:5%. Маса активного матеріалу не перевищувала 3 мг. Термодинамічні закономірності літєвої і магнієвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином $LiBF_4$ в γ -бутиролактоні та 0,55-молярним розчином $Mg(ClO_4)_2$ в пропіленкарбонаті, відповідно і хлор-срібним електродом порівняння. Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася із застосуванням методу імпедансної спектроскопії в діапазоні частот $10^{-3} \div 10^6$ Гц за допомогою вимірювального комплексу “AUTOLAB” фірми “ECO CHEMIE” (Голландія), укомплектованого комп’ютерними програмами FRA-2 та GPES.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Структурні дослідження FeS_2 , синтезованого у графітових ван-дер-ваальсових областях проводилися на рентгенівському дифрактометрі ДРОН-3 в CuK_α випромінюванні ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$), монохроматизованому відбиванням від площини (200) монокристала LiF. Дифрактограма досліджуваного зразка показана на рис. 2. Найбільш інтенсивний рефлекс,

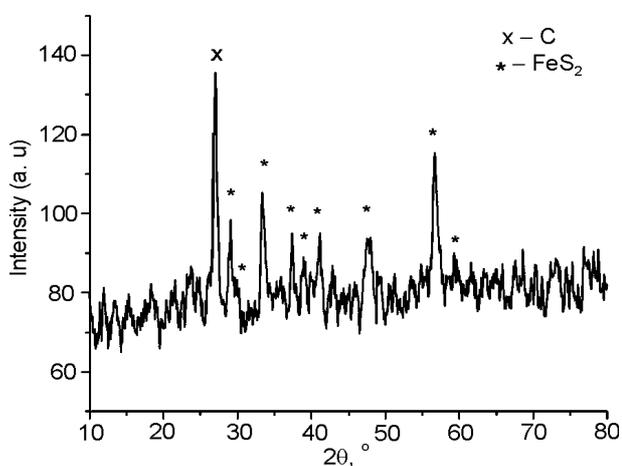


Рис. 2. Дифрактограма FeS_2 , синтезованого між графітовими шарами.

локалізований при $2\theta = 26,92^\circ$ ($d = 3,312 \text{ \AA}$) відповідає відбиванню (002) графітової фази. Крім того, спостерігається слабкий дифракційний максимум (004) графіту ($d = 1,672 \text{ \AA}$), що вказує на переважаючу кристалографічну орієнтацію кристалітів в напрямку [001] перпендикулярно до поверхні зразка. Решта дифракційних максимумів належать фазі FeS_2 . Для оцінки середніх розмірів наночастинок FeS_2 використовували формулу Селякова-Шерера: $D = \lambda/(\beta \cdot \cos\theta)$ [4]; еталон-полікристалічна мідь. Визначений за напівшириною найбільш інтенсивного відбивання FeS_2 ($d = 1,625 \text{ \AA}$) розмір зерен становить близько 20 нм.

На рис. 3 наведено циклічні вольтамперометричні криві процесу літєвої (а) та магнієвої (б) інтеркаляції графіту (1), FeS_2 (2) та дублетноматричної структури $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ (3). Для двох останніх структур добре візуалізуються інтеркаляційно-деінтеркаляційні піки. Для графіту видно широку область практично

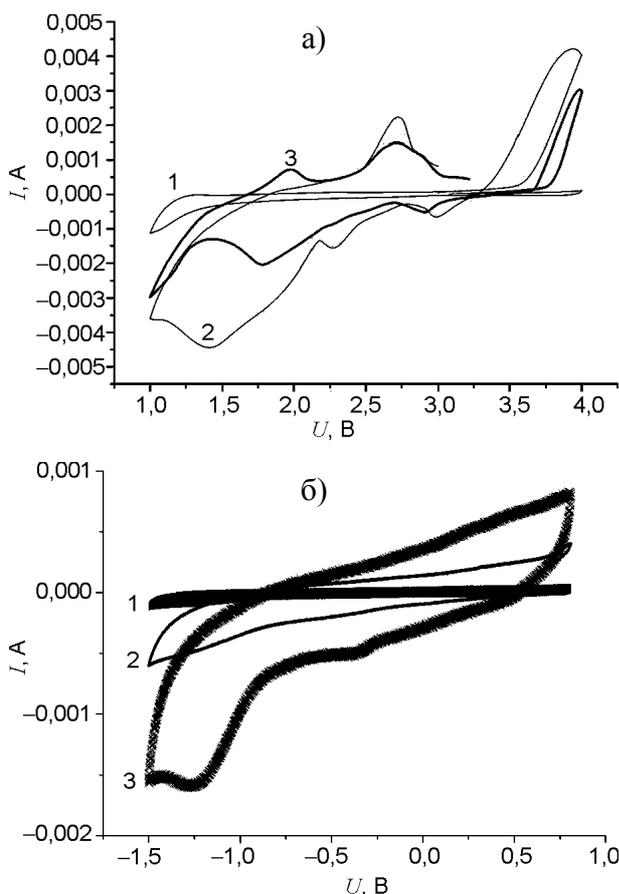


Рис. 3. Циклічні вольтамперометричні криві процесу: а) – літєвої інтеркаляції графіту – 1; FeS_2 – 2 та дублетноматричної структури $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ – 3. б) – магнієвої інтеркаляції графіту – 1; FeS_2 – 2 та дублетноматричної структури $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ – 3.

ідеальної поляризації, і тільки при $U < 1,3$ В можна говорити про появу фарадеївського інтеркаляційного струму.

На рис. 4 наведено зміни енергій Гіббса процесів літєвої (а) та магнієвої (б) інтеркаляції $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$.

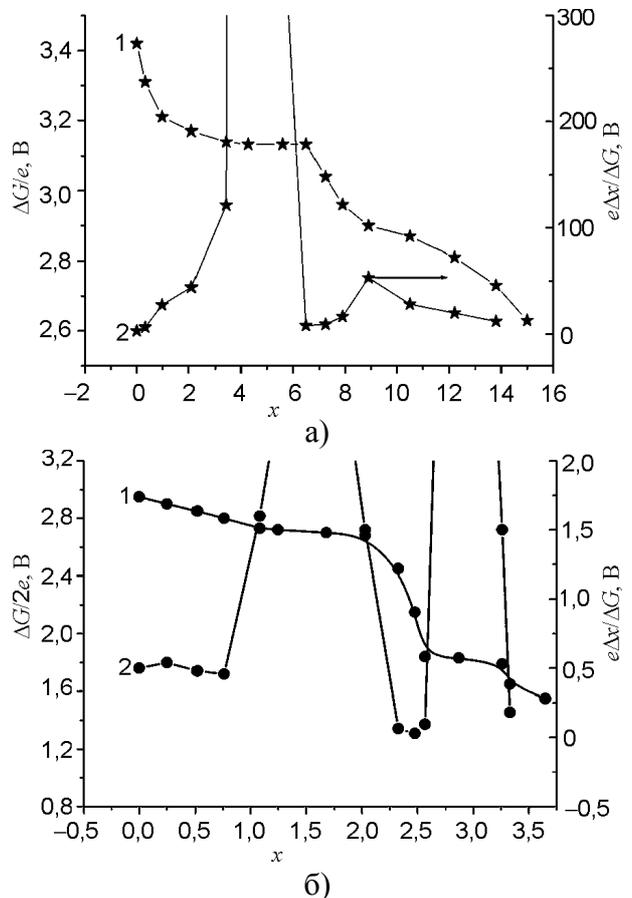


Рис. 4. Зміна енергії Гіббса процесу: а) – літєвої інтеркаляції $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ – 1 та диференціальної ємності як функцій ступеня гостьового навантаження – 2; б) – процесу магнієвої інтеркаляції $\langle\text{C}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ – 1 та диференціальної ємності як функцій ступеня гостьового навантаження – 2.

Як видно з рис. 4а, б на концентраційній x – осі гостьового навантаження наявні інтервали незалежності зміни вільної енергії Гіббса ($\Delta G(x)$) реакції впровадження Li^+ чи Mg^{++} , для яких похідні $dx/d(\Delta G)$ прямують до безмежності (криві 2), що вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двофазних областей. Поява двофазної області зумовлена сильною взаємодією “гостьових” катіонів з аніонами “господаря”, при якій може виникати певний порядок аж до утворення сполуки постійного складу. І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою отрима-

ємо гетерофазну систему з відповідним плато на $x - E$ діаграмі.

Окіл точки мінімуму $x \approx 6,45$ на концентраційних залежностях диференціальної ємності найчастіше пов'язується з упорядкуванням гостьової підсистеми [5]. Локальний скінчений максимум поблизу точки $x \approx 9$ сигналізує про можливість фазового переходу другого роду. В концентраційному інтервалі "гостьового" навантаження $0 < x \leq 3,13$ та $6,45 < x \leq 15$ утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання C<Li_x<FeS₂>>: відповідні хронопотенціограми для кожного вимірюваного значення x представляли собою паралельні прями до часової осі, зміщені по осі ординат пропорційно до кількості пропущеної електрики [6].

Термодинамічні закономірності процесу магнієвої інтеркаляції в синтезовану дублетно-матричну структуру загалом є аналогічними. Напевно єдина відмінність полягає в тому, що властивий для літєвої інтеркаляції фазовий перехід II роду для магнієвої він "трансформується" в перехід I роду. При цьому варто відзначити добре співпадіння інтеркаляційних максимумів на кривих циклічної вольтамперометрії з нескінченними розривами на $dx/d(\Delta G)$.

Кінетика процесів Li⁺ та Mg⁺⁺ інтеркаляційного струмоутворення при кімнатній температурі у синтезовану ієрархічну структуру уже на початкових стадіях впровадження ($x \sim 0$) відрізняється не тільки параметрично у високочастотній області (опір стадії перенесення заряду R_{ct} при впровадженні Mg⁺⁺-катіонів є, природно дещо вищим), але і якісно в низькочастотній області (рис. 5). До останнього насамперед слід віднести той факт, що при впровадженні літію в C<FeS₂> низькочастотна вітка діаграми Найквіста відповідає дифузійному імпедансу Варбурга (її кут нахилу до осі дійсної частини імпедансу $\sim 45^\circ$) в частотному інтервалі $0,14 \div 329$ Гц, в той час як при впровадженні магнію це властиве тільки для Mg_xFeS₂ в частотному інтервалі $0,18 \div 83$ Гц.

Моделювання отриманих імпедансних залежностей за допомогою програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates) дало змогу побудувати апроксимативну спільну електричну еквівалентну схему як для процесу літєвої,

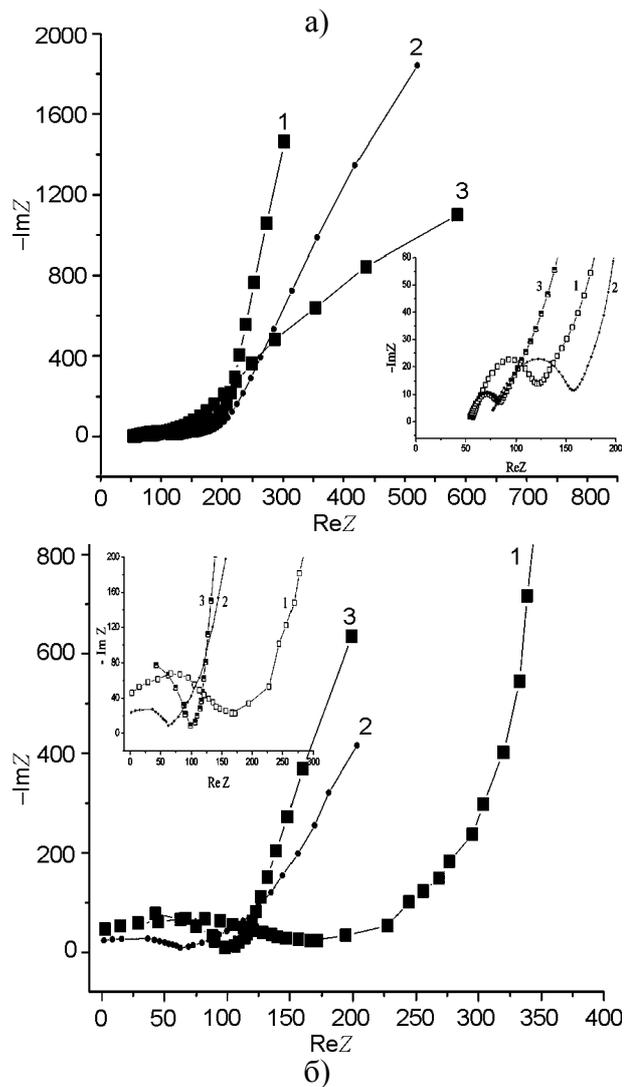


Рис. 5. Діаграми Найквіста процесу: а) – літєвої інтеркаляції графіту – 1; FeS₂ – 2 та дублетноматричної структури <C<FeS₂>> – 3. б) – магнієвої інтеркаляції графіту – 1; FeS₂ – 2 та дублетноматричної структури <C<FeS₂>> 3.

так і магнієвої інтеркаляції ієрархічної дублетноматричної структури C<G_x<FeS₂>> (тут G-Li, Mg) для усіх значень x (рис. 6).

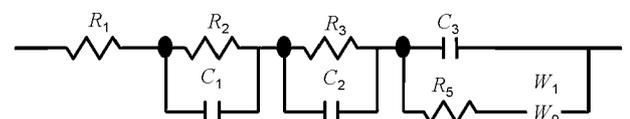


Рис. 6. Заступна електрична схема процесу Li⁺ та Mg⁺⁺ інтеркаляційного струмоутворення в ієрархічних дублетноматричних структурах C<G_x<FeS₂>> (тут G-Li, Mg) для усіх значень x .

В ній: опір R_1 це послідовний еквівалентний опір, який включає в себе опір електроліту, опір підвідних провідників та контактів; серія послідовно під'єднаних ланок $R_2 \parallel C_1$ і $R_3 \parallel C_2$ до ланки Рендлса-Ершлера $C_3 \parallel (R_5 - W)$

[7] моделює перенесення заряду відповідно і через міжзеренні бар'єри (і, можливо, через пасиваційну плівку) та через межу розділу між "господарем" і "субгосподарем".

Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса-Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різниці частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер.

Побудована імпедансна модель для кінетики струмоутворюючих реакцій в катодній області показує необхідність врахування більш складного енергетичного рельєфу, ніж це передбачає модель Рендлса-Ершлера, а саме – істотність вкладу додаткового бар'єру для перенесення заряду від міжфазної межі $R_3 \parallel C_2$ в матеріалі – "господарі" ієрархічної структури (ємність якої залежатиме, в свою чергу, від $E_f(0)$). Згідно [8] ємність ОПЗ визначається як

$$(C_{\text{ОПЗ}})^{-2} = 2L_D / \left\{ (\epsilon_0 \epsilon_{\text{ОПЗ}})^2 \left(\frac{e \Delta \Phi_{\text{ОПЗ}}}{kT} - 1 \right) \right\}, \quad (2)$$

де $L_D = \sqrt{\frac{\epsilon_{\text{ОПЗ}} \epsilon_0}{e^2 \rho(E_f)}}$ – довжина екранування Дебая, ϵ_0 – універсальна електрична стала, $\epsilon_{\text{ОПЗ}}$ – діелектрична проникливість області просторового заряду, $\rho(E_f)$ – густина станів на рівні Фермі, $\Delta \Phi_{\text{ОПЗ}}$ – різниця потенціалів на відстані L_D області просторового заряду. Це означає, що низькочастотна вітка діаграми Найквіста буде визначатися імпедансом \bar{Z} , сформованим імпедансом Варбурга і ємнісним імпедансом області просторового заряду. А тому:

$$\frac{1}{\bar{Z}} = \frac{1}{Z_w} + \frac{1}{Z_{\text{ОПЗ}}}. \quad (3)$$

Використовуючи [7] співвідношення для імпедансу Варбурга:

$$Z_w(\omega) = (\omega j)^{-1/2} = \lambda \omega^{-1/2} (1 - j), \quad (4)$$

де λ – коефіцієнт Варбурга, j – уявна одиниця, знаходимо:

$$\bar{Z} = \frac{\lambda \omega^{1/2}}{2\lambda^2 (C_{\text{ОПЗ}})^2 \omega^2 + 2\lambda C_{\text{ОПЗ}} \omega^{3/2} + \omega} - \frac{\lambda \omega^{1/2} + 2\lambda^2 C_{\text{ОПЗ}} \omega}{2\lambda^2 (C_{\text{ОПЗ}})^2 \omega^2 + 2\lambda C_{\text{ОПЗ}} \omega^{3/2} + \omega} j = X - jY. \quad (5)$$

З останньої формули знаходимо кут нахилу уявної частини імпедансу до вісі реальної частини імпедансу для низькочастотної області:

$$\text{tg} \varphi = \frac{\text{Im} \bar{Z}}{\text{Re} \bar{Z}} = 1 + 2\lambda C_{\text{ОПЗ}} \omega^{1/2}. \quad (6)$$

Низькочастотна вітка діаграми Найквіста може бути представлена з (6) співвідношенням:

$$\text{Im} \bar{Z} = \text{Re} \bar{Z} \{1 + 2\lambda C_{\text{ОПЗ}} \nu(\text{Re} \bar{Z})\}, \quad (7)$$

де $\nu(\text{Re} \bar{Z})$ є дійсний додатний корінь кубічного рівняння

$$2\lambda^2 C_{\text{ОПЗ}}^3 \nu^3 + 2\lambda C_{\text{ОПЗ}} \nu^2 + \nu = \frac{\lambda}{\text{Re} \bar{Z}}. \quad (8)$$

Комп'ютерний розрахунок (7) при умові (8) показує, що низькочастотна вітка діаграми Найквіста матиме вигляд, який відповідає характеру експериментально отриманого. Це дає підстави для визначення коефіцієнта дифузії користуватися коефіцієнтом Варбурга λ , знайденим з (7), що є особливо важливим (як зазначалося вище) для аналізу кінетики інтеркаляції в дублетноматричну структуру $C < \text{FeS}_2 >$.

З метою з'ясування механізму досліджуваних струмоутворюючих процесів і природи спостережуваних відмінностей був проведений комплексний аналіз температурних залежностей їх термодинамічних і кінетичних параметрів. Насамперед це дало змогу визначити зміну ентропії процесів струмоутворення, як функції власне температури та ступеня "гостьового навантаження" ($\Delta S(x, T)$).

З рис. 7а отримуємо підтвердження висновку про впорядкування гостьового літію в околі $x \approx 6,45$, так як отримана незалежним чином (з температурних вимірів) ентропія розчинення літію в даній точці має яскраво виражений мінімум, а області фазового переходу I роду на рис. 4а відповідає максимальне значення $\Delta S(x)$.

Загалом, ентропія розчинення літію, як видно, є немонотонною функцією ступеня інтеркаляції і температури. Збільшення в додатному напрямку ΔS , характерне для розупорядкованих структур, в певних концентраційно-температурних інтервалах є таким, що $\Delta S(x, T)$ приймає додатне значення. Причиною цього найбільш імовірно вважати вик-

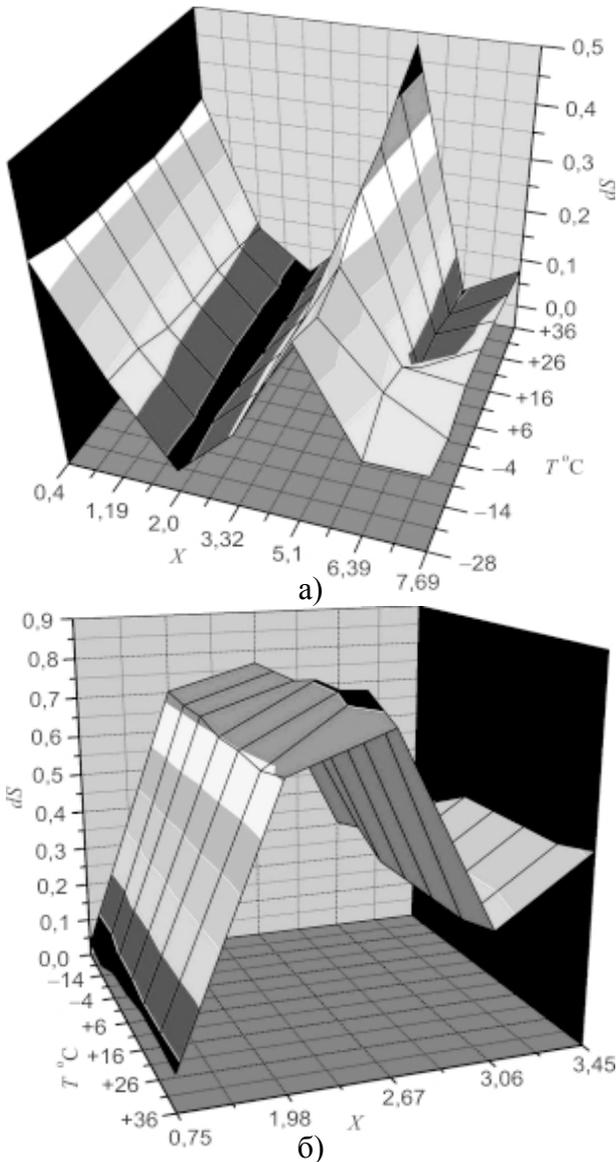


Рис. 7. Зміна ентропії розчинення: а) – літію в $C\langle Li\langle FeS_2 \rangle \rangle$ як функція температури та ступеня “гостьового” навантаження; б) – магнію в $C\langle Mg\langle FeS_2 \rangle \rangle$ як функція температури та ступеня “гостьового” навантаження.

лючно високу ступінь вільності коливного руху гостьового літію в “гостьових” позиціях, “вистелених” слабополяризовуваними аніонами сірки. Надвисока додатна ентропія розчинення літію означає, що такі сполуки інтеркалювання можуть існувати навіть при додатних значеннях ентальпії розчинення. Іншими словами ми можемо говорити про важливий для інтеркаляційного струмоутворення ефект ентропійної стабілізації інтеркалатних фаз, який забезпечує горизонтальність хронопотенціограм при відповідних (високих) значеннях x .

Процес Mg^{++} -інтеркаляційного струмоутворення в $C\langle Mg\langle FeS_2 \rangle \rangle$, як і при літєвій

інтеркаляції, характеризується немонотонністю ентропії розчинення $\Delta S(x, T)$. Проте, на рис. 7б її мінімум не візуалізується, що пов’язано з більшим кроком дискретності вимірів зміни ентропії, яка не дала змоги розрізнити два піки фазових переходів I роду з рис. 4б для інтервалу гостьового навантаження $1,8 < x < 2,8$.

Для аналізу $x - T$ залежної кінетики було проведено комп’ютерну параметричну ідентифікацію імпедансної моделі, заступна схема якої наведена на рис. 6. Її результати для найважливіших для потужнісних характеристик джерел живлення параметрів даної схеми C_3, R_5 , а також обчислені коефіцієнти дифузії наведені відповідно на рис. 8, 9 та 10.

Перший із зазначених параметрів, який моделює ємність подвійного електричного

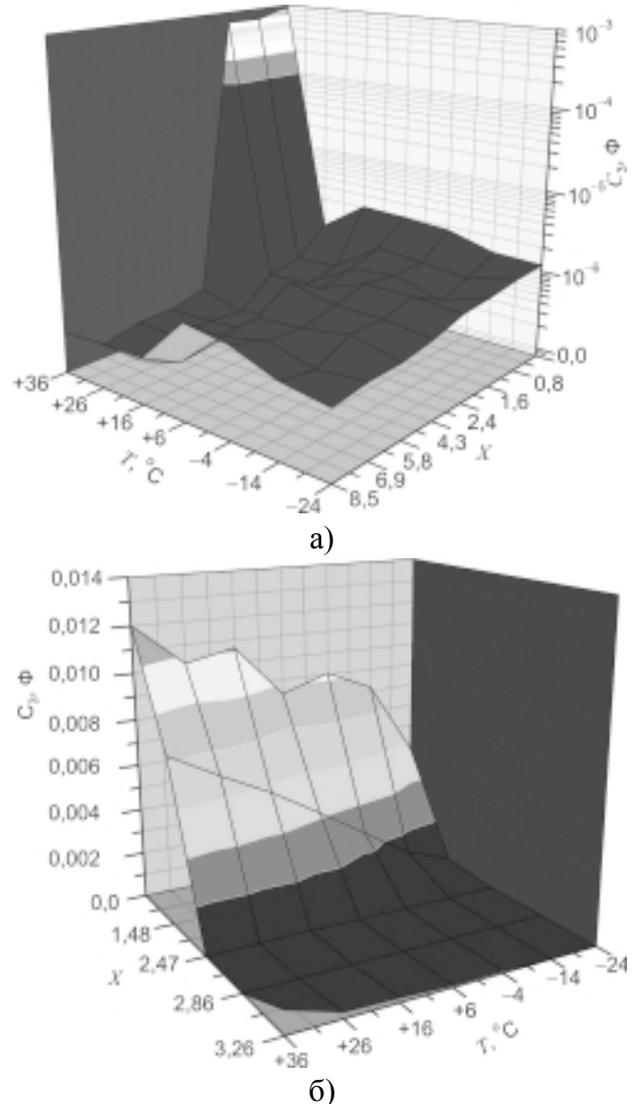


Рис. 8. Залежність параметра C_3 від температури та ступеня гостьового навантаження: а) – $C\langle Li\langle FeS_2 \rangle \rangle$. б) – $C\langle Mg\langle FeS_2 \rangle \rangle$.

шару (C_{DL}) на межі розділу катод//електроліт, як видно з рис. 8а має загальну тенденцію до зменшення при рості ступеня “гостьового” навантаження. Більш складною є його температурна поведінка. Вона немонотонна: по мірі росту температури C_{DL} спочатку зростає, а потім падає. При цьому температурна точка перегину закономірно зміщується в сторону нижчих значень для всіх x , за виключенням граничного $x = 16$. Виключенням із цього правила є аномальний ріст C_{DL} при досягненні температури 36°C для $0 < x \leq 3$. Вищенаведені дані дають підстави вважати причиною цього суттєвий вплив на загальну ємність подвійного електричного шару однієї із його складових – ємності області просторового заряду в катодному матеріалі. Саме її різке зростання при 36°C для $0 < x \leq 3$ розблоковує ємність щільної частини подвійного електричного шару – шару Гельмгольца. Цікаво зазначити, що даний концентраційний інтервал відповідає однофазним станам (рис. 4а) і за межами його розпочинається фазовий перехід I роду.

Все вищенаведене в свою чергу дозволяє зробити висновок про важливий вплив зміни електронної будови (внаслідок відповідної суттєвої залежності положення рівня Фермі від ступеня “гостьового” навантаження і температури) на параметри катодного струмоутворення, так як вона згідно до (1) визначає не тільки енергетичні параметри, але у відповідності до (2) і потужнісні. Очевидно що аномально висока C_{DL} може бути важливою для роботи катоду в імпульсному режимі внаслідок зменшення кінетичного контролю за рахунок можливого делімітування струмів обміну.

Як один із незалежних методів підтвердження вищенаведеної моделі може служити заміна катіонів літію на катіони магнію, які очевидно, відмінним чином мінятимуть енергетичну топологію рівнів в $\text{C}\langle\text{Mg}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$. І дійсно (рис. 8б), зберігаючи загальну тенденцію до зменшення C_{DL} при рості ступеня “гостьового” навантаження, характер цієї зміни є суттєво відмінним від $\text{C}\langle\text{Li}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$, як температурна поведінка. В останньому випадку характерна для $\text{C}\langle\text{Li}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ не монотонність вздовж температурної осі спостерігається тільки для $\text{C}\langle\text{Mg}_{2,45}\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ в темпе-

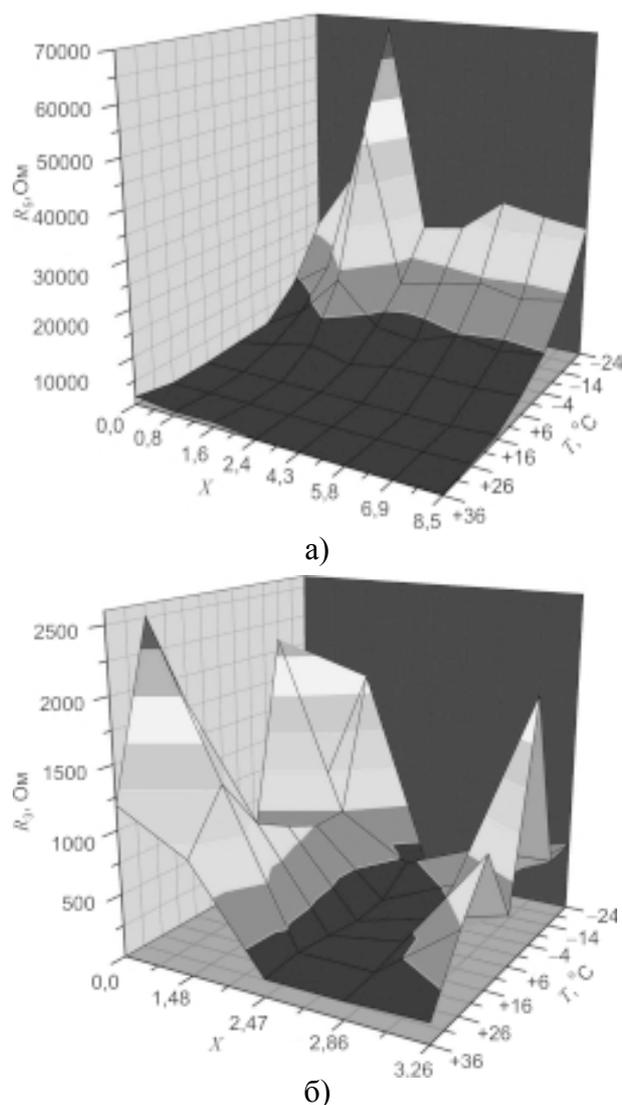


Рис. 9. Залежність параметра R_s від температури та ступеня гостьового навантаження: а) – $\text{C}\langle\text{Li}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$; б) – $\text{C}\langle\text{Mg}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$.

ратурному інтервалі $26 < T \leq 36^\circ\text{C}$. В даному разі “особлива” точка $x \sim 2,45$ відповідає впорядкуванню магнієвої гостьової підсистеми, як це видно з рис. 4б.

Другим з найважливіших кінетичних параметрів інтеркаляційного струмоутворення являється опір стадії перенесення заряду (R_{ct}) через межу розділу електрод//електроліт, який визначає не лише енергетичні характеристики джерел струму, але і формує також їх потужнісні параметри. Як видно з рис. 9а, він для $\text{C}\langle\text{Li}_x\langle\text{FeS}_2\rangle\rangle$ з підвищенням температури природно спадає для усіх значень $x > 3$. Його суттєвий ріст для $0 < x < 3$ і температури 36°C корелює як з аномаліями в C_{DL} , так і особливостями фазового стану (рис. 4а) і напевно пов’язаний з суттєвою перебудовою за

даних умов енергетичної топології станів дефектів поблизу рівня Фермі. Сканування R_{ct} вздовж осі гостьового навантаження x загалом показує його немонотонний характер максимум якої припадає власне на $x \sim 3$ і відображає характер зміни густини станів в околі рівня Фермі.

Опір стадії перенесення заряду при Mg⁺⁺-інтеркаляційному струмоутворенні характеризується значно сильнішою немонотонністю як вздовж температурної осі, так і осі гостьового навантаження і відображає складний характер зміни густини станів при інтеркаляції магнію. Цікаво зазначити, що найменших значень для усіх досліджених температур R_{ct} досягає при $x \sim 2,45$, що відповідає впорядкованому стану інтеркалату, тобто мінімізації розсіювання на неоднорідностях.

Параметри проаналізовані вище C_{DL} і R_{ct} відповідають в основному за так званий кінетичний контроль катодного процесу. Водночас при інтеркаляційному струмоутворенні дуже важливу, а в багатьох випадках і вирішальну (лімітуючу) відіграє дифузійний контроль, зумовлений опором дифузії впроваджуваного гостьового компонента в структурі енергогенеруючих часток. Як відомо з [9], реальний (хімічний) коефіцієнт дифузії визначається як:

$$D = \frac{F}{RT} x \frac{\partial E}{\partial x} D_0, \quad (9)$$

де D_0 – “фізичний” коефіцієнт дифузії, який не враховує термодинамічний фактор Вагнера, а E – значення електрорушійної сили, яке задається співвідношенням (1), а отже і електронною енергетичною структурою, у формуванні якої приймає участь система власних дефектів.

Отримані абсолютні значення величин D для структури C<Li_{*x*}<FeS₂>> не є нижчими від $7 \cdot 10^{-14}$ см²/с у всій температурно-концентраційній області, за виключенням області $0 < x < 3$ і температури 36 °С, в якій D є найнижчим опускаючись до значень $2 \cdot 10^{-14}$ см²/с. Це корелює як з аномаліями в C_{DL} , R_{ct} так і особливостями фазового стану (рис. 4а) і напевно пов’язане в даному разі з суттєвою перебудовою за даних умов енергетичної топології станів дефектів поблизу рівня Фермі і як наслідок – сильного падіння $\partial E/\partial x$ в термоди-

намічному факторі Вагнера. Важливо відзначити існування концентраційно-температурних інтервалів (рис. 10а), в яких D приймає високі значення, більші від $1 \cdot 10^{-12}$ см²/с, що перевищують більшість існуючих на ринку катодних матеріалів джерел струму з літєвим анодом [9].

Коефіцієнт дифузії (як і R_{ct}) при Mg⁺⁺-інтеркаляційному струмоутворенні характеризується значно сильнішою немонотонністю як вздовж температурної осі, так і осі гостьового навантаження (рис. 10б). При цьому найвищих значень $1,29 \cdot 10^{-13} \div 7,43 \cdot 10^{-13}$ см²/с при зміні температури відповідно від +36 до -24 °С він сягає в області впорядкування гостьової підсистеми, вказуючи на явно не термічно активаційний механізм дифузії за даних умов.

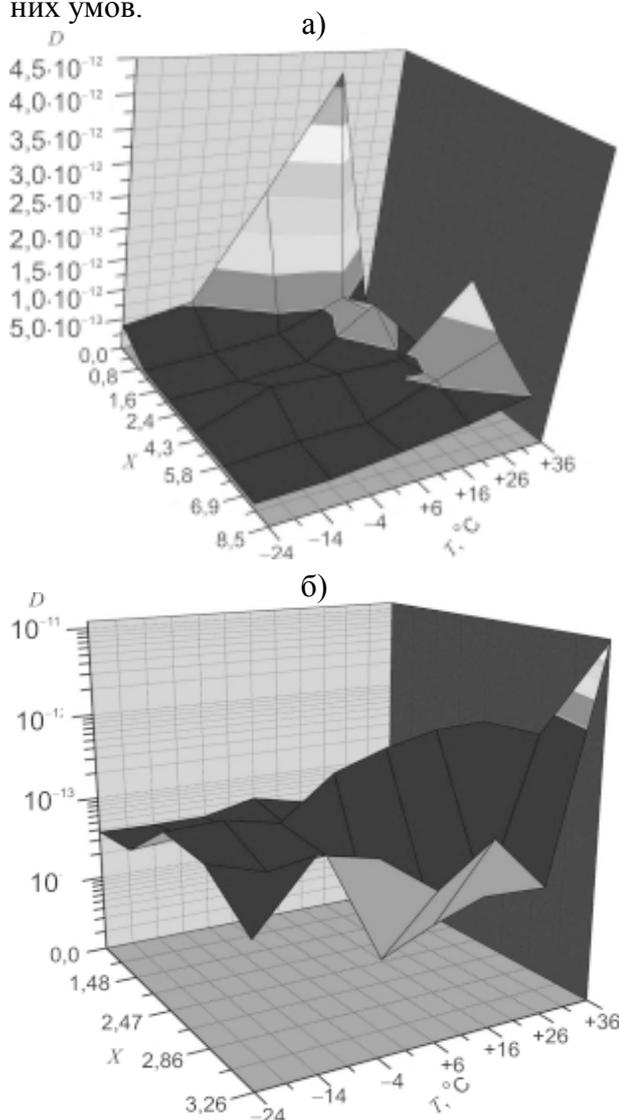


Рис. 10. Залежність коефіцієнта дифузії від температури та ступеня гостьового навантаження: а) – C<Li_{*x*}<FeS₂>>; б) – C<Mg_{*x*}<FeS₂>>.

З метою більш детального вивчення механізмів дифузії в $C<Li_x<FeS_2>>$ та в $C<Mg_x<FeS_2>>$ були побудовані температурні залежності коефіцієнтів дифузії в координатах Арреніуса (рис. 11а). Видно, що в концентраційному інтервалі гостьового навантаження $0 < x < 1,2$ (крива 1) при зростанні температури від 26 до 36 °С механізм дифузії скоріше всього керується іон-іонною взаємодією, яка передбачає зокрема і компенсацію енергій відштовхування та притягання або ж домінуванням останньої. [9]. Власне останнє добре пояснює практичну незалежність від температури коефіцієнта дифузії тоді для $-24 < T < -4$ °С. В температурному інтервалі $-4 < T < 26$ °С механізм дифузії описується арреніусівським законом з енергією активації 4,88 меВ. Подальше зростання ступеня гостьового навантаження призводить до спадання енергії активації дифузії аж до її нульового значення при $x = 8,5$.

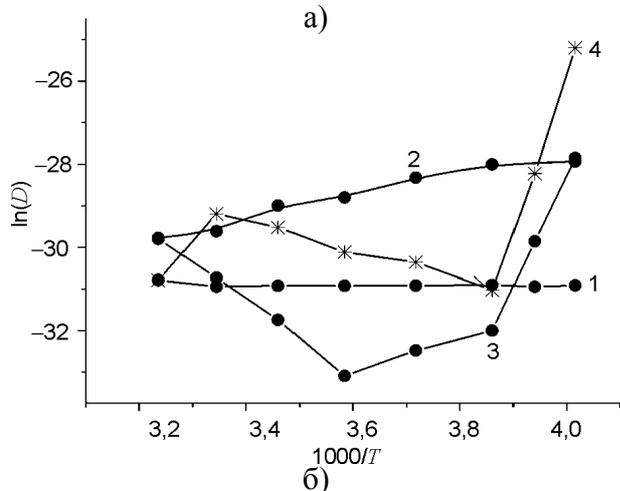
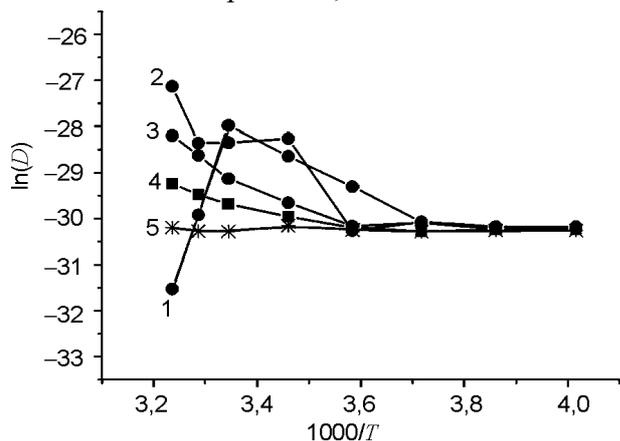


Рис. 11. Арреніусівське представлення коефіцієнта дифузії: а) – літій в $C<Li_x<FeS_2>>$ для $0 < x < 1,2$ (1); $1,2 < x < 2,4$ (2); $2,4 < x < 5,8$ (3) і для $x = 6,9$ (4) та $x = 8,5$ (5). б) – магній в $C<Mg_x<FeS_2>>$ для $0 < x < 2,4$ (1); $x = 2,45$ (2); $x = 3$ (3) та $x = 3,5$ (4).

Коефіцієнт дифузії магнію в $C<Mg_x<FeS_2>>$ є температурнезалежним як однофазних станах, так і в області першого фазового переходу I роду з однаковим значенням. В околі точки впорядкування ($x \sim 2,45$) він зростає з пониженням температури. Такий характер пояснюється температурною поведінкою фактора Вагнера (9). В концентраційному інтервалі другого фазового переходу I роду такий незвичний характер зберігається лише при від'ємних температурах (рис. 11б, крива 3). В додатній області коефіцієнт термічної активації складає 9,45 меВ. Чергування таких областей спостерігається і в однофазних станах при високих ступенях інтеркаляції.

Таблиця 1

Порівняльні дані для електрохімічних еквівалентів. Відомих та синтезованих катодних матеріалів в літєвих та магнієвих джерелах струму

Матеріал-“господар”	Питома ємність, мА·год/г	Посилання
$V_2O_5(Li^+)$	150	[10]
$MnO_2(Li^+)$	310	[10]
$TiS_2(Mg^{++})$	310	[11]
$C<FeS_2>(Li^+)$	900	–
$C<FeS_2>(Mg^{++})$	400	–

Видно, що отримані результати (табл. 1) засвідчують перспективність запропонованого підходу до створення джерел струму нового покоління.

ВИСНОВКИ

- Запропонована технологія дозволяє отримати дублетноматричні структури $C<FeS_2>$, в яких субгосподарем являється графіт.
- Наявність вуглецевого субгосподаря призводить до:
 - високого коефіцієнта дифузії практично на всьому температурному діапазоні експлуатації електрохімічних джерел енергії;
 - зростання питомої ємності для Li^+ -інтеркаляційного струмоутворення до 900 мАгод/г, а для Mg^{++} – до 400 мАгод/г.
- Встановлено, що у створеному матеріалі проявляється ефект ентропійної стабілізації інтеркалатних фаз, який забезпечує

горизонтальність хронопотенціограм при високих значеннях x .

4. Запропонований метод синтезу дублетно-матричної структури C<FeS₂> дозволяє легко впровадити промислове виробництво. Отримані результати засвідчують перспективність запропонованого підходу до створення джерел струму нового покоління, які володітимуть суттєво вищими питомими потужністю та ємністю.

ЛІТЕРАТУРА

1. Скундин А.М., Ефремов О.Н., Ярмоленко О.В. Современное состояние и перспективы развития исследований литиевых аккумуляторов//Успехи химии. – 2002. – Т. 71, № 4. – С. 378-397.
2. Kanevskii L.S., Dubasova V.S. Degradation of Lithium-Ion Batteries and How to Fight It: A Rev.//Russian Journal of Electrochemistry. – 2005. – Vol. 41, No. 1. – P. 1-16.
3. Nagelberg A.S., Worrell W.L. Alkali metal intercalated transition metal disulfides: a thermodynamic model//J. Sol. State Chem. – 1981. – Vol. 38, № 3. – P. 321-334.
4. Горелик С.С., Скаков Ю.А., Расторгуев Л.Н. Рентгенографический и электронномикроскопический анализ. – М.:, 1994. – 328 с.
5. McKinnon W.R., Haering R.R. Physical mechanisms of intercalation//Modern Aspects of Electrochemistry. – New York. – 1983. – № 15. – P. 235-261.
6. Резникова Л.А., Александрова Д.П., Кабанов Б.Н.//Электрохимия. – 1980. – Т. 16, № 5. – С. 576.
7. Стойнов З.Б., Графов Б.М., Саввова-Стойнова Б.С., Елкин В.В. Электрохимический импеданс. – М.: Наука, 1991. – 336 с.
8. Gerisher H. Electrochemical Photo and Solar Sells//J. Electro-analytical & Interfacial Electrochem. – 1975. – Vol. 58. – P. 236-274.
9. Коровин Н.В. Интеркаляция в катодные материалы. Коэффициент диффузии лития//Электрохимия. – 1999. – Т. 35, № 6. – С. 738-746.
10. Modern battery technology/Ed. Tuck C.D.S. – New-York: Ellis Horwook, 1991. – 579 p.
11. Zhan-Liang Tao, Li-Na Xu, Xing-Long Gou et al TiS₂ nanotubes as the cathode materials of Mg-ion batteries//Chem. Commun.. – 2004. – P. 2080-2081.

© Войтович С.А., Григорчак І.І., Матвіїв М.В., 2010

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ, ОПРЕДЕЛЕННАЯ С ПОМОЩЬЮ НЕСТАЦИОНАРНОЙ ЕМКОСТНОЙ СПЕКТРОСКОПИИ

Г. Гулямов, Н.Ю. Шарibaев

Наманганский инженерно-педагогический институт

Узбекистан

Поступила в редакцию 15.03.2010

Проанализирована кинетика процесса перезарядки поверхностных состояний, границы раздела полупроводник-диэлектрик, показано, что экспериментальный сплошной спектр плотности поверхностных состояний (ППС), при низких температурах превращается в дискретный энергетический спектр. Такая температурная зависимость обусловлена тем, что производная по энергии от вероятности опустошения поверхностных состояний, при низких температурах превращается в дельта-функцию Дирака. Предложена математическая модель, описывающая ППС, определенная по нестационарной спектроскопии глубоких уровней. Показано, что численный эксперимент, с использованием экспериментальных значений сплошной ППС, дает возможность рассчитать дискретный спектр ППС.

Предложенная методика определения низкотемпературной ППС увеличивает разрешающую способность нестационарной спектроскопии поверхностных уровней и релаксационных методов измерения энергетического спектра плотности состояний.

Ключевые слова: граница раздела полупроводник-диэлектрик, плотность поверхностных состояний, тепловая генерация неравновесных носителей заряда, релаксационные методы измерения энергетического спектра, статистика Шокли-Рида-Холла, дельта-функция Дирака, спектроскопия поверхностных уровней, дискретные поверхностные состояния, МОП-структура, Al-SiO₂-Si.

Проаналізовано кінетику процесу перезарядження поверхневих станів, границі розподілу напівпровідник-діелектрик, показано, що експериментальний суцільний спектр щільності поверхневих станів (ЩПС), при низьких температурах перетворюється в дискретний енергетичний спектр. Така температурна залежність зумовлена тим, що похідна по енергії від ймовірності спустошення поверхневих станів, при низьких температурах перетворюється в дельта-функцію Дірака. Запропоновано математичну модель що описує ЩПС визначену за нестационарною спектроскопією глибоких рівнів. Показано, що числовий експеримент, з використанням експериментальних значень суцільної ЩПС, дає можливість розрахувати дискретний спектр ЩПС.

Запропонована методика визначення низкотемпературної ЩПС збільшує розподільчу здатність нестационарної спектроскопії поверхневих рівнів і релаксаційних методів виміру енергетичного спектра щільності станів.

Ключові слова: границя розподілу напівпровідника-діелектрика, щільність поверхневих станів, теплова генерація нерівноважних носіїв заряду, релаксаційні методи виміру енергетичного спектра, статистика Шоклі-Ріда-Хола, дельта-функція Дірака, спектроскопія поверхневих рівнів, дискретні поверхневі стани, МОП-структура, Al-SiO₂-Si.

The Analyses kinetics of the process recharge surface conditions, borders of the section semiconductor-insulator, is shown that experimental utter spectrum to density of the surface conditions (DSS), under low temperature changes in discrete energy spectrum. Such warm-up dependency is conditioned that that derivative on energy from probability of the havoc of the surface conditions, under low temperature changes in delta-function Dirac. It is offered mathematical model describing DSS determined on нестационарної спектроскопії deep level. It Is Shown that numerical experiment, with use of experimental importance's utter DSS, enables to calculate the discrete spectrum DSS.

The Offered methods of the determination низкотемпературної DSS enlarges the allowing ability an transient spectroscopy of the surface stats and relaxation methods of the measurement of the energy spectrum to density of the conditions.

Keywords: boundary of the section semiconductor-insulator, density of the surface stats, thermal generation an equilibrium carriers of the charge, relaxation methods of the measurement of the energy spectrum, statistics Shockley-Rid-Hall, a delta-function Dirac, spectroscope surface level, discrete surface stats, MOS-structure, Al-SiO₂-Si.

ВВЕДЕНИЕ

В нестационарной емкостной спектроскопии поверхностных состояний используется энергетическая зависимость вероятности генерации электронов с поверхностных состояний на разных температурах [1, 2]. При низких температурах релаксационные процессы резко замедляются за счет уменьшения вероятности тепловой генерации электронов с поверхностных состояний [1, 2]. Это обстоятельство затрудняет экспериментальное определение плотности поверхностных состояний (ППС) на границе раздела полупроводник-диэлектрик. Моделирование процессов перезарядки поверхностных состояний с помощью численных экспериментов, с использованием экспериментальных значений ППС, полученные при высоких температурах, дает возможность определить дискретный спектр ППС.

Целью данной работы является исследование влияния температуры образца на результаты обработки экспериментальных данных и совершенствование методики определения ППС при низких температурах.

ОПУСТОШЕНИЕ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ ПРИ ТЕРМИЧЕСКОЙ ГЕНЕРАЦИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Рассмотрим процесс термической генерации электронов с поверхностных состояний. Пусть в момент $t = 0$ с поверхности границы раздела полупроводник-диэлектрик полностью уходят все свободные электроны. Тогда с поверхностных состояний N_{ss} захваченные электроны начинают постепенно освобождаться за счет термической генерации. Расчет процесса перезарядки поверхностных состояний требует применения статистики Шокли-Рида-Холла. Для упрощения расчетов ППС используется идеализированная модель. Согласно этой модели, предполагается, что за время t после ухода свободных электронов с исследуемой поверхности, за счет тепловой генерации электронов с ППС все состояния между E_c и E_1 полностью освобождаются. Состояния с энергиями меньше E_1 полностью заполнены электронами [1, 2, 3]. Это предположение, которое существенно упрощает дальнейшие расчеты, вообще говоря, является не совсем корректным. Ясно, что в любой

момент времени, при конечных температурах, всегда имеются пустые состояния ниже указанной границы E_1 и заполненные состояния выше этой энергии.

Спустя время t после ухода свободного заряда с границы раздела, вероятность опустошения уровня с энергией E имеет следующий вид [1, 2]:

$$\rho(E) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau(E)}\right). \quad (1)$$

Здесь $\tau(E)$ определяется квантовыми процессами перехода между локализованными поверхностными состояниями и зоной проводимости [4]. При обработке результатов измерений часто используется следующее выражение

$$\tau(E, T, t) = \tau_0 \exp\left(\frac{E}{kT}\right), \quad (2)$$

где $\tau_0 = \frac{1}{\gamma_n N_c}$.

Из (1) и (2) получим следующее выражение для вероятности опустошения уровня с энергией E

$$\rho(E, T, t) = 1 - \exp\left(-\frac{t}{\tau_0} \exp\left(-\frac{E}{kT}\right)\right).$$

При низких температурах график зависимости функции $\rho(E, T, t)$ от энергии для каждой заданной t имеет ступенчатый вид. Это обстоятельство широко используется при определении ППС границы раздела полупроводник-диэлектрик [1, 2]. Повышение температуры приводит к искажению формы $\rho(E, T, t)$ и отклонению ее от идеальной ступеньки. При конечной температуре нет четкой границы между заполненными и пустыми поверхностными состояниями. В этом случае, справедливость использования идеализированной модели для описания процесса тепловой генерации электронов из поверхностных состояний в зону проводимости априори неизвестно. Поэтому, следует более строго обосновать применимость идеализированной модели при высоких температурах. Таким образом, требуется проведение дальнейших исследований по установлению правомерности применения модели.

Энергию E_0 , которая определяет границу между заполненными и пустыми состояниями можно строго определить только при абсолютном нуле температуры. При конечной температуре нет четкой границы между заполненными и пустыми состояниями, поскольку из-за теплового разброса вероятности эмиссии электронов размывается указанная граница. Поэтому введение такой граничной энергии в общем случае не вполне корректно. Тем не менее, в идеализированной модели в качестве граничной энергии E_0 обычно используется формула (4). Поэтому следует более строго обосновать применимость идеализированной модели.

Мы предлагаем следующий способ определения E_0 . Введем некоторую энергию E_1 . Ниже этой энергии число опустошенных состояний равно числу состояний, выше заполнено электронами. В этом случае число электронов, которые захватываются на ловушках, при переносе зарядового пакета с одного элемента ППС на другой, равняется числу электронов, захваченных согласно идеализированной модели. Численные расчеты показали, что практически в широком интервале температур, от 5 К до 1000 К, энергия E_1 , превышает E_0 примерно на $0,5kT$. Таким образом, при определении ППС нужно считать, что $E_1 = E_0 + 0,5kT$.

После введения энергии E_1 для вероятности опустошения получим следующую формулу:

$$\rho(E, T, E_1(t)) = 1 - \exp\left(-\exp\left(\frac{E_1 - E}{kT}\right)\right), \quad (3)$$

где
$$E_1(t) = kT \ln\left(\frac{t}{\tau_0}\right) + 0,5kT. \quad (4)$$

Таким образом, мы получили зависимости энергии E_1 генерации электронов с поверхностных состояний от температуры T и времени t .

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЙ ПЛОТНОСТИ ПОВЕРХНОСТНЫХ СОСТОЯНИЙ N_{ss}

Число электронов, генерированных с поверхностных состояний $N(t)$, при непрерывном

распределении уровней по энергиям определяется следующим выражением

$$N(t) = \int_{E_v}^{E_c} N_{ss}(E) \rho(E, T, t) dE, \quad (5)$$

где вероятность опустошения уровня $\rho(E, T, t)$ с энергией E имеет вид (3). После замены t на $E_1(t)$ выражение (5) принимает следующий вид:

$$N(E_1) = \int_{E_v}^{E_c} N_{ss}(E) \rho(E, T, E_1) dE. \quad (6)$$

Продифференцировав это выражение по E_1 получим:

$$\frac{\partial N_s(E)}{\partial E_1} = \int_{E_v}^{E_c} N_{ss}(E) \frac{\partial \rho}{\partial E_1} dE, \quad (7)$$

где

$$\frac{\partial \rho}{\partial E_1} = \frac{1}{kT} \exp\left(\frac{1}{kT}(E - E_1) - \exp\left(\frac{1}{kT}(E - E_1)\right)\right). \quad (8)$$

Не трудно убедиться, что выражение (8) при $T \rightarrow 0$ легко превратится в дельта-функцию

Дирака т.е. $\lim_{T \rightarrow 0} \frac{\partial \rho}{\partial E} = \delta(E - E_1)$ [6]. Отсюда следует что, согласно определению дельта-функции Дирака при $T \rightarrow 0$ выражение (7) принимает вид:

$$\frac{\partial N_s(E)}{\partial E_1} = \int_{E_v}^{E_c} N_{ss}(E) \delta(E - E_1) dE = N_{ss}(E_1).$$

Количество электронов, покинувшие дискретные поверхностные состояния, определяется следующим выражением:

$$N(t) = \sum_i N_{ss}(E_i) \rho(E_i, T, t), \quad (9)$$

где (E, T, t) имеет вид (3).

В (9) в место времени t введем новый параметр E_1 с помощью (3). Затем продифференцируем выражения (9) по E_1 и получим:

$$N_{ss}(E_1) = \sum_{i=1}^n N_{ss_i}(E_i) \frac{\partial \rho_i}{\partial E_1}, \quad (10)$$

где

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial E_1} = \frac{1}{kT} \exp\left(\frac{1}{kT}(E_i - E_1) - \exp\left(\frac{1}{kT}(E_i - E_1)\right)\right). \quad (11)$$

Эту форму записи ППС будем использовать для обработки экспериментальных данных плотности поверхностных состояний.

Таким образом, мы получили математическую модель, описывающую ППС, которая определяется на экспериментах по нестационарной спектроскопии глубоких уровней. Исходными данными для применения модели является экспериментально полученный результат ППС при конкретной температуре T_0 (температура эксперимента). Для обработки экспериментального результата сначала тре-

буется разложение ППС в ряд по $\frac{\partial \rho}{\partial E}$ функ-

циям. Для этого необходимо задавать последовательность значений $N_{ss}(E)$ для каждой E_i при температуре измерения T_0 так, чтобы значения ППС, полученные согласно модели и $N_{ss}(E)$ эксперимента, максимально приближались друг к другу. После этого, в модельное выражение (10) вместо начальной температуры T_0 подставляется низкая температура T_1 и на ЭВМ графически строится дискретный спектр плотности поверхностных состояний. Следует подчеркнуть, этот спектр не возможно получить прямыми измерениями при низких температурах, если не разложили экс-

периментальные ППС в ряд по $\frac{\partial \rho}{\partial E}$ функциям. Разложение экспериментальной ППС

в ряд по $\frac{\partial \rho}{\partial E}$ функциям позволяет со сплошного спектра $N_{ss}(E, T)$, определенного при высоких температурах, вычислить дискретный спектр ППС с помощью замены T_0 на низкие значения температуры.

ОБРАБОТКА ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

Рассмотрим применение предложенного метода для анализа экспериментальных результатов работы [6].

На рис. 1 приведена ППС, определенная из комбинации ВЧ и НЧ $C-V$ -характеристик для МОП-структур на основе Al-SiO₂-Si полученная термическим окислением кремния в атмосфере O₂ при температуре 1000 К.

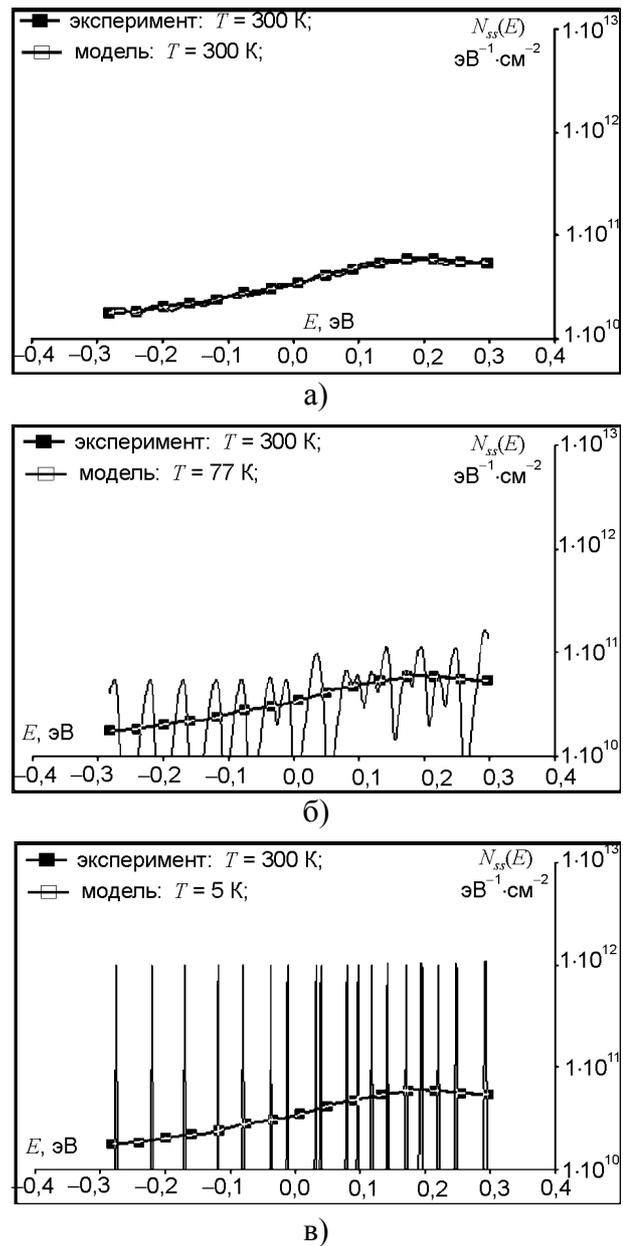


Рис. 1. ППС на границе раздела SiO₂-Si необлученного образца МОП структуры Al-SiO₂-Si измеренная при температуре 300К. а) – – экспериментальная ППС измеренная, – – теоретическая подгоночная ППС полученная разложением экспериментальной ППС в ряд при температуре $T = 300$ К. Экспериментальная и теоретическая кривая при $T = 300$ К хорошо совпадают между собой. б) – – экспериментальная ППС при температуре $T = 300$ К, – – теоретическая подгоночная ППС полученная разложением экспериментальной ППС в ряд при температуре $T = 77$ К. Экспериментальная при температуре $T = 300$ К и теоретическая кривая при $T = 77$ К сильно различаются между собой. в) – – экспериментальная ППС при температуре $T = 300$ К, – – теоретическая подгоночная ППС полученная разложением экспериментальной ППС в ряд при температуре $T = 5$ К. При температуре $T = 5$ К теоретическая кривая превратится в дискретный энергетический спектр.

Как видно из рис. 1 при комнатной температуре ППС имеет гладкий сплошной спектр. Затем тот же образец облучался γ -источником Co^{60} . При воздействии ионизирующего излучения на МДП-системы типа $\text{Al-SiO}_2\text{-Si}$ с дозой ниже 10^6 рад. Si, в основном, изменяется ППС в середине запрещенной зоны. В этом смысле γ -облучение самое подходящее средство для изменения $N_{ss}(E, T)$ на границе раздела полупроводник-диэлектрик МДП-системы. Поэтому с помощью γ -облучения специально изменялись $N_{ss}(E, T)$ на границе раздела полупроводник-диэлектрик. После различных доз облучения каждый раз заново по ВЧ и НЧ $C-V$ -характеристикам рассчитывались $N_{ss}(E, T)$ (рис. 2).

Этот спектр разложим в ряд по $\frac{\partial \rho}{\partial E}$ функциям согласно формуле (10). При этом $\frac{\partial \rho}{\partial E}$ функция (11) берется при температуре изменения ППС. Следующий этап построения теоретической ППС является разбиение исследуемого интервала энергии на конечное число мелких ячеек и подбор подходящих значений $N_{ss}(E_i)$. Например, всю запрещенную зону можно разбить на 10^3 равных интервалов. После этого, на каждой ячейке $1 \leq i \leq 10^3$ задаются численные значения N_{ssi} . Полная совокупность значений N_{ssi} подбирается таким образом, что теоретический ППС максимально приближается к экспериментальной кривой. На рис. 1а и рис. 2а приведена

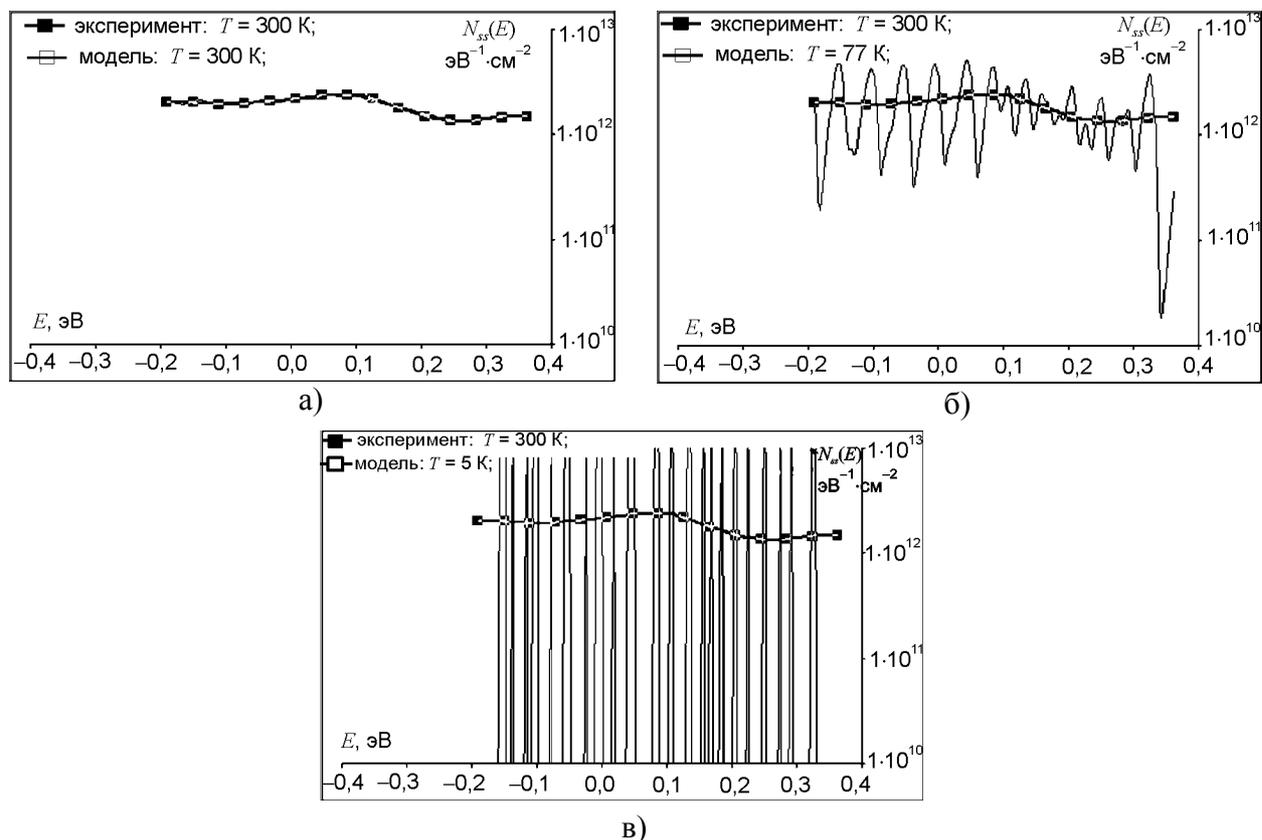


Рис. 2. ППС на границе раздела $\text{SiO}_2\text{-Si}$ облученного γ -лучами образца МОП структуры $\text{Al-SiO}_2\text{-Si}$ измеренная при $T=300$ К. а) — — экспериментальная ППС измеренная, — — теоретическая подгонная ППС полученная разложением экспериментальной ППС в ряд при температуре $T=300$ К. Экспериментальная и теоретическая кривая при $T=300$ К хорошо совпадают между собой. Облучение γ -лучами увеличивает ППС. б) — — экспериментальная ППС при температуре $T=300$ К, — — теоретический подгонный ППС, полученный разложением экспериментальной ППС в ряд при температуре $T=77$ К. Экспериментальная при температуре $T=300$ К и теоретическая кривая при $T=77$ К сильно различаются между собой. в) — — экспериментальная ППС при температуре $T=300$ К, — — теоретический ППС полученный, разложением экспериментальной ППС в ряд при температуре $T=5$ К. При температуре $T=5$ К теоретическая кривая превратится в дискретный энергетический спектр. После облучения γ -лучами ППС сильно сгущается по всему энергетическому спектру.

подгоночная теоретическая ППС, построенная указанным способом. Как видно из рис. при комнатной температуре из конечного

числа $\frac{\partial \rho}{\partial E}$ функции можно легко построить сплошной спектр ППС, который с требуемой точностью совпадает с экспериментальной кривой. После этого можно легко вычислить $N_{ss}(E)$ и получить графики теоретической ППС при низких температурах. Для этого в теоретическую формулу ППС (10) и (11) подставляются численные значения низких температур и на компьютере по формуле (10), вычисляется $N_{ss}(E)$ и строятся графики. Графики ППС при различных температурах, полученные таким путем приведены на рис. 1б и рис. 2б, в. Из этих рис. хорошо видно, что с понижением температуры образца сначала на графике ППС появляются отдельные пики. Затем при дальнейшем понижении температуры эти пики отделяются друг от друга, и сплошной спектр ППС превращается в полосатый. При температуре стремящейся к нулю ППС превращается в дискретный спектр. Таким образом, с понижением температуры сплошной спектр ППС превращается в дискретный.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

На основе проведенного исследования кинетики нестационарного процесса перезарядки поверхностных состояний границы раздела полупроводник-диэлектрик, можно сделать вывод о том, что экспериментальный сплошной спектр плотности поверхностных состояний $N'_{ss}(E, T)$, определенный при вы-

соких температурах, при численной обработке низкими температурами превращается в дискретный энергетический спектр. Такая сильная температурная зависимость плотности поверхностных состояний обусловлена тем, что производная по энергии от функции, описывавшей вероятность опустошения поверхностных состояний, при низких температурах превращается в дельта-функцию Дирака.

Проведенная работа показала, что моделирование процессов перезарядки поверхностных состояний с помощью численных экспериментов, с использованием экспериментальных значений ППС, полученные при высоких температурах, дает возможность определить дискретный спектр ППС.

Приведенная методика определения низкотемпературной плотности поверхностных состояний увеличивает разрешающую способность нестационарной спектроскопии поверхностных уровней и релаксационных методов, применяется для измерения энергетического спектра плотности состояний.

ЛИТЕРАТУРА

1. Носов Ю.Р., Шилин В.А. Основы физики приборов с зарядовой связью. – М.: Наука, 1986.
2. Секен К., Томпсетт М. Приборы с переносом заряда. – М.: Мир, 1978.
3. Гулямов Г., Кучкаров Х. // Узбекский физический журнал. – 1995. – № 4. – С. 39.
4. Ридли Б. Квантовые процессы в полупроводниках. – М.: Мир, 1986.
5. Зельдович Я.Б., Мышкис А.Д. Элементы прикладной математики. – М.: Наука, 1972.
6. Гулямов Г., Дадамирзаев Г., Набиев Ш.И. // Известия АН УзССР. Серия физ.-мат. наук. – 1988. – № 4. – С. 83.

© Гулямов Г., Шарипбаев Н.Ю., 2010

ВИВЧЕННЯ МЕХАНІЗМІВ ОТРИМАННЯ НАНОСТРУКТУР ОКСИДУ ЦИНКУ З ПАРОВОЇ ФАЗИ

**В.Б. Капустяник, Б.І. Турко, Г.О. Лубочкова, Р.Я. Серкіз,
Д.Л. Вознюк, Н.В. Лень, А.П. Васьків**

*Львівський національний університет імені Івана Франка,
Науково-технічний і навчальний центр низькотемпературних досліджень,
Науково-навчальний центр "Фрактал"
Україна*

Надійшла до редакції 04.01.2010

Вперше методом вирощування з парової фази в атмосфері повітря отримано цілу низку різно-типних наноструктур оксиду цинку: нанонитки, наностержні, нанопояси, наногребінці, тетраподи, нанотрубки. Досліджено вплив температури росту, матеріалу підкладки і металічних частинок-каталізаторів на морфологію наноструктур на основі ZnO. Визначені оптимальні параметри росту з парової фази для різних типів наноструктур оксиду цинку. Розглянуто механізми утворення і росту наноструктур ZnO.

Ключові слова: наноструктури, оксид цинку, парофазний синтез, моделі росту.

Впервые методом роста из паровой фазы в атмосфере воздуха получено целый ряд разнотипных наноструктур окиси цинка: нанонити, наностержни, нанопояса, наногребешки, тетраподы, нанотрубки. Исследовано влияние температуры роста, материала подложки и металлических частиц-катализаторов на морфологию наноструктур на основе ZnO. Определены оптимальные параметры роста из паровой фазы для разных типов наноструктур окиси цинка. Рассмотрены механизмы формирования и роста наноструктур ZnO.

Ключевые слова: наноструктуры, окись цинка, парофазный синтез, модели роста.

The number of manifold zinc oxide nanostructures including nanowires, nanorods, nanobelts, nanocombs, tetrapods and nanotubes were synthesized for the first time by vapor-phase synthesis at atmospheric pressure. Effect of growth temperature, substrate material and metal particles of catalyst on the morphology of ZnO nanostructures has been investigated. The optimal parameters of the vapor-phase growth for different nanostructures have been defined. The mechanisms of ZnO nanostructures formation and growth were proposed.

Keywords: nanostructures, zinc oxide, vapor-phase synthesis, growth models.

ВСТУП

Матеріали, які мають у своїй структурі нанорозмірні елементи, виявляють специфічні, нехарактерні для масивних зразків властивості [1 – 4], котрі можна використати для створення нових приладів і покращення роботи вже існуючих. Наприклад, зменшення часів випромінювання дозволяє застосовувати матеріал для більш високочастотних приладів; збільшення інтенсивності випромінювання покращує чутливість детекторів тощо. Виявлення природи цих явищ, взаємозв'язку між ними та розміром і особливостями структури потенційно може стати основою для розробки ефективних матеріалів для оптоелектроніки та сенсорної електроніки.

Методи отримання наноструктур є доволі різноманітними і постійно удосконалюються.

Особливої уваги на етапі розробки технології наносистем заслуговують питання відтворюваності результатів, релаксації нерівноважних меж розподілу в наноструктурах, забезпечення часової стабільності наносистем та нанокомпозитів. Вирішення цих наукових та технологічних питань дозволить створити нові мікро- і наноелектронні пристрої на основі біфункціональних і багатофункціональних матеріалів [5].

Наноструктури на основі ZnO мають великий потенціал практичних застосувань, зокрема, для проектування короткохвильових нанолазерів, світлодіодів, газових сенсорів, польових транзисторів, нановаг і польових емітерів [6]. Морфологія наноматеріалів на основі ZnO надзвичайно різноманітна – розроблені технології створення нанокілець, на-

носпіралей, нанопоясів, нанониток, тетраподів тощо [7]. Механізми утворення і росту наноструктур ZnO поки-що вивчені недостатньо, у зв'язку з чим викликають значне зацікавлення науковців і технологів. Серед широкого набору методів синтезу наноструктур на основі ZnO [6] вирощування з парової фази вважається одним з найпростіших і найдешевших методів.

В роботі досліджено вплив температури росту, матеріалу підкладки і металічних частинок-катализаторів на морфологію наноструктур на основі ZnO. Визначені оптимальні параметри росту з парової фази для різних типів таких наноструктур.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНЕ УСТАТКУВАННЯ

Наноструктури ZnO отримували вирощуванням з парової фази [8, 9]. Вихідним матеріалом для випаровування є суміш порошоків оксиду цинку (ZnO) високої чистоти та графіту (C) у пропорціях 1:1 та 1:2. Вихідний матеріал і підкладки поміщалися в кварцову трубку. Суміш порошоків розміщували в запаяному кінці трубки, натомість підкладки – поблизу отвору. Кварцова трубка поміщалася в горизонтальну піч. Суміш порошоків нагрівалася до температури 1050 – 850 °С, а підкладки, на які відбувалося осадження, розміщували в зоні температур 900 – 600 °С. Такий розподіл температур підтримувався на протязі однієї години, після чого пічка вимикалася і відбувалося самовільне охолодження до кімнатної температури (рис. 1).

Вивчення морфології поверхні та локальний хімічний аналіз отриманих зразків проводили за допомогою растрового електрон-

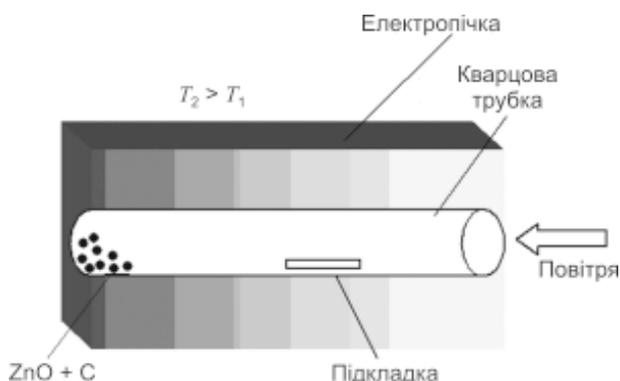


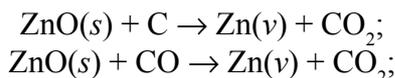
Рис. 1. Схематичне зображення методики вирощування ZnO наноструктур з парової фази.

ного мікроскопа РЕММА-102-02 виробництва ВАТ “SELMІ” (Україна).

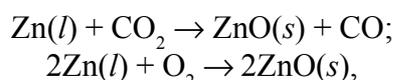
РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТУ ТА ЇХНЄ ОБГОВОРЕННЯ

Механізм формування наноструктур ZnO в методі вирощування з парової фази (рис.1) можна описати за допомогою таких реакцій [10]:

1) в області температур T_2 відбуваються реакції відновлення



2) в області температур T_1 відбуваються реакції окиснення



де v, l, s – позначення агрегатних станів: пари, рідини і твердого тіла відповідно.

Реакції відновлення відбуваються з вихідним матеріалом при високій температурі. В результаті утворювалася пара Zn, яка переміщалася в бік відкритого кінця кварцової трубки з меншою температурою та вищим парціальним тиском кисню, де конденсувалася в рідкі крапельки на поверхні підкладок та кварцової трубки. Далі крапельки поступово окиснювалися і кристалізувалися.

Нами було вирощено велику групу наноструктур оксиду цинку (рис. 2) на різних типах підкладок (сапфір, кварц, кремній) та за різних технологічних умов.

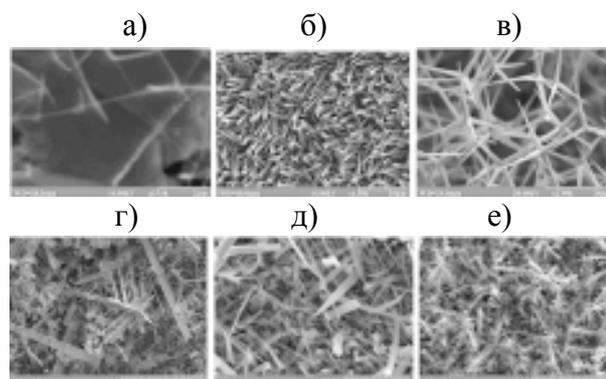


Рис. 2. Мікрофотографії ZnO наноструктур, вирощених з парової фази: а) нанодропи; б) наностержні; в) тетраподи; г) наногребінці; д) нанопояси; е) нанотрубки.

Апробовані оптимальні технологічні умови для отримання кожного типу наноструктур ZnO наведені у табл. 1.

Технологічні режими росту наноструктур ZnO

Тип наноструктур ZnO	Тип підкладки	Технологічний режим
Нанонитки діаметром $d = 50 \div 100$ нм	кремній (100)	на кремнієві пластини було нанесено острівкові плівки Au або Ag магнетронним напиленням, $T_2 = 800$ °C, $T_1 = 700$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 2.
Наностержні, $d < 1$ мкм	кремній (100)	$T_2 = 850$ °C, $T_1 = 600$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 2.
Трубки, $d < 5$ мкм	кварц аморф.	$T_2 = 1050$ °C, $T_1 = 600$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 1.
Нанопояси	сапфір (0112)	на сапфір було нанесено острівкові плівки Au магнетронним напиленням, $T_2 = 1050$ °C, $T_1 = 600$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 2.
Наногребінці	сапфір (0112)	на сапфір було нанесено острівкові плівки Au магнетронним напиленням, $T_2 = 900$ °C, $T_1 = 600$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 2.
Тетраподи	кремній (100)	$T_2 = 1050$ °C, $T_1 = 600$ °C, ZnO/C – 1 ÷ 2.

Структурно ZnO має три напрями швидкого росту: $[2110]$, $[0110]$ і $[0001]$. Разом з полярною поверхнею ці кристалічні напрями визначають тип наноструктур ZnO.

Оксид цинку має гексагональну кристалічну структуру (рис. 3). В кристалографічному напрямі $[0001]$ (вісь c) спостерігається чергування площин, утворених з іонів Zn^{2+} та іонів O^{2-} , тоді як в напрямках, перпендикулярних до осі c , площини формуються рівною кількістю позитивних та негативних іонів. Цим зумовлена тенденція росту ZnO вздовж осі c , викликана необхідністю мінімізації високої енергії системи внаслідок наявності полярної поверхні [11].

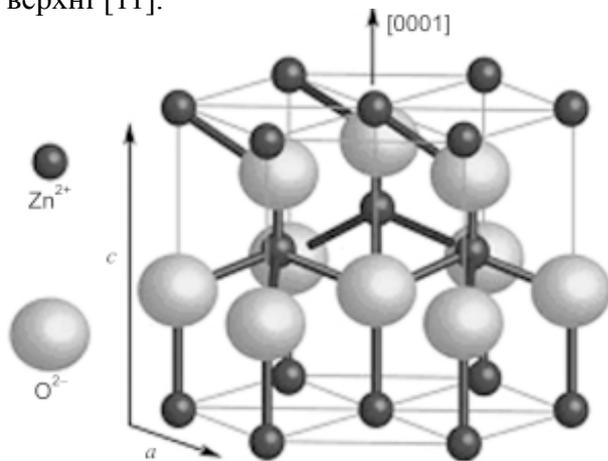


Рис. 3. Гексагональна кристалічна структура ZnO. Площини, перпендикулярні до напрямку $[0001]$, є полярними. Площини, паралельні до напрямку $[0001]$, містять однакову кількість іонів цинку та кисню, внаслідок чого є неполярними.

Нанонитки оксиду цинку ростуть вздовж кристалографічного напрямку $[0001]$. Для їхнього росту як каталізатор використовують частинки золота. Просторовий розподіл каталітичних частинок визначає шаблонний роз-

мір основи для росту нанониток. Його можна задати за допомогою різного роду “маскових” технологій. Нанонитки починають рости з рідкого стану і ростуть до того моменту, поки шар каталізатора перебуває в рідкому стані і є наявними реактанти. В кінцевому рахунку на верхньому кінці нанониток утворюється шар кластерів AuZn [7]. Вибором оптимального співвідношення сталих ґратки підкладки і ZnO та текстури підкладки можна задати орієнтований ріст нанониток (наностержнів) в напрямі, нормальному до підкладки. Розміри частинок каталізатора визначають діаметр нанониток.

Нанопояси ZnO ростуть вздовж кристалографічного напрямку $[01\bar{1}0]$ з передньою і задньою плоскими поверхнями $\pm(2\bar{1}\bar{1}0)$ і боковою поверхнею $\pm(0001)$ [12]. Вони володіють полярною поверхнею (0001) , і можуть також рости при легуванні In чи Li [13]. В цьому випадку нанопояси ростуть вздовж напрямку $[2\bar{1}\bar{1}0]$ (вісь a) зі своїми передньою і задньою великими поверхнями $\pm(0001)$ і боковою поверхнею $\pm(01\bar{1}0)$. Полярні нанопояси схильні до закручування в незамкнуті кільця чи спіралі, що зумовлено необхідністю мінімізації електростатичної енергії. У випадку, коли поверхневий заряд не є скомпенсованим під час росту, закручування нанопоясів у кільце мінімізує або нейтралізує загальний дипольний момент, зменшуючи спонтанну поляризацію, яка індукує електростатичну енергію. Мінімізація повної енергії, яка містить внесок від спонтанної поляризації, а також еластичність, зумовлюють згин і визначають стабільну форму нанопоясів.

В роботі [14] повідомлялося, що поверхня (0001) нанопояса ZnO, завершена атомами цинку, є хімічно активною, а поверхня завершена атомами кисню, є інертною. Це й визначає ріст наногребінців тільки з хімічно активних граней нанопояса.

Вважається, що кристалізація починається на межі розподілу краплинок і поверхні підкладки [15], і формування трубок ZnO є таким: кожна краплина Zn починає кристалізуватися на краях контактної області з поверхнею підкладки, утворюючи ядро майбутньої трубки. Схематично процес формування ZnO трубок зображений на рис. 4.

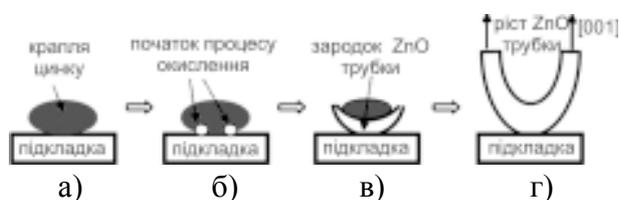


Рис. 4. Схематичне зображення процесу формування ZnO трубок: (а) – конденсація пари цинку на підкладку; (б) – початок процесу окиснення на межі дотику краплини з підкладкою та навколишнім кисневмісним середовищем; (в) формування чашоподібного зародка трубки ZnO; (г) – ріст ZnO трубки вздовж напрямку [0001].

Згідно з моделлю “окта-двійників” [16], зародки ZnO, сформовані в кисневмісній атмосфері, є окта-двійниковими зародками і складаються з восьми кристалів пірамідальної форми. Кожен кристал має три бокових грані $(11\bar{2}2)$ та одну грань – основу (0001) (рис. 5а). Вісім чотиригранних кристалів сполучаються до купи боковими пірамідальними гранями, формуючи восьмигранник. Поверхня окта-двійника повністю формується з площин-основ чотиригранних кристалів. Важливим є також те, що усі двійники є інверсійного типу, тобто полярність здвоєних кристалів не є дзеркально-симетричною щодо контактних граней, а є антисиметричною. Таким чином, поверхня окта-двійника складається з восьми по чергово розміщених додатних $(+c)$ (0001) та від’ємних $(-c)$ площин $(000\bar{1})$ (рис. 5б). Як вже було сказано при розгляді механізму росту нанониток та нанопоясів, кристалографічний напрям $[0001]$ є напрямом найшвидшого росту при формуванні наноструктур ZnO. Окта-двійник має чотири позитивно заряджені поверхні (0001) і чотири негативно

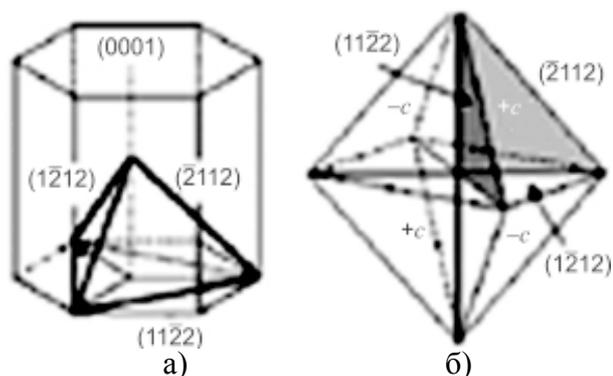


Рис. 5. Поверхня окта-двійника.

заряджені поверхні $(000\bar{1})$. Позитивно заряджені поверхні закінчуються іонами цинку, які можуть відігравати роль центрів конденсації пари. Це в результаті приводить до росту “ніжок” майбутнього тетрапода вздовж чотирьох напрямів $[0001]$ з геометричною конфігурацією, аналогічною за виглядом до конфігурації хімічних зв’язків в кристалічній ґратці алмазу [17].

ВИСНОВКИ

Методом вирощування з парової фази в атмосфері повітря вперше отримано різноманітні наноструктури оксиду цинку: нанонитки, наностержні, нанопояси, наногребінці, тетраподи.

Вивчено механізми утворення і росту наноструктур ZnO, досліджено вплив температури росту, матеріалу підкладки і металічних частинок-каталізаторів на морфологію наноструктур на основі ZnO. Визначені оптимальні параметри росту з парової фази для різних типів наноструктур оксиду цинку.

Отримані наноструктури володіють дуже розвинутою поверхнею, яка може ефективно поглинати різні гази, що і передбачає можливість застосування такого роду матеріалів в хімічних сенсорах.

Робота виконана при підтримці Міністерства освіти і науки України.

ЛІТЕРАТУРА

1. Turko V.I., Kapustianyk V.B., Rudyk V.P., Lubochkova G.A., Simkiv B.A. Investigation of the intrinsic absorption edge in nanostructured polycrystalline zinc oxide thin films//Journal of Applied Spectroscopy. –2006. – Vol. 73, № 2. – P. 222-226.
2. Турко В.І., Капустяник В.Б., Рудик В.П., Партика М.В., Квасницья М.В., Васьків А.П.

- Проявление размерного эффекта в поведении края собственного поглощения наноструктурированных поликристаллических тонких пленок оксида цинка//Журн. прикл. спектроскопии. – 2007. – Т.74, № 2. – С. 274-276.
3. Kapustianyk V., Turko B., Kostruba A., Saharaoui B., Sofiani Z., Dabos-Seignon S., Barwinski B., Eliyashevskiy Yu. Influence of size effect and sputtering conditions on the crystallinity and optical properties of ZnO thin films//Optics Communications.–2007.–№269 (2).–P. 346-350.
 4. Kapustianyk V., Panasiuk M., Lubochkova G., Turko B., Rudyk V., Partyka M., Serkiz R., Voznyuk D. Exciton spectra of the nanostructured zinc oxide//J. of Phys. Studies.–2008. – Vol. 12, № 2. – P. 2602-1-2602-6.
 5. Фреїк Д.М., Яцишин Б.П. Технологічні аспекти нанокластерних і нанокристалічних структур//Фізика і хімія твердого тіла.–2007.– Т. 8, № 1. – С. 7-24.
 6. Schmidt-Mende L., MacManus-Driscoll J. ZnO – nanostructures, defects and devices//Materials Today. – 2007. – № 10. – P. 40-48.
 7. Ozgur U., Alivov Y., Liu C., Teke A., Reschikov M., Dogan S., Avrutin V., Cho S., Morkoc H. A comprehensive review of ZnO materials and devices//J. of Appl. Phys. – 2005. – № 98. – P. 041301-1-041301-103.
 8. Canha T., Hoaa T., Longa N., Tuyena N., Anha H., Nghiab N. Synthesis of ZnO nanowires using a vapor transport method//Proceedings of The Second International Workshop on Nanophysics and Nanotechnology (IWONN'04). – 2004. – P. 169-172.
 9. Капустяник В.Б., Панасюк М.Р., Турко Б.І., Лубочкова Г.О., Серкіз Р.Я., Дубов Ю.Г. Природа фотолюмінесценції наноструктур на основі оксиду цинку//Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – № 1. – С. 112-116.
 10. Wang D.D., Yang J.H., Yang L.L., Zhang Y.J., Lang J.H., Gao M. Morphology and photoluminescence properties of ZnO nanostructures fabricated with different given time of Ar//Cryst. Res. Technol. – 2008. – Vol. 43, № 10. – P. 1041-1046.
 11. Wang Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications//J. Phys.: Condens. Matter. – 2004. – № 16. – R829-R858.
 12. Pan Z.W., Dai Z.R., Wang Z.L. Nanobelts of semiconducting oxides//Science. – 2001. – № 291. – P. 1947-1949.
 13. Kong X.Y., Wang Z.L. Spontaneous polarization-induced nanohelices, nanosprings, and nanorings of piezoelectric nanobelts//Nano Lett. – 2003. – №3. – P. 1625-1631.
 14. Wang Z.L., Kong X.Y., Zuo J.M. Induced growth of asymmetric nanocantilever arrays on polar surfaces//Phys. Rev. Lett.–2003.– Vol. 91, № 18. – P. 185502-1-185502-4.
 15. Yao B.D., Chan Y.F., Wang N. Formation of ZnO nanostructures by a simple way of thermal evaporation// Appl. Phys. Lett. – 2002. – № 81. – P. 757-760.
 16. Dai Y., Zhang Y., Wang Z.L. The octa-twin tetraleg ZnO nanostructures//Solid State Communications.–2003. – Vol. 126, № 11. – P. 629-633.
 17. Iwanaga H., Shibata N., Nittono O., Kasuga M. Crystal growth in c direction and crystallographic polarity in ZnO crystals//J. Cryst. Growth. – 1978. – Vol. 45. – P. 228-232.
 18. Takeuchi S., Iwanaga H., Fujii M. Octahedral multiple-twin model of tetrapod ZnO crystals//Philos. Mag. 1994. – Vol. A 69. – P. 1125-1129.

© Капустяник В.Б., Турко Б.І., Лубочкова Г.О., Серкіз Р.Я., Вознюк Д.Л., Лень Н.В., Васьків А.П., 2010

АДГЕЗИОННЫЕ ХАРАКТЕРИСТИКИ ПОКРЫТИЙ И МЕТОДЫ ИХ ИЗМЕРЕНИЯ

В.М. Лунёв, О.В. Немашкало

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

Поступила в редакцию 26.02.2010

В работе проанализированы информационные потоки за 1980 – 2009 г. на основе Баз Данных MSCI, INIS, и Inspec по результатам исследований прочности сцепления покрытий с подложкой и методы ее измерения. Проведенный анализ показывает, что основными методами, применяемыми для определения адгезии, являются метод отрыва покрытия от подложки и метод царапания. На долю последнего приходится ~70% применений. Наиболее высокие значения прочности сцепления получены при осаждении покрытий из плазмы вакуумного дугового разряда при предварительной очистке поверхности подложек высокоэнергетичными ионами осаждаемого материала (310 МПа для пленок никеля на подложках из ковара).

Ключевые слова: покрытия, адгезия, отрыв, царапание, наноиндентирование.

У роботі проаналізовані інформаційні потоки за 1980 – 2009 р. на основі Баз Даних MSCI, INIS, і Inspec за результатами досліджень міцності зчеплення покриттів із підкладкою і методи її вимірювання. Проведений аналіз показує, що основними методами, вживаними для визначення адгезій, є метод відриву покриття від підкладки і метод шкрябання. На долю останнього припадає ~70% застосувань. Найбільш високих значень міцності зчеплення було набуто при осадженні покриттів із плазми вакуумного дугового розряду при попередньому очищенні поверхні підкладок високоенергетичними іонами осадженого матеріалу (310 Мпа для плівок нікелю на підкладках із ковару).

Ключові слова: покриття, адгезія, відрив, шкрябання, наноіндетация.

The paper presents the analysis of information flows for 1980 to 2009, relying on the MSCI, INIS and Inspec Databases related to the investigations into the bond strength of coatings to the substrate and the methods of adhesion strength measurement. The analysis shows the method of coating separation from the substrate and the scratching method to be the basic methods applied for determining adhesion. About 70% of applications fall on the scratching method. The highest adhesion strengths were obtained when the coatings were deposited from the vacuum arc discharge plasma with a preliminary cleaning of substrate surfaces by high-energy ions of the material deposited (310 MeV for nickel films on kovar substrates).

Keywords: coating, adhesion, detachment, scratching, nanoindentation.

Одной из важнейших характеристик покрытий является прочность их сцепления с подложкой. В большинстве работ по получению пленок изучаются не только их структура, фазовый состав, механические характеристики и т.д., но и адгезионные свойства.

Применяемые в промышленности методы контроля прочности сцепления основаны на таких методиках как крацевание, изгиб, растяжение, нанесение сетки царапин и т.д. [1]. Однако эти методы не дают количественных значений величины прочности сцепления. Для количественного определения прочности сцепления используют метод прямого отрыва пленки от подложки [2 – 11], либо сдвига относительно последней [5]. С этой целью к поверхности пленки приклеивают либо припаивают металлические стержни, к которым затем прикладывается растягивающее усилие. К недостатку данного метода следует отнести вероятность проникновения материала

припоя либо клея на границу раздела пленка-подложка и изменения характеристик сцепления. В случае прямого отрыва разрыв обычно начинается в точке, где локальное напряжение превышает локальную прочность. В этом случае, естественно, результаты измерения усилий отрыва нельзя отнести к определенной площади. Однако, для оценки работоспособности покрытия вполне достаточно отнести усилия отрыва к проекции площади отрыва на плоскость перпендикулярную действующей силе. При определении прочности сцепления методом сдвига усилие направлено на слой покрытия касательно поверхности подложки.

Для определения адгезионной прочности покрытий методом отрыва без применения клеевых соединений и пайки используют метод штифтов [3, 12, 13]. Суть этого метода состоит в следующем. В конусообразное от-

верстие матрицы свободно помещают штифт конусообразной формы (рис. 1).

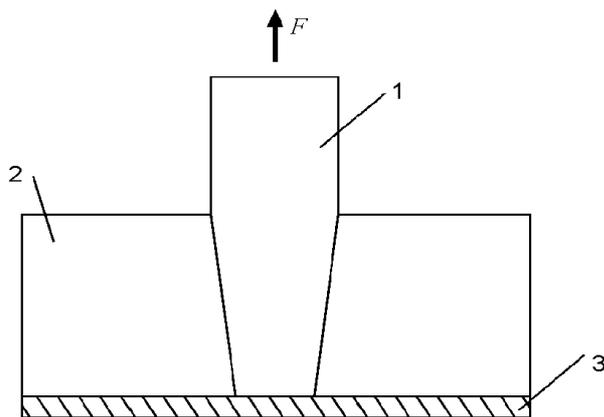


Рис. 1. Определение прочности сцепления покрытий методом штифтов: 1 – штифт, 2 – матрица, 3 – покрытие.

После этого одновременно на торец штифта и поверхность матрицы наносят покрытие. Для определения адгезионной прочности к штифту прикладывают силу. Под действием этой силы происходит отрыв одной части пленки от торцевой поверхности штифта, в то время как другая ее часть служит своеобразной опорой. Прочность сцепления оценивают по формуле: $\sigma = F/\pi r^2$, где F – сила отрыва, а r – радиус торца штифта. Однако, этот метод имеет ряд недостатков. Он применим, в основном, для толстых пленок (≥ 100 мкм). Для тонких пленок происходит неравномерный отрыв штифта от пленки и ее прорыв. При испытании хрупких покрытий с высокой адгезией наблюдается разрыв в узком кольцевом зазоре, который прилегает к периметру штифта.

Существует также метод, основанный на возбуждении продольных колебаний ультразвуковой частоты в металлическом цилиндре, на торец которого нанесено покрытие [14]. Отрыв покрытия от поверхности металла происходит в момент, когда сила, возникающая в покрытии и вызываемая колебаниями частоты, превышает силы сцепления. Вместе с тем, этот метод из-за сравнительной сложности не нашел широкого применения.

Для определения прочности сцепления покрытий и их физико-механических свойств используют также метод царапания [6, 7, 15 – 39]. Царапающие устройства по конструкции, как правило, аналогичны тому, которое было использовано в работе [15]. Это устройство (рис. 2) состоит из коромысла, на одном конце которого размещено царапающее острие (индентор). Нагрузка на индентор соз-

дается с помощью добавочных грузов. Вначале вся система балансируется так, что индентор лишь слегка касается подложки с покрытием, размещенной на горизонтальном столе. Во время передвижения стола происходит сцарапывание пленки.

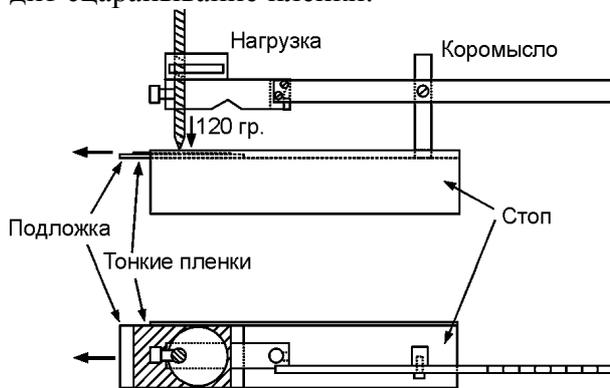


Рис. 2. Схема устройства для измерения адгезионных характеристик покрытий методом царапания [15].

В большинстве царапающих устройств использовались алмазные инденторы конической формы с радиусом закругления вершины в пределах от ~ 13 мкм [25] до 400 мкм [24]. Скорость перемещения индентора составляла, как правило, несколько мм в минуту (3, 7 [30], 10 [24] и др.).

Момент сцарапывания пленки определялся микроскопически, а также при помощи регистрации акустоэмиссионного сигнала, появляющегося при сцарапывании пленок из хрупких материалов [24]. Метод царапания является наиболее простым и быстрым способом оценки адгезионных характеристик. Однако, несмотря на широкое его применение, имеются трудности в количественной оценке прочности сцепления. Как правило, прочность сцепления характеризуют величиной вертикальной (критической) нагрузки на острие, при которой происходит сцарапывание пленки.

При испытании адгезии царапанием образующаяся тончайшая канавка (в зависимости от таких факторов как твердость материала покрытия и подложки, толщина пленки, вертикальная нагрузка на острие и от некоторых параметров, связанных с условиями испытаний) может быть получена в результате [31]:

- пластического деформирования материала покрытия без разрушения (пластически смятая, выдавленная царапина);
- пластического деформирования с последующим срезанием тончайшей стружки;

– хрупкого разрушения, практически без пластического деформирования со скалыванием тончайших участков (сколотая царапина).

Первый и второй случай образования царапины типичны для пластических материалов, а третий для хрупких, таких как, например, нитриды и карбиды переходных металлов.

В настоящей работе проанализированы опубликованные в литературе результаты исследований прочности сцепления покрытий, полученные разными методами на подложках из различных материалов и влияние на прочность способов предварительной очистки их поверхности.

В зависимости от степени загрязнения применяют такие методы очистки как хими-

ческое травление, шлифовка, полировка, промывка в растворах для удаления загрязнений органического происхождения (при наличии таковых), промывка в спирте, либо комбинацию таких методов. Непосредственно перед осаждением покрытий применяют также очистку подложки бомбардировкой высокоэнергетичными ионами. К наиболее широко применяемым методам получения покрытий следует отнести гальванический [2], химический [3], осаждение из порошков металлов в плазменных струях [10, 11], метод газотранспортных реакций [9], магнетронный и вакуумно-дуговой [2 – 5].

В табл. 1 приведены характерные для данных методов значения прочности сцепления покрытий. Из приведенных данных следует,

Таблица 1

Методы получения покрытий и прочность их сцепления с подложкой, определенная методом отрыва

Материал покрытия	Материал подложки	Способ очистки поверхности подложки	Метод получения покрытий	Толщина покрытий, мкм	Способ соединения покрытия с оправкой	Прочность сцепления σ , МПа	Литература
Cu	Al ₂ O ₃	промывка	вакуумно-дуговой	≥ 5	пайка	35	[3]
Ti		очистка ионами кислорода		2		до 101	[4]
Cu	сталь	химическое травление + очистка ионами осаждаемого металла ($V = -3\text{кВ}$, $I_g = 175-280\text{ А}$)	вакуумно-дуговой	10	пайка	240	[2]
	ковар					220	
	Мо					120	
	монель					330	
Ni	ковар					310	
Al	AlN	ионная очистка	в.ч. магнетрон	–		127*	[5]
Ti				–		120*	
Al	Al ₂ O ₃	промывка	магнетрон	4 – 5	клей	23	[3]
Zr	сапфир		электронно-лучевой + облучение ионами N + в ускорителе (130 - 150 кэВ)	200 нм	пайка	> 75	[6]
Ti, Zr	нитрид кремния		электронно-лучевой + облучение ионами N + в ускорителе (400 кэВ)	200 – 300 нм		> 40	[7]
Ti + Ni	алмаз		Ti термическим испарением + Ni гальванический	–		140	[8]
W	Ni		газотранспортный из гексафторида вольфрама	–		100 – 120	[9]
Ni	сталь		из порошков в плазменной струе	–	клей	74	[10]
W	Cu			–	–	135	[11]
Cu	Al ₂ O ₃		химический	3 – 4	клей	25	[3]
Cu	Mo	гальванический	–	пайка	220	[2]	

* – метод сдвига

что самые высокие значения прочности сцепления реализуются при осаждении покрытий ионно-плазменными методами [2, 4, 5], причем существенную роль играет предварительная очистка напыляемой поверхности бомбардировкой высокоэнергетичными ионами. Так, для вакуумно-дуговых покрытий на металлических подложках, предварительно очищенных бомбардировкой ионами осаждаемого металла ($V = -3\text{ кВ}$; $I_g = 175 - 280\text{ А}$) прочность сцепления для меди на стали составила 240 МПа, коваре – 220 МПа, на монели – 330 МПа, а для никеля на коваре – 310 МПа [2].

В ряде работ адгезионные характеристики покрытий с определением прочности сцепления методом отрыва также изучались методом царапания и сравнивались [6, 7].

Так, в работе [6] при помощи электронно-лучевого метода осаждались покрытия из циркония на сапфир. Толщина покрытий составляла 200 нм.

После этого образцы облучались в ускорителе ионами азота с энергией $\sim 140\text{ КэВ}$. При этих энергиях глубина имплантированных ионов была почти равной толщине пленки. Было установлено, что для необлученных образцов и дозах $\leq 10^{15}\text{ см}^{-2}$ прочность сцепления, определенная методом отрыва, и критическая нагрузка при сцарапывании пленки составляют, соответственно, 25 МПа и 10 Г (рис. 3). При увеличении дозы прочности сцепления, характеризуемая этими величинами, возрастает и при дозе $\sim 10^{17}\text{ см}^{-2}$ достигает значений равных 75 Мпа и 1 кГ.

Таким образом, величина адгезии, характеризуемая значением критической нагрузки при сцарапывании пленки, позволяет оптимизировать технологические процессы получения покрытий по таким параметрам, как режимы их осаждения, способ подготовки поверхности подложки и т.д. и оценивать их качество. Испытания царапанием проводились для различного типа покрытий, как на металлических подложках, так и на подложках из диэлектрических материалов. Ниже приведены работы иллюстрирующие возможность данного метода.

Так, в работе [30] испытаниями царапанием были определены силы адгезии пленок Cu

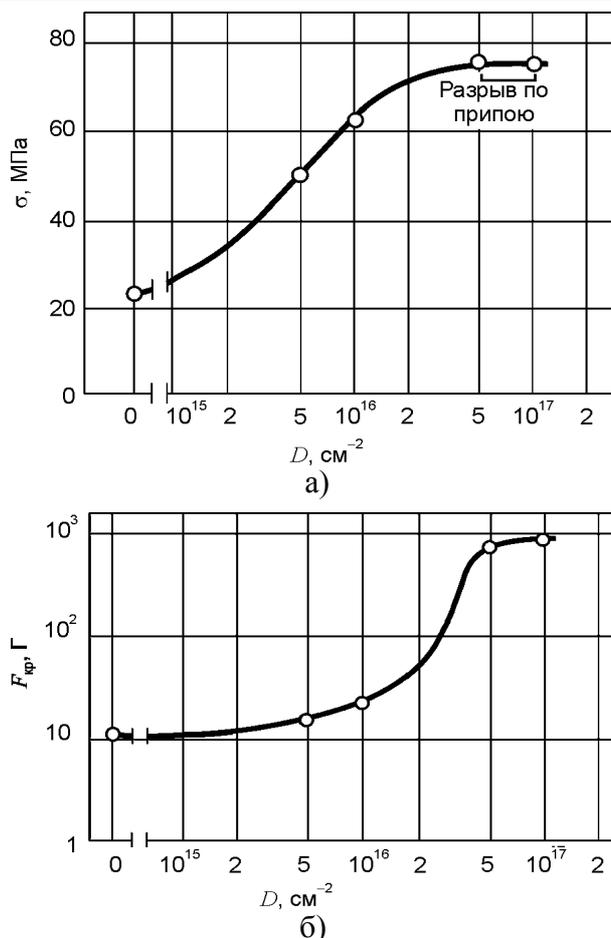


Рис. 3. Прочность сцепления циркониевых покрытий с подложкой из сапфира, определенная методом отрыва – а) и царапанием – б), в зависимости от дозы облучения ионами азота.

толщиной 200 нм на стали, полученных магнетронным распылением. Часть подложек была механически полирована и сразу покрывалась медью. Другие после полировки очищались ионным травлением в среде аргона и только после этого металлизировались. Было установлено, что без ионной очистки критическая нагрузка составляла $< 1\text{ Г}$. С увеличением времени ионного травления до 10 мин. критическая нагрузка возрастала до 10 Г. Дальнейшее увеличение времени травления до 20 мин. приводило к ее снижению до 9 Г.

В работе [26] исследовалась адгезия пленок Cu и Ti толщиной 0,1 – 0,3 мкм на подложках из различных материалов (стекло, Ni, Cu и Al). Покрытия осаждались электронно-лучевым методом, магнетронным и обычным вакуумным испарением. Одновременно с испарением материала электронным лучом покрытие бомбардировалось ионами Ag из источника типа Кауфмана при энергии ионов

0,2 – 2 кэВ. Наилучшие результаты получены при осаждении покрытий с одновременной бомбардировкой ионами. Критическая нагрузка при царапании Cu пленки на стекле составила 20,4 Г, в то время как при обычном вакуумном испарении и с использованием магнетронного метода она равнялась, соответственно, 14,2 и 4,9 Г.

В работе [24] исследовалось влияние радиуса закругления острия конического индентора на критические нагрузки при исследовании царапанием покрытий из TiN и CrN , полученных вакуумно-дуговым методом, на металлических подложках различной твердости. Было установлено, что для инденторов с радиусом закругления острия r в интервале от 100 до 400 мкм критическая нагрузка изменяется как r^m ($m > 1$). Индекс m для данных покрытий слабо зависел от твердости материала подложки. Так, для покрытий из TiN толщиной 2,2 мкм он увеличивался от 1,16 до 1,2 с изменением твердости подложки от 2 до 8 ГПа.

Рядом авторов полученные значения критических нагрузок были использованы для определения сил адгезии в Па, хотя предложенные ими модели многие считают сверхупрощенными [7, 27 – 29].

Так, в работе [28] методом царапания определялась адгезия пленок Ag , Au , Sn , Cu , Zr , Al толщиной до 0,3 мкм на подложках из кремния, стекла, полистирола и т.д. Пленки получались методом испарения в вакууме. Перед осаждением покрытий подложки очищались в тлеющем разряде. В процессе царапания пленок измерялись горизонтальная сила F при такой вертикальной нагрузке, когда на следе от индентора оставалась чистая подложка. Предполагалось, что горизонтальная сила F состоит из суммы трех составляющих. Первая составляющая F_1 есть сила, возникающая при царапании пленки, вторая F_2 затрачивается на полное сцарапывание пленки до подложки (сила адгезии) и третья F_3 есть сила, действующая на индентор при его движении по подложке без покрытия, т.е.

$$F = F_1 + F_2 + F_3. \quad (1)$$

Сила F_2 выражалась в виде:

$$F_2 = \frac{1}{4} \sigma \pi d^2, \quad (2)$$

где d – ширина царапины, σ – прочность сцепления на единицу поверхности. Сила F_1 вычислялась по уравнению:

$$F_1 = dhH, \quad (3)$$

где h – толщина пленки и H – твердость материала покрытия. Прочность сцепления покрытия с подложкой определялась по формуле:

$$\sigma = \frac{4(F - F_3 - dhH)}{\pi D^2}. \quad (4)$$

Определенные таким образом силы адгезии изменялись в зависимости от материала подложки и покрытия. Так, например, для пленок Ag на подложках из кремния, стекла и NaCl она составила 430, 320 и 8,5 МПа, что больше значений, характерных для диэлектрических материалов исследованных методом отрыва (см. табл. 1). Такие же более высокие значения сил адгезии были получены в работах [7, 27, 29].

В работе [27] методом царапания исследовалась адгезия покрытий как из чистых металлов – Al , Cr , Au , так и из нитридов и оксидов – TiN , TiO_2 , SiO_2 и др. толщиной до 800 нм. Покрытия осаждались в магнетронных системах, химическим методом и испарением из жидкой фазы. По величине критической нагрузки проводилась оценка величины адгезии в Па. Использовалась та же модель, что и в работе [28] и аналогичная ей [29]. Было установлено, что прочность сцепления на подложках из стекла изменяется от ~2,7 ГПа для Al до ~2 ГПа для SiO_2 и до 1 ГПа для Au . Результаты подсчета по этим моделям практически совпадают.

В приведенных работах при оценке адгезии использовались известные из литературы характеристики физико-механических свойств материалов покрытия и подложки – микротвердость покрытия [28], коэффициенты Пуассона и модуль Юнга [27]. Вместе с тем, при царапании в тончайших слоях металла возможно упрочнение за счет пластической деформации (наклепа) [31] и усилия, затрачиваемые на деформацию материала покрытия, будут выше значений рассчитанных по коэффициентам, характеризующим физико-механические свойства материалов (4). Возможен также процесс схватывания кон-

татирующих поверхностей в результате налипания частиц металла на индентор и возрастания коэффициента трения. Повидимому эти обстоятельства и приводят при расчетах к более высоким значениям адгезионных характеристик.

В работе [32] методом царапания исследовались образцы из стали Р6М5 с покрытиями из нитрида титана, полученными вакуумно-дуговым методом с различным фазовым составом и структурой. Для этого при напылении изменяли давление азота в камере от $9 \cdot 10^{-3}$ до 2 Па. При царапании происходил прорыв пленки до обнажения подложки и отслоение покрытия. Коэффициент адгезии HSC рассчитывался по отношению площади сколов вокруг царапины $S_{СК}$ к площади царапины $S_{Ц}$:

$$HSC = \frac{S_{СК}}{S_{СК} + S_{Ц}} \quad (5)$$

Микрофотографии царапин на покрытии приведены на рис. 4 [32].

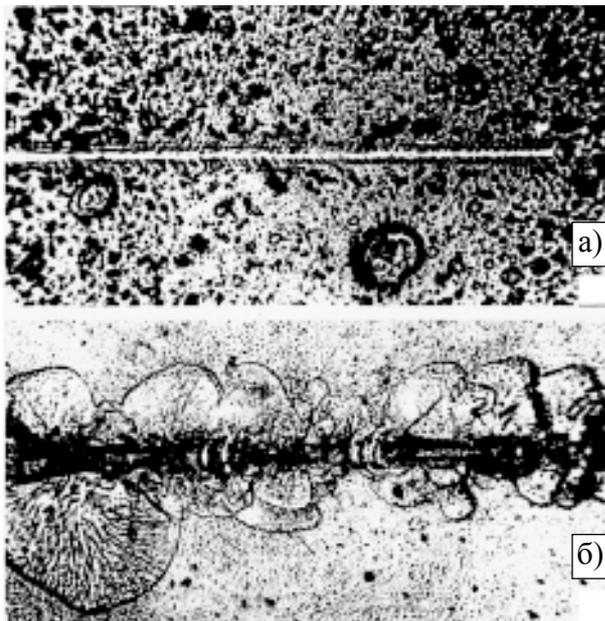


Рис. 4. Микрофотографии царапин на поверхности покрытий TiN, нанесенных на склерометре: а) – $HSC = 1$ – высокая адгезия; б) – $HSC = 0,17$ – адгезия минимальная.

Было установлено, что при низких давлениях азота коэффициент адгезии максимален ($HSC = 1$ при $p = 2 \cdot 10^{-1}$ Па). С увеличением давления азота, когда состав TiN близок к стехиометрическому, коэффициент адгезии уменьшается до $0,25 - 0,35 HSC$. Характерно,

что изменение адгезионных свойств с давлением азота находится в обратной зависимости от изменения стойкости инструмента с покрытием TiN при резании. Таким образом, оценка адгезионных характеристик покрытий методом царапания позволяет оптимизировать технологические параметры получения пленок.

Непрерывное уменьшение характерных размеров электронных и микро-нанозлектромеханических систем, пленочных покрытий и других продуктов нанотехнологий сделало актуальным разработку методов исследования их физико-механических свойств (твердость, модуль Юнга, износостойкость, величина адгезии пленок и т.д.) в наномасштабе [37, 38]. Лидером таких испытаний является наноиндентирование. Этот метод пригоден для решения разнообразных физических задач и выяснения фундаментальных закономерностей поведения нанометровых приповерхностных слоев и субмикронных объемов разных материалов. При исследовании адгезии пленок используют наноинденторы конической формы, либо в виде длинного тонкого лезвия. К индентору прикладывают нормальную нагрузку и одновременно перемещают его вдоль поверхности пленки (царапание).

Величину адгезии выражают в виде удельной работы отслаивания G пленки от подложки. Так, в работе [38] для определения адгезии использовалось уравнение:

$$G = \frac{(F_r)^2 h}{\pi r^4 E}, \quad (6)$$

где F_r – критическая горизонтальная сила начала отрыва пленки от подложки, r – радиус царапины в момент начала отслаивания, h – толщина пленки, E – модуль Юнга. В работе [37] приведены значения адгезии металлических пленок (Cu, Au, Nb) к подложкам из SiO_2 и Al_2O_3 , измеренных методом индентирования. В зависимости от материала покрытия и подложки она изменяется от $\sim 0,5$ до 4 Дж/м^2 . Сравнение этих данных с теоретическими (термодинамической удельной энергией адгезии) показывает их удовлетворительное согласие [37, 40].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенный анализ литературных данных показывает, что основными методами определения адгезии является метод отрыва покрытия от подложки и метод царапания. Метод отрыва применяют, в основном, для толстых пленок, а царапания для тонких. На долю последнего приходится ~70% применений. Если в методе отрыва прочность сцепления определяется в МПа, то при царапании величину адгезии характеризуют критической нагрузкой при которой происходит отслоение пленки. Критическая нагрузка позволяет оптимизировать технологические процессы получения покрытий по таким параметрам как режимы их осаждения, способ подготовки поверхности и т.д. и оценивать их качество. Кроме того, метод царапания дает возможность заменить разрушающие макроиспытания на разовых образцах неразрушающими на одном. В зависимости от способа получения покрытий и подготовки поверхности подложек прочность сцепления, определенная методом отрыва, находилась в интервале от ~20 до ~30 МПа. Наилучшие результаты получены после предварительной очистки поверхности подложек высоко-энергетичными ионами. Так, для покрытий из никеля, осажденных из призмы вакуумно-дугового разряда на подложки из кобальта, поверхность которых предварительно очищалась ионами осаждаемого материала, прочность сцепления составила ~310 МПа.

ЛИТЕРАТУРА

1. Покрытия металлические и неметаллические, неорганические. Методы контроля. ГОСТ 9.302-88.
2. Гринченко В.Т., Капралова Н.А., Кудряшев Н.И., Левин А.М. Нанесение металлических пленок на подложки из различных материалов вакуумным плазменно-дуговым методом, неорганические материалы//Рос. Ак. Наук. – 1992. – Т. 28, № 8. – С. 1630-1634.
3. Schmidbauer S., Hahn J., Richter F. Adhesion of metal coatings on ceramics deposited by different techniques//Surface and Coatings Technology. – 1993. – Vol. 59. – P. 325-329.
4. Piekoszenwski J., Krajewski A. et all. Brazing of alumina ceramics modified by pulsed plasma beams combined with arc PVD treatment//Vacuum. – 2003. – Vol. 70. – P. 307-312.
5. Sheng Zhu, W. Wlosinski. Joining of AlN ceramic to metals usings sputtered Al or Ti films// Journal of Materials Processing Technology. – 2001. – Vol. 109. – P. 277-282.
6. Shoji Noda, Haruo Doi, Osami Kamigaito. Metal-ceramic surface composites formed by a high energy ion irradiation and their mechanical properties//Radiat. Phys. Chem. – 1987. – Vol. 30, Iss 4. – P. 253-261.
7. Shoji Noda, Haruo Doi et all. Improvement for adhesion of thin metal films on ceramics by ion bombardment and application to metal-ceramic joining//Journal of materials science letters. – 1986. – Vol. 5. – P.381-383.
8. Wang Y.H., Wang H.X. et all. Brazing of Ti/Ni-coated Diamond//Key Engineering Materials Vols. – 2001. – Vol. 202-203. – P. 147-150.
9. Sokolov V.K., Yu.M. et. all. Adhesion strength of coating of fluoride-reduced tungsten with nickel//Tsvetnye-Metal. Korolev ly-USSR. – 1983, Iss 11. – P. 66-67.
10. Pershin V., Lufitha M. et. all. Effect of substrate temperature on Adhesion Strength of plasma-sprayed nickel coatings//Journal of Thermal Spray Technology. – 2003. – Vol. 12 (3). – P. 370-376.
11. Костиков В.И., Шестерин Ю.А. и др. Свойства плазменных вольфрамовых покрытий//Физика и химия обработки материалов. – 1982. – № 6. – С. 47-51.
12. Зимон А.Д. Адгезия пленок и покрытий. – М.: Химия, 1977. – 351 с.
13. Liao Yi-de, Li Zhuang-yun, Tang Guo-qun. Evaluation for adhesion strength of coating and substrate by burying beforehand specimen//Journal of Wuhan University of Technology Mater Sci Ed. – 2003. – Vol. 18, Iss 1. – P. 31-35.
14. Демиденко Л. М. Высокоогнеупорные композиционные покрытия. – М.: Металлургия, 1979. – 216 с.
15. Kikuchi A., Baba S., Kinbara A. Measurements of the adhesion of evaporated metal films. III// Journal of the Vacuum Society of Japan. – 1984. – Vol. 27, Iss 5. – P. 448-451.
16. Westergard R., Svahn F. et. all. Novel load-carrying layers to support low-friction PVD-coatings//Surface and Coatings technology. – 2003. – Vol. 176, Iss 1. – P. 14-22.
17. Matyunin V.M., Volkov P.V. et. all. Determination of the mechanical properties and adhesion strength of ion-plasma coatings using sclerometry//Metallovedenie i termicheskaya obrabotka metallov. – 2002. – Iss 3. – P. 36-39.
18. Sui J.H., Cai W. Formation of ZrO₂ coating on the NiTi alloys for improving their surface pro-

- perties//Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms.–2006. – Vol. 251 (2). – P. 402-406.
19. Yonekura D., Murakami R.I. Influence of ion-bombardment on critical load of CrN deposited onto aluminum-alloy by arc ion plating method. P. 1//International Journal of modern Physics. – 2006.– Vol. 20, Iss 25-27, Sp Iss. – P. 3842-3847.
 20. Al-Olayyan Y., Fuchs G., Baney R., Tulenko J. The effect of Zircaloy-4 substrate surface condition on the adhesion strength and corrosion of SiC coatings//Journal of Nuclear Materials. – 2005. – Vol. 346, Iss 2-3. – P. 109-119.
 21. Jyh-Wei Lee, Shih-Kang Tien, Yu-Chu Kuo. The effects of pulse frequency and substrate bias to the mechanical properties of CrN coatings deposited by pulsed DC magnetron sputtering//Thin Solid Films. – 2006. – Vol. 494, Iss 1-2. – P. 161-167.
 22. Youming Liu, Liuhe Li, Xun Cai, Qiulong Chen, Ming Xu, Yawei Hu, Tik-Lam Cheung, Shek C., Paul K. Chu. Effects of pretreatment by ion implantation and interlayer on adhesion between aluminum substrate and TiN film//Thin Solid Films. – 2005. – Vol. 493, Iss 1-2. – P. 152-159.
 23. Gonczy S.T., Randall N. An ASTM standard for quantitative scratch adhesion testing of thin, hard ceramic coatings//J. of Applied Ceramic Technology. – 2005. – Vol. 12, Iss 5. – P. 422-428.
 24. Ichimura H., Ishii Y. Effects of indenter radius on the critical load in scratch testing//Surf. and Coat. Techn. – 2003. – Vol. 165. – P. 1-7.
 25. Suzuki S. Internal stress and adhesion of thin films sputtered onto glass by an in-line sputtering system//Thin Solid Films. – 1999. – Vol. 351. – P. 194-197.
 26. Ektessabi A.M., Sato S., Kitamura H., Masaki Y. Simulation of ion beam assisted deposition-a comparison with experimental results//Vacuum. –1993. – Vol. 44, Iss 3-4. – P. 213-217.
 27. Akira Kinbara, Shigeru Baba, Eiji Kusano. Adhesion measurement of thin films on glass substrates by scratch method//Coatings Glass. – 1999. – P. 218-222.
 28. Benjamin P., Weaver C. Measurement of adhesion of thin films//Proceedings of the Royal Society A.–1960.– Vol. 254, Iss 1277. – P. 163-176.
 29. Hamilton G.M., Goodman L.E. The stress field created by a circular sliding contact//J. Appl. Mech. – 1966. – Vol. 33. – P. 371-376.
 30. Cailler M., Ouis A. et. all. Adhesion strength of copper thin-films to a E24 carbon steel: effect of substrate surface ion bombardment etching//J. Adhesion Sci. Technol. – 1993. – Vol. 7, Iss 2. – P.141-157.
 31. Маслов Е.Н. Теоретические основы процесса царапания металлов. – М.: Наука, 1968. – С. 24-44.
 32. Фукс-Рабинович Г.С., Моисеев В.Ф., Кацура А.А. и др. Использование метода склерометрии для определения адгезионных свойств ионно-плазменных покрытий//Заводская лаборатория. – 1990. – № 2. – С. 95-98.
 33. Akabane T., Sasajima Y., Onuki J. Nanoscratching of metallic thin films on silicon substrate: a molecular dynamics study//J. of Electronic Mater. – 2007. – Vol. 36, Iss 9. – P. 1174-1180.
 34. Arslan E., Baran Ç., Efeoglu I., Totik Y. Evaluation of adhesion and fatigue of MoS₂-Nb solid-lubricant films deposited by pulsed-dc magnetron sputtering//Surf. and Coat. Techn. – 2008. – Vol. 202, Iss 11. – P. 2344-2348.
 35. Chua K., Shen Y.G. Mechanical and tribological properties of nanostructured TiN/TiBN multilayer films//Wear. – 2008. – Vol. 265, Iss 3-4. – P. 516-524.
 36. Zhou L.P., Wang M.P., Wang R., Li Z. et. all. Enhanced adhesion of Cu-W thin-films by ion-beam assisting bombardment implanting//Transactions of Nonferrous Metals Society of China. – 2008. – Vol. 18, Iss 2. – P. 372-377.
 37. Головин Ю.И. Наноиндентирование и механические свойства твердых тел в субмикроробъектах, тонких приповерхностных слоях и пленках (обзор)//Физика твердого тела. – 2008. – Т. 5, № 12. – С. 2113-2142.
 38. Burnett P.J., Rickerby D.S. The relationship between hardness and scratch adhesion//Thin Solid Films. – 1987. – Vol. 154, Iss 1-2. – P. 403-416.
 39. Takeno T., Shiota H., Sugawara T., Miki H., Takagi T. Highly adherent tungsten-containing diamond-like carbon (W-DLC) coating on a NiTi shape memory alloy under 10% tensile strain//Diamond and Related Materials. – 2009. – Vol. 18, Iss 2-3. – P. 403-406.
 40. Volinsky A., Moody N., Gerberich W. Interfacial toughness measurements for thin films on substrates//Acta Materialia. – 2002. – Vol. 50, Iss 3. – P. 441-466.

МИКРОСТРУКТУРА МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ В ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОМ КРЕМНИИ И ЕЕ ВЛИЯНИЕ НА ПЕРЕНОС НОСИТЕЛЕЙ ЗАРЯДА

Б.М. Абдурахманов, Л.О. Олимов, Ф. Абдуразаков

*Андижанский государственный университет им. З.М. Бабура
Узбекистан*

Поступила 11.02.2010

Экспериментально исследованы микроструктура и морфология границ зерен поликристаллического кремния полученного разными способами. Поверхность зерен размером 100 – 300 мкм изобилует выступами и микропустотами размером ~ 10 мкм. На межзеренных границах имеются скопления примесей, определяющие совместно с зарядовыми состояниями ход температурной зависимости удельного сопротивления поликристаллического кремния.

Ключевые слова: поликристаллический кремний, микроструктура, зерна, межзеренные границы, микропустота, кислородосодержащие комплексы, примеси, поверхность, металлические или металл-оксидные пленки, химический элемент, сегрегации, удельное сопротивление.

Експериментально досліджена мікроструктура та морфологія границь зерен полікристалічного кремнію отриманого різними способами. Поверхня зерен розміром 100 – 300 мкм покрита численними виступами та мікропорожнечами розміром ~ 10 мкм. На міжзерених границях присутні скупчення домішок, що визначають разом із зарядовими станами хід температурної залежності питомого опору полікристалічного кремнію.

Ключові слова: полікристалічний кремній, мікроструктура, зерна, міжзернові границі, мікропорожнеча, кисневовмісткі комплекси, домішки, поверхня, металеві або метал-оксидні плівки, хімічний елемент, сегрегації, питомий опір.

Experimentally studied the microstructure and morphology of grain boundaries of polycrystalline silicon obtained by different methods. The surface of the grain size of 100 – 300 microns is replete with bumps and micro-sized voids? ~ 10 microns. In between the grain boundaries are accumulations of impurities that determine the charge states with the temperature dependence of resistivity of polycrystalline silicon.

Keywords: polycrystalline silicon, microstructure, grain, between grains boundaries, microvoids, oxygenated complexes, impurities, surface, metal or metal-oxide film, chemical element, segregation, resistivity.

Межзеренные границы (МЗГ) в поликристаллических полупроводниках, в том числе, и в поликристаллическом кремнии (ПК) являются центрами скопления дефектов, и остаточных примесей из исходного сырья, а также легирующих примесей специально вводимых в ПК. Эти скопления создают локализованные зарядовые состояния (ЗС) [1, 2]. Заполнение ЗС на МЗГ приводит к изменению высоты потенциальных барьеров, что существенно влияет на дрейф носителей заряда. Воздействие нагрева при технологических обработках или эксплуатации готовых полупроводниковых приборов на основе ПК структур может привести к существенному изменению степени заполнения ЗС на МЗГ

и, следовательно, к изменению электропроводности ПК. Количественная оценка этих процессов до сих пор остается нерешенной задачей. Данная работа посвящена исследованию микроструктуры МЗГ и влияния вариации температуры в диапазоне 300 ÷ 800 К на электроперенос в ПК структурах.

В качестве исследуемого материала выбраны образцы поликристаллического кремния *p*-типа проводимости, с удельным сопротивлением $\rho \sim 1$ Ом·см, полученные двумя методами литья [3, 4], а также методом порошковой технологии [5]. Для исследования микроструктуры МЗГ использовался рентгено-спектральный микрозондовый анализ, а измерения удельного сопротивления (ρ) вели с

использованием модернизированного четырехзондового и Ван-дер-Пау методов. Измерения ρ проводились в полуавтоматическом режиме, как при повышении температуры от 300 К до 800 К, так и на этапе ее понижения, т.е. в процессе остывания образцов. Наряду с непрерывной автоматической записью изменения измеряемой величины с изменением температуры проводились и дискретные измерения при выдержке образцов при выбранной температуре в течение 5 мин. с точностью ± 2 К.

Известно, что локализация носителей на поверхностных состояниях МЗГ, а также протекающие на них рекомбинационные процессы оказывают сильное влияние на основные электрофизические параметры образцов: проводимость, работу выхода и др. Изучение микроструктуры поверхностных состояний в межкристаллических областях дает возможность объяснить их физические особенности и их влияние на диффузию и дрейф носителей заряда под влиянием внешнего электрического поля.

На рис. 1 приведена микрофотография МЗГ упомянутых образцов ПК. Видно, что поверхность зерен во всех случаях изобилует разнообразными сложными структурами. Отметим, что зерна с размером $\sim 100 \div 300$ мкм обладают шероховатой поверхностью с размерами выступов и микропустот < 10 мкм.

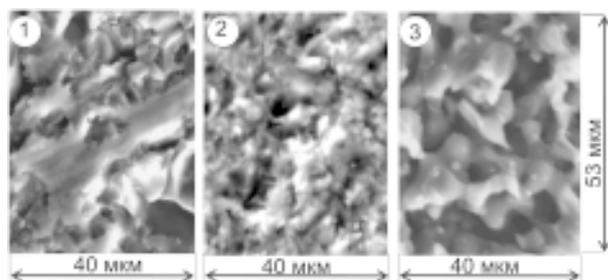


Рис. 1. Микрофотография МЗГ ПК, полученного разными способами. 1 – вторичный литой поликристаллический кремний [3]; 2 – ПК, полученный методом литья в фирме “Wacker” [4]; 3 – ПК, полученный по порошковой технологии [5].

Анализ химического состава поверхности зерен, т.е. непосредственно области МЗГ, показал наличие кислородосодержащих комплексов, табл. 1. Выяснено, что концентрация примесей увеличивается от ядра зерна до края его поверхности.

Таблица 1

Element	Порошковая технология [5]		Литой [3]		Литой [4]	
	Element, %	Atomic, %	Element, %	Atomic, %	Element, %	Atomic, %
SiK	43,14	94,50	70,65	98,34	73,76	98,86
SK	0,80	1,54	1,08	0,52	0,88	0,48
ClK	0,28	0,48	0,45	0,34	0,65	0,24
NaK	0,40	1,08	–	–	–	–
KK	0,05*	0,08*	–	–	–	–
CaK	0,52	0,80	0,17	0,24	0,37	0,21
FeK	1,38	1,52	0,23	0,21	0,73	0,21
CoK	–	–	–	0,12	–	–
MgK	–	–	–	0,23	–	–
	46,58	100,00	72,58	100,00	76,39	100,00

Из табл. 1 видно, что образцы ПК, полученные разными методами существенно отличаются как содержанием кремния в областях МЗГ так и составом и концентрацией в них других примесей, а именно, содержание кремния в МЗГ ПК, полученном порошковой технологией, – составляет всего 43,14%, в литом вторичном ПК содержание кремния на МЗГ – 70,65% и в образце литого ПК фирмы “Wacker” – 73,76%. Объем микропустот на единицу объема МЗГ у разных видов ПК также отличается и составляет от $\sim 23,6\%$ до $\sim 53,4\%$.

Из полученных данных следует, также, что при кристаллизации, т.е. формировании поверхности зерен, в области МЗГ образуются металлические или металл-оксидные пленки из химических элементов, присутствующих в расплаве и вытесняемых при кристаллизации за счет процессов сегрегации [1] из объема на поверхность зерен. Полученные данные коррелируют с современными представлениями о конфигурации и структуре зерен и МЗГ, изложенными в [1] и развитыми автором в [6, 7]. С известными допущениями совокупность двух контактирующих зерен ПК, разделенных МЗГ, представлена на рис. 2.

Здесь, 1 – ядро зерна ПК, представляющего собой монокристалл, ориентированный относительно конкретного фронта кристаллизации, имевшего место при получении ПК. Область 1 практически однородно легирована мелкими донорами (P, As, Sb) или акцепторами (B, Al), специально вводимыми в расплав при получении ПК, а также неконтролируе-

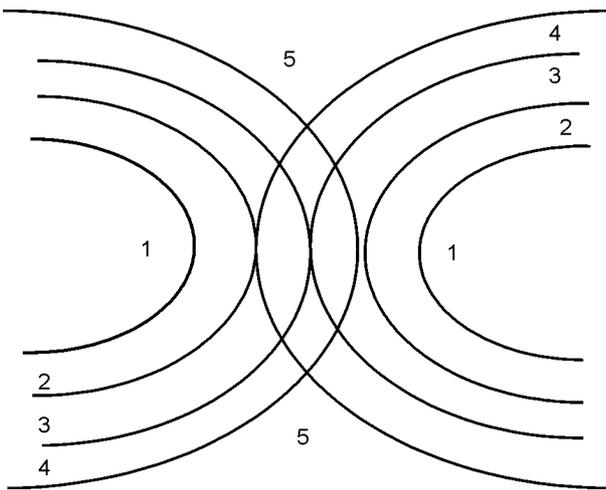


Рис. 2. Схема контакта зерен в ПК.

мыми, остаточными примесями, имевшимися в исходном сырье [8]. Концентрация этих примесей определяется чистотой исходного сырья и их пределом растворимости в монокристаллическом кремнии. Исходя из технологии литого вторичного ПК [3], можно утверждать, что ядро содержит также углерод и кислород в концентрациях не менее 10^{16} см^{-3} .

Область 2 зерна ПК является пограничной зоной монокристалла и, в отличие от ядра изобилует ростовыми дефектами, дислокациями и другими структурными нарушениями, обусловленными процессом их вытеснения на периферию в актах кристаллизации. Согласно законам сегрегации сюда же при кристаллизации вытесняются и примеси, как специально введенные, так и перешедшие в расплав из исходного сырья. Априори, можно утверждать, что в пограничной области имеется достаточно большая концентрация углерода, попадающего в расплав из исходного сырья, а также из графитовых тиглей и других, разогретых до высокой температуры в процессе получения ПК, углеродных изделий, контактирующих с сырьем и расплавом кремния, а также кислорода. Концентрация примесей в пограничной области 2 значительно выше, чем в ядре 1 зерна, вплоть до образования сильно легированных микрообластей с характеристиками вырожденного полупроводника или полуметалла, перемежающихся или чередующихся.

Области 3 и 4 представляют собой поверхностные пленки из окислов самого кремния,

окислов, вытесненных на поверхность металлических примесей, а также островки металлических пленок, образовавшиеся из скоплений примесей металлов.

На рис. 2 схематично приведены также области 5, которые можно характеризовать как микропустоты, распределенные на поверхности зерен, за исключением, мест нахождения так называемых, проводящих мостиков, образованных, очевидно, в точках прямых контактов металлических или полуметаллических поверхностных слоев 4, принадлежащих отдельным контактирующим друг с другом зернам.

Представляет интерес, выяснить каким образом влияет концентрация примесных зарядовых состояний МЗГ на электроперенос носителей заряда.

На рис. 3 приведены, температурные зависимости удельного сопротивления в исследованных материалах. Кривые построены на основе данных, полученных в полуавтоматическом режиме при многократных подъемах температуры со скоростью 20 град/мин. а также в процессе охлаждения образцов со скоростью 10 град/мин. Точки на кривых соответствуют дополнительным дискретным измерениям при фиксированных температурах.

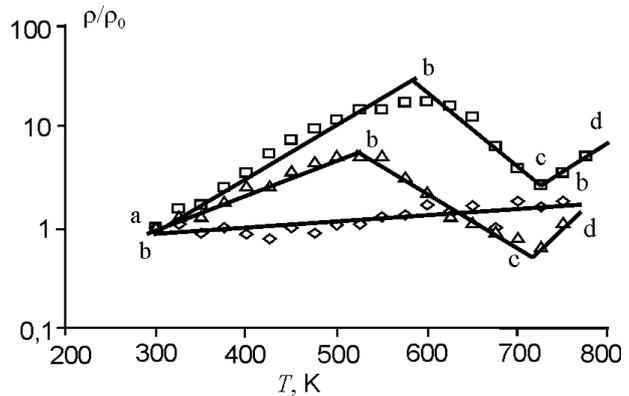


Рис. 3. Зависимость удельного сопротивления образцов поликристаллического кремния от температуры. — — вторичной литой ПК; —◇— ПК полученный по порошковой технологии; —△— литой ПК фирмы Wacker.

Наблюдаемые изменения удельного сопротивления в зависимости от температуры можно условно разделить на три участка a-b, b-c и c-d, и объяснить в рамках модифицированной модели Сетто [9]. Удельное сопротивление описывается выражением:

$$\rho = \frac{kN_c}{q\langle a \rangle A^* T N_G} \exp(q\phi/kT), \quad (1)$$

где q – заряд электрона, k – постоянная Больцмана, $\langle a \rangle$ – размер зерна, A – эффективная постоянная Ричардсона, T – температура, N_c – эффективная плотность состояний, N_G – концентрация электрически активной легирующей примеси, ϕ – высота потенциального барьера на границе зерен. Высота потенциального барьера

$$\phi_B = Q_i^2 / (8\epsilon\epsilon_0 q N_G). \quad (2)$$

Здесь, Q_i – пограничный производный заряд в МЗГ.

Из (2) видно, что увеличение захваченного заряда Q_i на локализованных ловушках в МЗГ приводит к увеличению ϕ , и это одновременно приводит к увеличению ρ на участке (а–b). Рост удельного сопротивления с ростом температуры на образцах литого ПК фирмы Wacker (–Δ–) наблюдается до ~525 К, а на образцах вторичного литого ПК (– –) до ~600 К. Экспериментально определено, что подвижности носителей заряда у всех типов образцов на упомянутых участках (а–b) уменьшаются. Дальнейшее увеличение температуры сопровождается уменьшением плотности состояний, и это приводит к уменьшению ρ ПК фирмы Wacker (–Δ–) в диапазоне температур 525 ÷ 725 К. Для вторичного литого ПК (– –) участок (b–c) лежит в диапазоне температур ~600 ÷ 725 К. Рост ρ при дальнейшем повышении температуры может быть связан с ростом влияния рекомбинационных центров. Известно, что атомная структура межзеренных границ (МЗГ) в кристаллах с ковалентными связями, имеет нарушения типа разорванных связей, которые образуют дополнительные энергетические уровни в запрещенной зоне [1, 2, 9, 10]. Кроме того, увеличение температуры ПК приводит к диффузии атомов кислорода с поверхности, а также к образованию преципитатов SiO_x или Si_yO_x как в приповерхностном объеме зерен, так и на МЗГ [10]. При взаимодействии атомов кислорода с вакансиями образуются различные центры вакансии (A , E , H и др.). На наш взгляд, при увеличении температуры взаимодействие разорванных связей, вакан-

сий и атомов кислорода приводит, в конечном счете, к образованию скоплений ловушек на МЗГ, а рекомбинация и эмиссия H_3 – к изменению энергетического уровня ловушек и, по аналогии с процессами реструкции рекомбинационных центров в ПК под действием светового излучения высокой интенсивности [11], самой природы МЗГ [1, 2, 9]. Изменение удельного сопротивления вблизи ~710 К можно объяснить влиянием термодоноров, причем в случае ПК, по-видимому, наблюдается совместное действие термодоноров как внутри зерен, так и на их поверхности. Такое яркое проявление влияния термодоноров у ПК еще раз указывает на значительность вклада межзеренных границ в свойства ПК, поскольку, именно, туда при кристаллизации ПК вытесняется избыточный для зерен, растворенный в расплаве кислород, ответственный за образование комплексов SiO_4 , дающих термодоноры.

Этот механизм удовлетворительно принимается и для образца ПК, полученного порошковой технологией (–∅–). Монотонное изменение его удельного сопротивления при подъеме температур от ~300 К до ~800 К можно объяснить пассивацией рекомбинационных центров атомами щелочных металлов (K, Na), которые в отличие от других образцов ПК имеются в большом количестве в этом материале (табл. 1) и вытесняются при кристаллизации на границы зерен. Действительно при адсорбции или десорбции щелочных металлов, например, натрия или калия, в МЗГ образуются различные комплексы вакансий и кислородосодержащих центров, например, LiO^+ , Li-V , 4Li-V [10, 12], и одновременно происходит пассивация рекомбинационных центров [13, 14]. Поэтому удельное сопротивление у данного ПК с повышением температуры увеличивается монотонно, и пиков, т.е. участков роста, а затем уменьшения, как в обоих случаях литого ПК, в которых нет щелочных металлов, не наблюдается.

Полученные результаты, а также предложенная упрощенная модель двух контактирующих зерен расширяют представления о микроструктуре границ зерен в ПК и приближают решение задачи по управляемому соз-

данию заданных зарядовых состояний на МЗГ с помощью легирования ПК в процессе его получения конкретным набором акцепторных или донорных примеси.

ЛИТЕРАТУРА

1. Полукристаллические полупроводники. Физические свойства и применения/Пер. с англ./ Под. ред. Харбек Г. – М.: Мир, 1989. – 344 с.
2. Фаренбрух А., Бьюб Р., Солнечные элементы. – М.: Энергоатомиздат, 1987. – 176 с.
3. Абдурахманов Б.М., Ачилов Т.Х., Кадыров А.Л., и др.//Гелиотехника. – 1992. – № 4. – С. 8-14.
4. Саидов М.С., Билялов Р.Р., Мухамадиев Р.Э., Чирва В.П.//Гелиотехника. – 1987. – № 6. – С. 18-20.
5. Способ изготовления кремниевых пластин для солнечных элементов/ Зайнабидинов С., Алиев Р., Мансуров Х./ Заявка на патент №20030030 от 15.01.2003.
6. Олимов Л.О.//Узбекский физический журнал. – 2005. – № 3. – С. 231-233.
7. Олимов Л.О.//Узбекский физический журнал. – 2007. – № 5-6. – С. 361-365.
8. Венгин С.И., Чистяков А.С. Технический кремний. – Металлургия, 1972. – 400 с.
9. Тонкие полукристаллические и аморфные пленки. Физика и применения/Пер. с англ./ Под ред. Л. Казмерски. – М.: Мир, 1983. – 304 с.
10. Вавилов В.С., Киселев В.Ф., Мукашев Б.Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. – М.: Наука, Физматлит, 1990. – 260 с.
11. Алиев Р., Карагеоргий-Алкалаев П.М., Лейдерман А.Ю., Чирва В.П.//Доклады АН УзР. – 1986. – № 8. – С. 26-28.
12. Canham L., Devies G., Lightowlers E.C., Blackmore G.W.//Physica. – 1983. – Vol. 117, 118 В. – Р. 119-121.
13. Макара А., Васильев М.А., Мтебленко Л.П., Коплак О.В., Курилюк А.Н., Кобзарь Ю.Л., Науменко.С.Н.//ФТП. – 2008. – Т. 42, Вып. 9. – С. 1061-1064.
14. Король В.М., Веденяпин С.А., Застовной А.В., Ovchinnikov V.//ФТП. – 2008. – Т. 42, Вып. 9. – С. 1140-1144.

© Абдурахманов Б.М., Олимов Л.О., Абдуразаков Ф., 2010

ВЛИЯНИЕ ПРОЦЕССОВ КЛАСТЕРИЗАЦИИ В ГАЗАХ НА СКОРОСТЬ ЗВУКА И ЕГО ПОГЛОЩЕНИЕ

А.М. Павлов

*Восточно-казахстанский государственный университет им. С. Аманжолова
(Усть-Каменогорск) Казахстан*

Поступила в редакцию 25.12.2009

В статье доказывается, что процессы кластеризации газа влияют на показатель адиабаты и скорость звука в нем. Формула, полученная для отношения теплоемкостей, содержит энергию связей димеров и тримеров, концентрацию мономеров и множитель, связанный с частотой звуковой волны. Отсюда видно, что и показатель адиабаты и скорость звука, а также его поглощение должны зависеть как от частоты колебания, так и от степени кластеризации.

Ключевые слова: скорость звука, кластер, адиабатический процесс, уравнение состояния, давление, константа равновесия, скорость реакции, внутренняя энергия, энергия диссоциации кластера.

У статті доводиться, що процеси кластеризації газу впливають на показник адиабати і швидкість звуку в ньому. Формула, отримана для відношення теплоемкостей, містить енергію зв'язків димерів і тримерів, концентрацію мономерів і множник, пов'язаний із частотою звукової хвилі. Звідси видно, що й показник адиабати й швидкість звуку, а також його поглинання повинні залежати як від частоти коливання, так і від ступеня кластеризації.

Ключові слова: швидкість звуку, кластер, адиабатичний процес, рівняння стану, тиск, константа рівноваги, швидкість реакції, внутрішня енергія, енергія дисоціації кластера.

It is proved that the processes of clustering effect on the gas adiabatic index and the speed of sound in it. The formula obtained for the ratio of specific heats contains the energy of the dimer and trimer, monomer concentration and the factor associated with the frequency of the sound wave. This shows that the adiabatic index and the speed of sound, as well as its absorption should depend on the frequency of oscillations, and the degree of clustering.

Keywords: speed of a sound, cluster, adiabatic process, state equation, pressure, equilibrium constant, reaction speed, internal energy, clusters dissociation energy.

Как известно, скорость звука в газах определяется формулой [1]:

$$u = \sqrt{\left(\frac{dP}{d\rho}\right)_s} = \sqrt{\frac{C_p}{C_v} \left(\frac{dP}{d\rho}\right)_T}. \quad (1)$$

Отсюда видно, что скорость распространения звука в газах зависит от уравнения состояния и уравнения процесса, который происходит в газе, когда по нему идет звук.

Так же хорошо известно, что сжатие и разрежение газа в звуковой волне – это адиабатические процессы. Обычно уравнение адиабаты выводится без учета процессов комплексообразования. Во-первых, вблизи области насыщения в газе образуются комплексы молекул: димеры, тримеры и пр. В настоящее время доказано, что фазовый переход пар-жидкость происходит комплексами. Следовательно, концентрация их в области насыщения будет большой и учет их необходим. Во-вто-

рых, поскольку концентрация комплексов сильно зависит от температуры, то в процессах адиабатического сжатия и разрежения газа она будет меняться. Оба эти фактора будут сказываться на адиабатической постоянной и, следовательно, на скорости звука.

В данной работе поставлена задача исследовать это влияние.

Сначала выведем формулу для показателя адиабаты и скорости звука без учета изменения концентрации комплексов. Для простоты выкладок воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона:

$$PV = N(kT), \quad (1a)$$

где $N = N_1 + N_2 + N_3 + N_4 + \dots$ – есть число структурных единиц в данном объеме. Причем $N_1 + 2N_2 + 3N_3 + 4N_4 + \dots + N_0 = N_A$ – есть число Авогадро.

Кроме (1) нам потребуется выражение для внутренней энергии. Кроме кинетической

энергии комплексов во внутреннюю энергию будет входить также энергия связи комплексов. Поэтому

$$W = \left(C_{v1} \frac{N_1}{N_A} + C_{v2} \frac{N_2}{N_A} + \dots \right) T - \sum D_k N_k = \frac{N}{N_A} \left(\sum C_{vk} x_k \right) T - \frac{RN}{N_A} \sum T_{ok} x_k, \quad (2)$$

где $x_k = \frac{N_k}{N}$ – концентрация комплексов размерности “ k ”, D_k – энергия диссоциации комплекса размерности “ k ”, $T_{ok} = \frac{D_k}{k}$ – температура, соответствующая энергии диссоциации, N_A – число Авогадро, а C_{vk} – молярная теплоемкость комплекса при постоянном объеме.

Если пренебречь изменением концентрации комплексов при сжатии и разрежении газа в звуковой волне, то при $dN = 0$ получим:

$$\frac{dT}{N_A} \cdot \sum C_{vk} \cdot x_k + PdV = 0; \quad (3)$$

$$PdV + VdP = \frac{NR}{N_A} dT. \quad (4)$$

Исключая из (3) и (4) dT , будем иметь:

$$\frac{\sum C_{vk} x_k + R}{\sum C_{vk} \cdot x_k} \cdot PdV + VdP = 0.$$

Отсюда имеем:

$$\gamma = \frac{\sum C_{vk} \cdot x_k + R}{\sum C_{vk} x_k}, \quad (5)$$

Из (5) видно, что даже в таком приближении наличие комплексов молекул меняет показатель адиабаты и соответственно скорость звука. Так, например, у азота при давлении 1 бар и температуре $T = 80$ К. $C_p = 3,878R$ [3]. Тогда $\gamma = 1,347$ вместо 1,4. Соответственно уменьшается и скорость звука.

Учет процессов кластеризации позволяет объяснить также зависимость показателя адиабаты от давления. Концентрация кластеров, как известно, возрастает с увеличением давления, что сказывается на теплоемкости газа. У того же азота при $T = 120$ К и давлении 1; 10 и 20 бар C_p соответственно равно 3,568R;

4,394R и 6,809R, что для γ дает значение 1,389; 1,295 и 1,172 соответственно. Отсюда понятно, что и скорость звука будет функцией давления.

Эти выводы подтверждаются таблицей скорости звука в углекислом газе, приведенной в [3].

Рассмотрим далее вывод формулы (5) с учетом изменений концентрации комплексов в звуковой волне. В этом случае необходимо учитывать реакции комплексообразования. Ограничимся лишь реакциями образования димеров и тримеров: $2N_1 \rightarrow N_2$ и $3N_1 \rightarrow N_3$.

Это обратимые реакции.

Пусть скорость образования димеров будет k_{12} , а их распада – k_{22} , скорость образования тримеров k_{13} , а их распада – k_{33} . Тогда можно записать следующие равенства:

$$\frac{dN_2}{dt} = k_{12} \frac{N_1^2}{V} - k_{22} N_2; \quad (6)$$

$$\frac{dN_3}{dt} = k_{13} \frac{N_1^3}{V^2} - k_{33} N_3. \quad (7)$$

Поделим эти равенства на k_{12} и k_{13} соответственно и введем константы равновесия

$$K_o = \frac{k_{22}}{k_{12}} \text{ и } K_T = \frac{k_{33}}{k_{13}}. \text{ Кроме этого учтем, что}$$

процесс распространения звука – это гармонические колебания. Следовательно, число кластеров должно меняться по закону

$$\Delta N_2 = \Delta N_{o2} \cdot \exp(i\omega t) \text{ и } \Delta N_3 = \Delta N_{o3} \cdot \exp(i\omega t). \quad (8)$$

Если в равенствах (6) и (7) перейти к изменениям функций ΔN_2 и ΔN_3 и подставить

$$(8), \text{ то учитывая, что } \frac{dK_o}{dT} = \frac{D_o K_o}{RT^2} \text{ и}$$

$$\frac{dK_T}{dT} = \frac{D_T K_T}{RT^2} \text{ получим:}$$

$$\left(\frac{i\omega}{k_{12}} + K_o + \frac{N_1^2}{V} \right) \Delta N_2 = -\frac{N_1^2}{V^2} \Delta V - \frac{K_o D_o N_2}{RT^2} \Delta T.$$

$$\left(\frac{i\omega}{k_{13}} + K_T + \frac{N_1^2}{V^2} \right) \Delta N_3 = -\frac{N_1^3}{V^3} \Delta V - \frac{K_T D_T N_3}{RT^2} \Delta T.$$

где D_o и D_T – энергия связи димера и тримера.

При равновесии

$$K_o N_2 = \frac{N_1^2}{V} \text{ и } K_T N_3 = \frac{N_1^3}{V^2}.$$

Тогда
$$\Delta N_2 = \frac{1}{Z_2} \left(\frac{N_1^2}{V^2} \Delta V + \frac{D_o N_1^2}{VRT^2} \Delta T \right);$$

$$\Delta N_3 = \frac{1}{Z_3} \left(\frac{N_1^3}{V^3} \Delta V + \frac{D_T N_1^3}{V^2 RT^2} \Delta T \right), \quad (9)$$

где $Z_2 = \frac{i\omega}{k_{12}} + K_o + \frac{N_1}{V}$, $Z_3 = \frac{i\omega}{k_{13}} + K_T + \frac{N_1^2}{V^2}$.

Для нахождения ΔN_1 и ΔN воспользуемся постоянством числа мономеров во всех комплексах:

$\Delta N_1 + 2\Delta N_2 + 3\Delta N_3 = 0$ и $\Delta N = \Delta N_1 + \Delta N_2 + \Delta N_3$
Тогда будем иметь:

$$\Delta N = \left(\frac{N_1^2}{Z_2 V^2} + \frac{2N_1^3}{Z_3 V^3} \right) \Delta V + \left(\frac{D_o N_1^2}{VRT^2 Z_2} + \frac{2D_T N_1^3}{Z_3 V^2 RT^2} \right) \Delta T. \quad (10)$$

Введем обозначения: $\frac{1}{Z_{oo}} = \frac{N_1}{Z_2 V} + \frac{2N_1^2}{Z_3 V^2}$ и

$D_{oo} = \frac{D_o N_1}{Z_2 V} + \frac{2D_T N_1^2}{V^2 Z_3}$ и перепишем равенство (10):

$$\Delta N = \frac{N_1}{V Z_{oo}} \Delta V + \frac{N_1 D_{oo}}{RT^2} \Delta T. \quad (11)$$

Для проведения дальнейших вычислений и простоты выкладок воспользуемся уравнением Менделеева-Клапейрона, но учтем в нем процесс кластеризации газов:

$$PV = \frac{NRT}{N_A}$$

где N – число структурных единиц, которое меняется при изменении степени кластеризации, N_A – число Авогадро.

Запишем уравнение состояния через изменение параметров газа:

$$V\Delta P + P\Delta V = \frac{RN}{N_A} \Delta T + \frac{RT}{N_A} \Delta N.$$

Подставляя сюда (11), получим:

$$V\Delta P + \left(P - \frac{RTN_1}{VN_A Z_{oo}} \right) \Delta V = \left(\frac{\nu R}{X} + \frac{N_1 D_{oo}}{N_A T} \right) \Delta T, \quad (12)$$

где $X = x_1 + 2x_2 + 3x_3$, а x_k – концентрации соответствующих кластеров.

Для исключения ΔT потребуется еще одно уравнение, а именно: $\Delta U + P\Delta V = 0$, где U – внутренняя энергия газа.

Запишем U с учетом энергии связи кластеров:

$$U = \frac{\nu}{X} C_V T - \frac{T_o R N_2}{N_A} - \frac{T_T R N_3}{N_A}$$

где $C_V = \sum C_{ik} x_k$, $T_o = \frac{D_o}{R}$ и $T_T = \frac{D_T}{R}$.

Учитывая, что $\Delta U = \left(\frac{\partial U}{\partial T} \right) \Delta T = C_V \Delta T$ и значения ΔN_2 и ΔN_3 , запишем изменение энергии:

$$\Delta U = \frac{\nu C_V}{X} \Delta T + (C_V T + T_o R) \frac{\nu}{N_o} \Delta N. \quad (13)$$

Здесь было учтено, что $D_T \approx 2D_o$ и $N_2 + 2N_3 = N_o - N$. Подставляя в ΔU (11), а ΔU в (13) получим:

$$\left[C_V + \frac{(C_V T + T_o R) D_{oo} x_1}{RT^2} \right] \frac{\nu \Delta T}{X} + \left[1 + \frac{(C_V T + T_o R)}{Z_{oo} RT} \right] P \Delta V = 0. \quad (14)$$

Исключая из равенств (12) и (14) ΔT и учитывая, что $\nu = 1$, а $V\Delta P + \gamma P\Delta V = 0$ для γ будем иметь:

$$\gamma = 1 - \frac{x_1}{Z_{oo}} + \frac{\left[1 + \frac{x_1}{Z_{oo}} \left(\frac{C_V}{R} + \frac{T_o}{T} \right) \right] \left(R + \frac{x_1 D_{oo}}{T} \right)}{C_V + \left(\frac{C_V}{R} + \frac{T_o}{T} \right) \frac{D_{oo} x_1}{T}} \quad (15)$$

Может возникнуть вопрос: как быть с объемом, который входит в Z_{oo} и D_{oo} . Однако объем входит в Z_2 и Z_3 и поэтому Z_{oo} оказыва-

ется безразмерным, а $D_{об}$ имеет размерность Дж/кмоль.

Поскольку звуковая волна идет в равновесной среде, то скорость изменения концентрации кластеров будет незначительной. При моделировании на ЭВМ процесса кластеризации она была близка к $10^{-9} - 10^{-10}$. Поэтому слагаемое ω/k имеет порядок $10^{15} - 10^{16}$ даже при частоте 1 МГц. В то время как N_1/V имеет порядок при нормальном давлении 10^{19} .

Казалось бы слагаемым ω/k можно пренебречь. Однако, мы моделировали процесс кластеризации как далекий от равновесия поскольку принимали, что в начальный момент $x_1 = 1; x_2 = x_3 = x_4 = 0$. Поэтому приведенная выше оценка скорости реакций кластеризации является весьма приближенной. Но если Z_2 и Z_3 очень большие (речь идет о действительном значении), то $1/Z_{об} \approx 0$. Таким образом, можно считать, что либо $\omega/k \gg K + N_1/V$, либо эти выражения имеют одинаковый порядок. В первом случае (15) переходит в (5). В любом случае для расчета C_V необходимы концентрации кластеров всех размерностей.

Необходимо подчеркнуть: наши расчеты относятся к умеренно плотным газам, когда слагаемые, содержащие вириальные коэффициенты, существенно меньше единицы. Поэтому формулу (15) можно применять лишь вдали от критической области. В критической области кластеры имеют большие размеры, $C_p \rightarrow \infty$ и $\gamma \rightarrow \infty$. Следовательно, формула (1) для скорости звука не работает.

Концентрация кластеров в газах сильно зависит от давления и температуры. Особенно

большие отклонения x_i от единицы наблюдаются вблизи области насыщения. Следовательно, именно там следует ожидать существенных отклонений $\gamma = C_p/C_T$ и скорости звука от рассчитанных без учета процесса кластеризации. Наши опыты, проведенные с водяными парами показывают, что такая зависимость есть. Скорость звука в воздухе обычной влажности при 43 °С была 339 м/с., а при той же температуре и давлении, но с насыщенными парами 314 м/с. Конечно, эти результаты требуют дальнейшей опытной проверки, но тем не менее эффект зафиксирован.

Из сказанного можно сделать следующие выводы:

1. Процессы кластеризации в газах существенно влияют на скорость звука в них. Это влияние особенно заметно в насыщенных парах. Поэтому температурная зависимость скорости звука от температуры носит более сложный характер, чем $U \sim \sqrt{T}$.
2. Процессы комплексообразования влияют на поглощение звука, так как сказываются на процессах релаксации (коэффициент поглощения – это мнимая часть γ).

ЛИТЕРАТУРА

1. Лепендин Л.Ф. Акустика. – М.: Высш. школа, 1978. – 449 с.
2. Физическая химия. Теоретическое и практическое руководство. – Л.: Химия. Ленинградское отделение, 1987. – 880 с.
3. Варгафтик Н.Б.. Справочник по теплофизическим свойствам газов и жидкостей. – М.: Физматгиз, 1963.

© Павлов А.М., 2010

ФОРМИРОВАНИЕ РЕГУЛЯРНОЙ ПОРИСТОЙ СТРУКТУРЫ *p*-InP

Я.А. Сычикова¹, В.В. Кидалов¹, Г.А. Сукач²

¹*Бердянский государственный педагогический университет
Украина*

²*Национальный университет биоресурсов и природопользования (Киев)
Украина*

Поступила в редакцию 22.02.2010

Показана необходимость использования освещения образцов *p*-InP во время анодизации в растворе соляной кислоты для получения равномерного ансамбля пор на поверхности исследуемого кристалла. Определены оптимальные условия для формирования регулярной структуры пористого слоя фосфида индия *p*-типа. Получены образцы с диаметром пор 30 – 40 нм. Формирование окисного слоя на поверхности кристаллов не наблюдалось, что является желаемым результатом при получении наноматериалов.

Ключевые слова: пористый InP, анодное электрохимическое травление, сканирующая электронная микроскопия, метод энерго дисперсионного анализа рентгеновский лучей.

Показано необхідність використання освітлення зразків *p*-InP під час анодизації в розчині соляної кислоти для одержання рівномірного ансамблю пор на поверхні досліджуваного кристалла. Визначено оптимальні умови для формування регулярної структури пористого шару фосфіду індію *p*-типу. Отримані зразки з діаметром пор 30 – 40 нм. Формування окисного шару на поверхні кристалів не спостерігалось, що є бажаним результатом при одержанні наноматеріалів.

Ключові слова: пористий InP, анодне електрохімічне травлення, скануюча електронна мікроскопія, метод енергодисперсійного аналізу рентгенівських променів.

The necessity of lighting *p*-InP samples during anodization in a solution of hydrochloric acid to obtain a uniform ensemble of pores on the surface of the crystal. The optimal conditions for the formation of regular structure of the porous layer of indium phosphide *p*-type. Obtain samples with a pore diameter of 30 – 40 nm. The formation of the oxide layer on the surface of the crystals was not observed, which is the desired outcome in obtaining nanomaterials.

Keywords: porous InP, anode electrochemical etching, scanning electronic microscopy, energy dispersive X-ray spectroscopy.

ВВЕДЕНИЕ

Фосфид индия – технологически важный материал для создания лазеров, диодов, солнечных батарей. В настоящее время особое внимание уделяется изучению свойств пористого InP, так как он является очень важным материалом для создания свето-эмиссионных диодов и солнечных батарей. Площадь пористой поверхности в миллионы раз больше площади монокристалла. Это удивительное свойство позволяет оценить преимущество пористых слоев для использования их в изготовлении сенсоров (так как их чувствительность зависит от площади поверхности) и солнечных батарей (возможность накопления рекордного количества энергии). Пористый фосфид индия стал объектом многих исследований [1, 2], в результате которых удается

получать регулярную структуру пор заданных размеров [3 – 6]. Электрохимические методы обработки полупроводников и, в частности, фосфида индия по-прежнему рассматриваются как весьма перспективные. Это связано в первую очередь с тем, что указанные методы позволяют добиться равномерной по всей площади обработки поверхности полупроводниковой пластины и одновременно, при необходимости, проводить локальный процесс со строго контролируемой скоростью. Кроме того, в процессе электрохимической обработки значительно легче обеспечить заданный уровень селективности, чем при обычном химическом травлении. Альтернативой химическому анодированию может служить фотоэлектрохимическое травление. Данный метод в последнее время приобре-

тает все большую популярность, так как позволяет получать пористые слои с максимально регулярной структурой пор. Формирование глубоких отверстий заданной формы в монокристаллическом фосфиде индия часто необходимо при изготовлении микромеханических датчиков на его основе. При этом глубина отверстия должна составлять не менее нескольких десятков микрон, а уклон линейных размеров по глубине должен быть минимальным. Другими словами, необходимо обеспечить вертикальность стенок отверстия по всей глубине. С другой стороны, как показали исследования механизма формирования пористого *InP*, рост поры начинается в той точке поверхности пластины, в которой по какой-либо причине наблюдается высокая локальная концентрация дырок. При этом стенки поры остаются вертикальными до тех пор, пока не изменяется режим формирования или (и) структура самой пластины. Очевидно, что необходимую локальную концентрацию дырок можно создать только в том случае, если они не являются основными носителями, т.е. в фосфиде индия *n*-типа. Вообще говоря, считается, что эффекты порообразования *InP* наблюдаются только в кристаллах *n*-типа. В работе [7] указывается, что в аналогичных условиях анодной поляризации материалы *p*-типа травятся однородно без образования пор.

Однако в последнее время появляются сообщения различных научных групп о формировании пористой структуры на поверхности фосфида индия *p*-типа. Так, в работе [8] было показано, что возможно формирование пористой поверхности на *p-InP* (100) в растворе 1 М HCl в темноте, время травления 600 с, плотность тока 25 mA/cm^2 . Размер пор составил порядка 300 – 400 нм. Образующиеся поры прорастают вглубь кристалла перпендикулярно поверхности параллельными каналами. Однако пористая поверхность при этом покрыта оксидным слоем, удаление которого возможно в потоке N_2 .

Авторы работы [9] сообщают о возможности получения нанопористого слоя на поверхности *p-InP* путем электрохимического травления в электролите, содержащем раствор HCl . В *p-InP* результате удалось получить

тонкий пористый слой толщиной 3 – 5 μm с диаметром пор 500 – 800 нм. Однако полученный нанопористый слой не был равномерным и регулярным, он занял приблизительно 80% площади, подвергнутой электрохимическому травлению.

В данной работе рассматривается механизм получения регулярной пористой структуры *p-InP*, который заключается в использовании метода фотоэлектрохимического травления. Благодаря использованию режима освещенности образцов во время анодизации становится возможным получить регулярную равномерную сетку макропор на поверхности фосфида индия *p*-типа.

ТЕХНИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для эксперимента были выбраны образцы монокристаллического *p-InP*, выращенные по методу Чохральского в лаборатории компании “Molecular Technology GmbH” (Берлин). Толщина образцов 1 мм. Пластины были вырезаны перпендикулярно оси роста и отполированы с обеих сторон. Кристаллы подвергались механической и химической полировке. Ориентация поверхности выбранных пластин (100). Образцы легировались Zn до концентрации носителей заряда $2,3 \cdot 10^{18} \text{ cm}^{-3}$.

В качестве электролита был выбран раствор соляной кислоты (концентрация кислоты в воде 2,5%; 5%; 7%; 10%; 15%; 20%). Эксперимент проводился при комнатной температуре. Образцы освещались вольфрамовой лампой мощностью 200 Вт на расстоянии 10 см от поверхности образца, освещенность пластин была равномерной по всей поверхности слитка.

Перед экспериментом образцы тщательно очищались. Процесс очистки состоял из следующих стадий:

- 1) обезжиривание в горячем (75 – 80 °C) перекисно-аммиачном растворе;
- 2) обработка в горячей (90 – 100 °C) концентрированной азотной кислоте (удаление ионов металлов);
- 3) промывание в дистиллированной воде;
- 4) сушка пластин с помощью центрифуги в струе очищенного сухого воздуха.

После эксперимента образцы очищались в ацетоне, изопропанол, промывались в дис-

тиллированной воде и высушивались в потоке особо чистого водорода, после чего подвергались естественному старению в течение трех дней.

Морфология полученных пористых структур исследовалась с помощью растрового электронного микроскопа JSM-6490. Химический состав поверхности был изучен при помощи метода энерго-дисперсионного анализа рентгеновских лучей (EDAX), дифрактометрические исследования проводились с помощью дифрактометра ДРОН-3М.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Следует отметить, что при травлении *n*-InP формирование пористой структуры наблюдается при разных концентрациях электролита, времени, плотности тока. Принципиально отличалось поведение кристаллов *p*-типа во время электрохимического травления при тех же условиях. Нами удалось получить пористую структуру для кристаллов *p*-типа удовлетворительного качества только при использовании соляной кислоты (концентрация не меньше 5%) при плотностях тока 100 – 200 мА/см² и времени травления от 15 мин и выше. При этом использовался режим дополнительного освещения образцов вольфрамовой лампой во время электролитического травления.

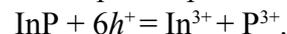
На рис. 1 приведена схема для фотоэлектрохимического травления образцов фосфида индия *p*-типа. Свет от вольфрамовой лампы 6 падает на собирающую линзу 5. После прохождения собирающей линзы параллельный пучок света падает на поверхность кристалла 3 под углом 45°. Омические контакты 4 к *p*-InP создавались путем напыления Aq/Zn на обратную сторону полупроводниковой пластины. На катоде – платина 2, площадь 1 см². Так как энергия кванта света (видимое излучение) больше ширины запрещенной зоны полупроводника InP (1,344 эВ), то в приповерхностной зоне происходит генерация электронов и дырок.

Наличие дырок в валентной зоне, ослабляет химические связи и приводит к тому, что эти соединения становятся чувствительны к действию электролита. Дырки взаимодействуют с монокристаллом InP, в результате об-



Рис. 1. Установка для фотоэлектрохимического травления *p*-InP (1 – контрольный электрод, 2 – катод, 3 – пластина монокристаллического InP, 4 – омический контакт, 5 – собирающая линза, 6 – вольфрамовая лампа мощностью 200 Вт).

разуются свободные атомы индия и фосфора, которые уходят в раствор согласно реакции



В полупроводнике *n*-типа, если электролитическое травление осуществляется при высокой плотности тока, то к поверхности полупроводника поступает большое количество дырок. Они движутся к границе раздела полупроводник-электролит сплошным фронтом и обеспечивают реакциюную способность практически каждому атому. Поскольку микровыступы имеют большую поверхность, чем ровные участки, то они растворяются быстрее. Таким образом, поверхность монокристалла InP постепенно выравнивается. Это и есть известный режим электрохимической полировки.

В полупроводнике *n*-типа, если электролитическое травление проводят при низкой плотности тока, то количества дырок не хватает для растворения каждого атома на поверхности и поэтому происходит локальное растворение InP на поверхности. Согласно различным моделям [9, 10], зарождение пор может начинаться на микроуглублениях, дефектах структуры, механически напряженных участках или локальных возмущениях потенциального поля поверхности.

В случае *p*-типа дырки являются основными носителями и даже, при низкой плотности тока электролитического травления практически к каждому атому на поверхности приходит дырка и в результате происходит процесс электрохимической полировки. Таким образом, для получения пор в полупроводнике *p*-типа необходимо во время электролитического травления уменьшить концентрацию дырок на поверхности, чтобы не к каждому атому на поверхности пришла дырка.

В нашей работе для этого применялась освещенность полупроводника светом. При поглощении света полупроводником InP *p*-типа в приповерхностной области образуются электроны и дырки. Из-за искривления зонной диаграммы на границе раздела полупроводник-электролит (рис. 2) дырки уходят в глубь, а на поверхности накапливается отрицательный заряд. Таким образом, в результате уменьшения концентрации дырок и увеличения концентрации электронов на поверхности, не к каждому атому на поверхности поступает дырка, и происходит процесс образования пор.

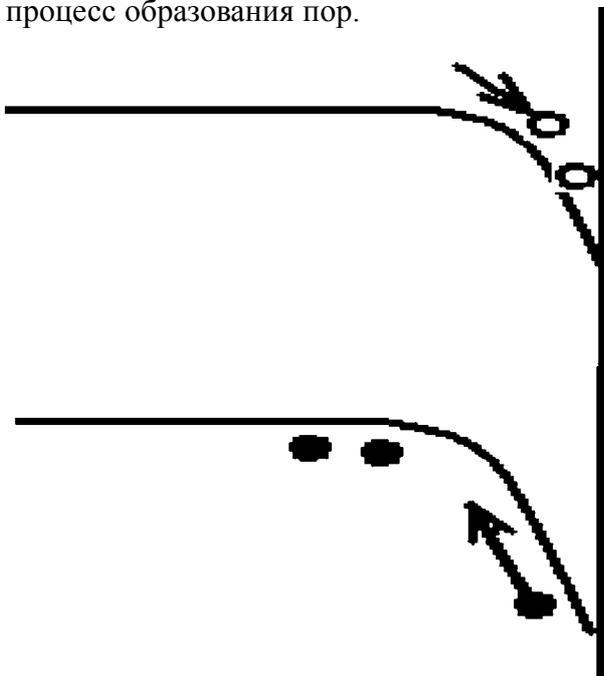


Рис. 2. Зонная диаграмма на границе раздела “полупроводник-электролит”.

Рис. 3 демонстрирует морфологию пористого образца *p*-InP, полученного в 5% растворе соляной кислоты при плотности тока 150 мА/см², время травления 15 мин. Размер

пор составляет приблизительно 30 – 60 нм, степень пористости 30%. Поры проросли по всей поверхности слитка без выделенных мест скопления. В некоторых местах можно наблюдать массивные отверстия, размером до 200 нм. На наш взгляд, подобные поры обязаны своим появлением выходу на поверхность кристалла дислокаций и микродефектов, места, возникновения которых являются благоприятными для образования пор.

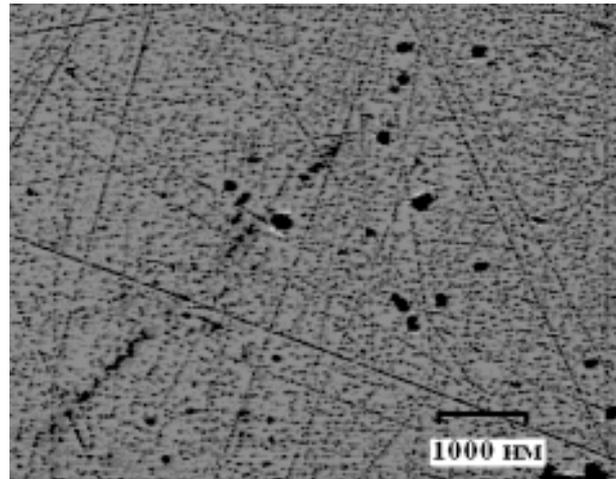


Рис. 3. Морфология пористого *p*-InP, полученного в 5% растворе соляной кислоты при плотности тока 150 мА/см², время травления 15 мин, дополнительный режим – освещение вольфрамовой лампой.

Методом энергодисперсионного анализа рентгеновских лучей (EDAX) был установлен химический состав элементов на поверхности данного образца (рис. 4). По результатам этих данных можно сделать вывод, что на поверхности пористого *p*-InP не образовалась плотной окисной пленки, также не наблюдается наличие элементов, входящих в состав травителя. Однако во время травления была нарушена стехиометрия исходного кристалла: индий присутствует в большей концентрации, чем фосфор. Отсутствие окисной пленки подтверждается также дифрактометрическими исследованиями, проведенными на дифрактометре ДРОН-3М. Спектры, снятые при помощи этого метода демонстрируют сохранение монокристалличности.

В работе [10] указывается, что условия порообразования всегда ограничены более или менее узким диапазоном напряжений поляризации. Наиболее резкой, четко определяемой границей такого диапазона оказывается минимальная, пороговая величина напряже-

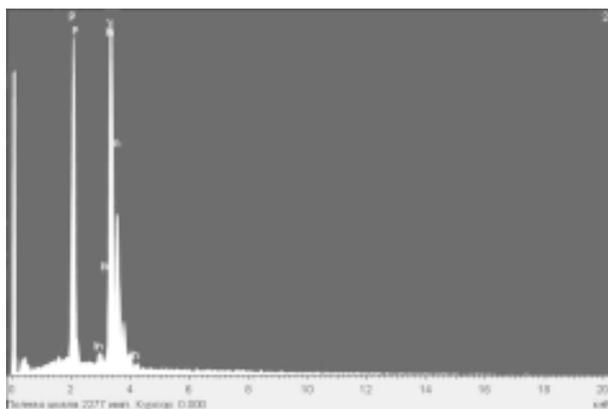


Рис. 4. Химический состав элементов на поверхности пористого *p*-InP.

ния, необходимого для начала зарождения пор, т.н. напряжение начала порообразования $-U_n$ [11].

Пороговое напряжение начала порообразования может служить количественной характеристикой процесса порообразования, протекающего в конкретной системе “полупроводник-электролит”. U_n зависит от состава электролита и исходной поверхности кристалла, поэтому, определяется для каждого случая индивидуально.

Следует отметить, что пороговое напряжение начала порообразования зависит от ряда факторов: уровня легирования и ориентации полупроводника; состава и температуры электролита; концентрации дефектов на поверхности кристалла и др. Поэтому, эта величина имеет различные значения для каждого отдельно взятого случая. Однако наиболее существенное влияние на величину U_n оказывает именно концентрация и состав электролита. Известно, что пороговое напряжение начала порообразования растет с повышением *pH* среды. Определение данной величины является важным моментом для получения качественных пористых пленок, так как позволяет контролировать и регулировать условия травления.

Напряжение начала порообразования определялось следующим образом. Скорость изменения напряжения составляла 0,5 В/мин. При этом плотность тока (до критического значения напряжения) остается в пределах не превышающих 50 мА/см². Начиная с определенного критического значения напряжения, плотность тока быстро нарастает со временем. Резкое возрастание плотности тока во

времени можно объяснить постепенным увеличением числа входных отверстий пор и их ветвлением под поверхностью. Спустя какое-то время ток перестает нарастать. Это может свидетельствовать о значительном замедлении процесса формирования входных отверстий пор.

При концентрации соляной кислоты равной 2,5% резкого повышения анодного тока не произошло. Также, напряжение повышалось монотонно при концентрации HCl превышающей 15%. Это может свидетельствовать о том, что в данном случае фотоэлектрохимическое травление происходило без образования пор, либо порообразование не являлось доминирующим процессом в ряду альтернативных химических процессов, которыми могут являться травление с полным или частичным растворением продуктов, образование сплошных нерастворимых пленок, окисление поверхности полупроводника.

На рис. 5а, б представлена вольт-амперная характеристика, снятая для случая травления *p*-InP (100) в растворе 5% HCl при скорости нарастания напряжения 1 В/мин. Анализ данного изображения показывает, что до значения $U_c = 5,5$ В плотность тока не превышает 35 мА/см². Далее происходит резкое возрастание плотности тока во времени до значения 160 мА/см². Спустя 1 минуту травления в таком режиме скорость роста тока значительно замедляется. Можно сделать вывод, что к этому моменту формируется стандартная конфигурация плотности пор на поверхности кристалла. Таким образом, пороговое напряжение начала порообразования в данном случае составило 5,5 В.

При использовании 6% раствора соляной кислоты эксперимент показал, что значение порогового напряжения начала порообразования находится в пределе 5,1 В, а при 7% HCl – 4,8 В. Анализ данных результатов позволяет сделать вывод, что при увеличении концентрации в растворе, величина U_n уменьшается, то есть скорость реакции растет, и процесс порообразования начинается раньше. Однако такая тенденция сохраняется до определенного критического значения концентрации кислоты в электролите. Так, при использовании 10% HCl, величина порогового напряже-

ния повышается до значения 6,3 В, а при концентрации 15% и выше ток растет монотонно, не обнаруживая порогового напряжения начала порообразования. Как отмечалось выше, в этом случае порообразование не является доминирующим процессом.

На поляризационных кривых (рис. 5а, б) пороговому напряжению начала порообразования соответствует переход к быстрому повышению анодного тока. Току, связанному с образованием и развитием пор, свойственно продолжительное возрастание во времени при неизменных значениях подаваемого напряжения [9].

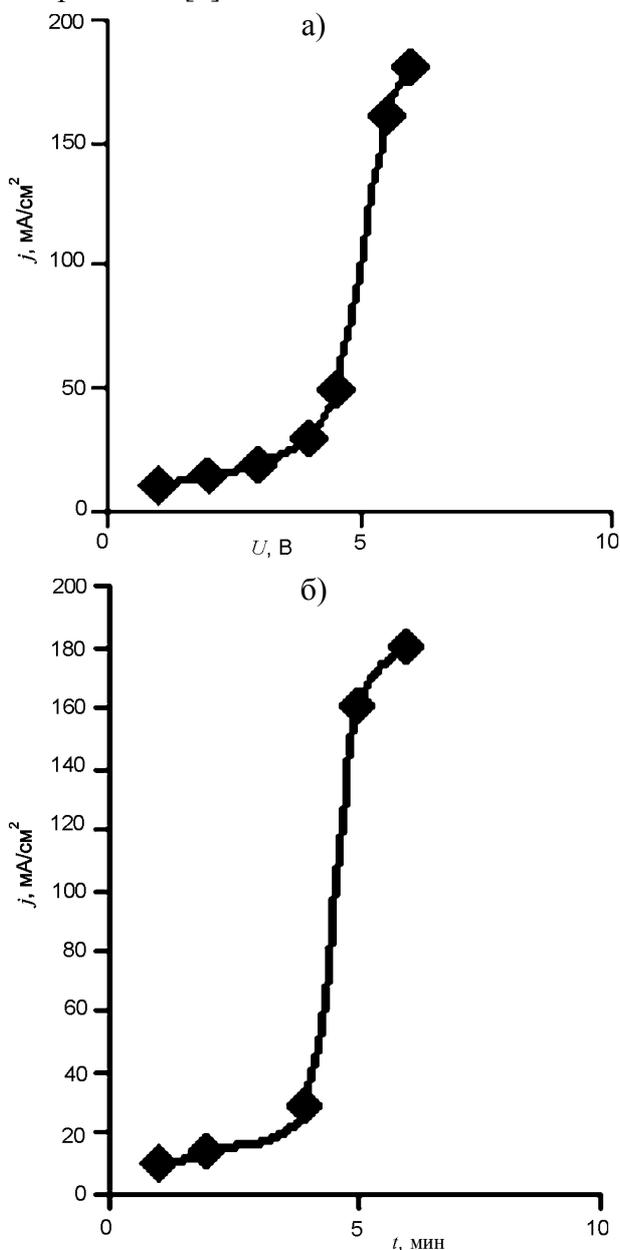


Рис. 5. а) – зависимость плотности тока от напряжения для случая травления, б) – изменение плотности тока во времени. Для случая травления *p*-InP (100) в растворе 5% HCl.

Рис. 6 демонстрирует изменение плотности тока во времени при постоянном значении напряжения $U_c = 5,5$ В (для случая травления *p*-InP (100) в растворе 5% HCl). В течение 3-х минут плотность тока быстро нарастает со средней скоростью 53 мА/см²·мин. Спустя 3 мин, скорость возрастания плотности тока заметно замедляется, что свидетельствует о замедлении процесса порообразования.

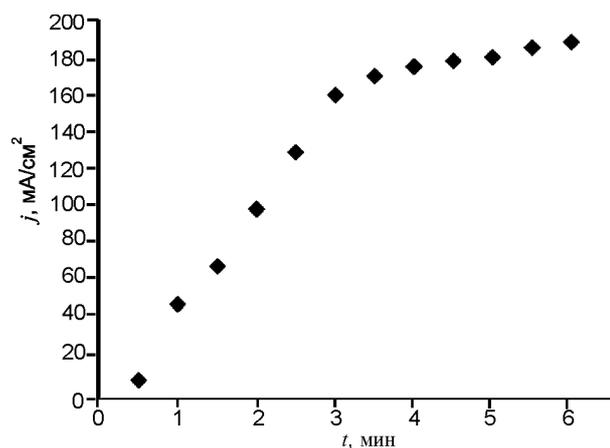


Рис. 6. Изменение тока процесса порообразования во времени при постоянной величине напряжения $U_c = 5,5$ В. Для случая травления *p*-InP (100) в растворе 5% HCl.

При травлении *p*-InP без использования режима освещения, резкого повышения анодного тока не наблюдалось. Это говорит о том, что процесс травления не сопровождался активным порообразованием. Подтверждением этого факта может служить также и морфология поверхности, снятая на сканирующем электронном микроскопе (SEM). Отсюда следует, что одним из определяющих факторов, ответственного за образование пор *p*-InP в растворе соляной кислоты, является использование подсветки образцов во время травления.

ВЫВОДЫ

В настоящей работе представлена методика получения пористой поверхности *p*-InP. Показана необходимость использования освещения образцов во время анодизации в растворе соляной кислоты для получения равномерного ансамбля пор на поверхности исследуемого кристалла. Определены оптимальные условия для формирования регулярной структуры пористого слоя фосфида индия *p*-типа. Получены образцы с диаметром пор

30 – 40 нм. Формирование окисного слоя на поверхности кристаллов не наблюдалось, что является желаемым результатом при получении наноматериалов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Khalifa S. Ben, Gruzza B., Robert-Goumet C., Bideux L., Monier G., Saidi F., Hassen, G. Maarref H. Bremond G., Be'ji L. Study of porous III-V semiconductors by electron spectroscopies (AES and XPS) and optical spectroscopy (PL): Effect of ionic bombardment and nitridation process//Surface Science. – 2007. – Vol. 601. – С. 4531-4535.
2. Langa S., Carstensen J., Tiginyanu I. M., Christophersen M., Foll H. Self-Induced Voltage Oscillations during Anodic Etching of n-InP and Possible Applications for Three-Dimensional Microstructures//Electrochemical and Solid-State Letters.– 2001.– Vol. 4, № 6.– P. G50-G52.
3. Langa S., Tiginyanu I. M., Carstensen J., Christophersen M., and Foll H. Self-organized growth of single crystals of nanopores//Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 8, № 2. – P. 278-280.
4. Kidalov V.V., Beji L., Sukach G.A. Optical properties of *p*-type porous GaAs//Semiconductors physics quantum electronics & optoelectronics. – 2006. – Vol. 8, №. 4 – P. 129-135.
5. Langa S., Tiginyanu I.M., Carstensen J., Christophersen M., and Foll H. Self-organized growth of single crystals of nanopores//Applied Physics Letters. – 2003. – Vol. 8, № 2. – P. 278-280.
6. Tiginyanu I.M., Kravetsky I.V., Langa S. Porous III – V compounds as nonlinear optical materials//Physica Status Solidi (A). – 2003. – Vol. 197, № 2. – P. 549-555.
7. Full H., Langa S., Carstensen J. Pores in III-V Semiconductors//Advanced Materils. – 2003. – Vol. 15, № 3. – P. 183-198.
8. Tsuchiya H., Hueppe M., Djenizian Th., Schmuiki P. Electrochemical formation of porous superlattices on n-type (100) InP//Surface Science. – 2003. – Vol. 547. – P. 268-274.
9. Langa S., Frey S., Carstensen J. Waveguide structures based on porous indium phosphide et al.//Electrochemical and Solid-State Letters. – 2005. – Vol. 8, № 2. – P. C30-C32.
10. Hollinger G., Bernignat E., Joseph J., Robach Y. On the nature of oxides on InP surfaces//Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films. – 1985. – Vol. 3, № 6. – P. 2082-2088
11. Улин В.П., Конников С.Г. Природа процессов электрохимического порообразования в кристаллах $A^{III}B^V$ //ФТП. – 2007. – Т. 41, № 7. – С. 854-867.

© Сычикова Я.А., Кидалов В.В., Сукач Г.А., 2010

ОСОБЕННОСТИ ПРИМЕНЕНИЯ РЕНТГЕНОВСКОЙ ФОТОЭЛЕКТРОННОЙ СПЕКТРОСКОПИИ ДЛЯ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ УЛЬТРАТОНКИХ ПЛЕНОК

А.Н. Стервеев, В.М. Береснев, Н.В. Сергеева

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

Украина

Харьковский национальный университет имени В.Н. Каразина,

Украина.

Поступила в редакцию 05.01.2009

В работе на примере измерения параметров ультратонких (3 – 5 нм) TiN_x пленок показана возможность использования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения толщины и сплошности пленок наноразмерной толщины. Пленки TiN_x были получены на кремнии методом слаботоочного ионно-лучевого распыления титановой мишени в атмосфере азота. Показаны преимущества метода РФЭС по сравнению с другими распространенными методами исследования поверхности твердого тела, описана методика измерения толщины ультратонких пленок.

Ключевые слова: рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), ультратонкие пленки, измерение толщины, нитрид титана.

У роботі на прикладі вимірювання параметрів ультратонких (3 – 5 нм) TiN_x плівок показана можливість використання рентгенівської фотоелектронної спектроскопії для визначення товщини і суцільності плівок нанорозмірної товщини. Плівки TiN_x були отримані на кремнії методом слаботоочного іонно-променевого розпилення титанової мішені в атмосфері азоту. Показано переваги методу РФЕС в порівнянні з іншими поширеними методами дослідження поверхні твердого тіла, описана методика вимірювання товщини ультратонких плівок.

Ключові слова: рентгенівська фотоелектронна спектроскопія (РФЕС), ультратонкі плівки, вимірювання товщини, нітрид титану.

In the current paper, the example of measuring the parameters of ultrathin (3 – 5 nm) TiN_x films demonstrates the possibility of using X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) for determination the thickness and continuity of the films of nanoscale thickness. TiN_x films were obtained on silicon by the low-current ion-beam sputtering of titanium target in a nitrogen atmosphere. The advantages of XPS method in comparison with other common methods of solid surface analysis are shown. The method of measuring the thickness of ultrathin films by XPS was described in details.

Keywords: X-ray photoelectron spectroscopy (XPS), ultra-thin film thickness measurement, titanium nitride.

ВВЕДЕНИЕ

Постоянно повышающийся интерес к нитридным и оксинитридным пленкам наноразмерной толщины во многом определяется их потенциалом для применения в электронных, магнито-электронных и оптоэлектронных устройствах. Особенно вырос интерес исследователей к электрическим и магнитным свойствами нитридов переходных металлов в связи с проблемами нанoeлектроники и появлением нового пионерского направления – спиновой электроники (спинтроники) [1 – 5]. Высокая чувствительность этих свойств к геометрическим параметрам наноразмерных

структур приводит к тому, что толщина, например, диффузионно-барьерной, затворной или контактной тонкой пленки является одним из основных параметров, а ее измерение – достаточно актуальной задачей. Стандартные методы прямого измерения толщины, заключающиеся в измерении особенностей поперечных сечений и определении разности высот между границами пленка-подложка и пленка поверхность или пленка-пленка в случае многослойных структур, сложно реализовать в случае слоев наноразмерной толщины [6]. Кроме того, на точность положения границ на сечении влияет шероховатость пере-

ходных областей. Неравномерность заполнения впадин и выступов исходного рельефа на начальном этапе осаждения пленки вносит неопределенность в расчеты толщины в нанометровом диапазоне определения ее косвенными методами, например, по кривой зависимости толщины от времени, полученной для более толстых пленок [7]. Измерение электрического сопротивления пленки также не является надежным и точным методом, поскольку при малых толщинах функциональная зависимость сопротивления от толщины весьма нелинейная и неоднозначная. Большинство оптических методов или предназначены для относительно больших толщин прозрачной пленки, или не позволяют проводить измерения в едином цикле “формирование пленки – измерение” без нарушения вакуумных условий.

В работе [8] анализировалась возможность различных наиболее популярных современных методов исследования поверхности твердого тела для измерения толщины оксидной пленки на поверхности кремния. Это такие методы, как рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия (РФЭС), просвечивающая электронная микроскопия (ПЭМ), оже-электронная спектроскопия (Оже), вторично-ионная масс-спектрометрия (ВИМС) и резерфордское обратное рассеяние (РОР). В табл. 1 приведены краткие сравнительные характеристики методов в плане их применения для определения толщины пленки. Как видно из табл. 1, одним из наиболее чувствительных и информативных методов для измерения толщины ультратонких пленок, является метод РФЭС. К важным преимуществам данного метода следует отнести довольно простую интерпретацию результатов, возможность *in situ* измерений (в едином цикле формирование – исследование без нарушения вакуумных условий), а также максимальная точность измерения у пленок, толщина которых не превышает несколько нанометров – наиболее перспективных для применения в современных электронных и оптоэлектронных устройствах.

Для использования метода РФЭС с целью определения толщины необходимо решить ряд проблем, касающихся характеристик,

Таблица 1

Сравнительные данные по методам измерения толщины наноразмерных пленок

Метод	Преимущества	Недостатки	Диапазон измерения
РФЭС	точность до 0,1 нм для пленок < 3 нм, возможность измерений <i>in situ</i>	хуже точность для пленок > 3 нм	≤ 10 нм
ПЭМ	простая интерпретация результатов	сложность проведения измерений <i>in situ</i>	> 1 нм
Оже	возможность измерений <i>in situ</i> , доступность	сравнительно плохая точность измерений	< 4 нм
ВИМС	широкий диапазон измерений	сложная интерпретация результатов	> 20 нм
РОР	широкий диапазон измерений	сравнительно сложная интерпретация результатов	≥ 1 нм

состава и стехиометрии конкретного материала пленки. Целью настоящей работы является измерение толщины ультратонкой TiN_x пленки методом РФЭС с одновременным контролем состава и сплошности синтезируемой тонкопленочной системы, с дополнительным контролем толщины во время роста пленки дифференциальным методом кварцевых весов.

МЕТОДЫ ПРИГОТОВЛЕНИЯ И ИССЛЕДОВАНИЯ ОБРАЗЦОВ

Пленки Ti-O-N наноразмерной толщины (3 – 5 нм) формировались методом “слаботочкового” ионно-лучевого распыления материала мишени и последующего осаждения его на подготовленную подложку, с помощью оборудования детально описанного в работах [9, 10]. В качестве мишени был выбран титан чистотой 99,99 %, который распылялся ионами аргона с энергией 5 кэВ и током на мишени 15 мкА при диаметре ионного пучка 10 мм. Эти параметры пучка строго поддерживались системой стабилизации питающих напряжений ионного источника. Вакуум в технологической камере создавался турбо-

молекулярным насосом и до включения ионного источника составлял $5,5 \cdot 10^{-6}$ Па. При включении источника ионов, в результате напуска газа в его разрядную камеру и его последующей диффузии в камеру напыления, вакуум ухудшался за счет аргона до $6,5 \cdot 10^{-4}$ Па. Перед осаждением титановая мишень для очистки от загрязняющих поверхность элементов расплывалась на протяжении 15 мин. После окончания процесса предварительного распыления убирались экраны, а подложка ориентировалась в сторону мишени поворотом крепежной штанги. Для получения ультра тонких пленок нитрида титана после запуска ионного источника в камеру напускался азот со степенью чистоты 99,999%. Время осаждения составляло 10 минут. Подложкой для осаждения был избран кремний с ориентацией (111).

После осаждения пленки ионно-лучевым распылением, для исследования методом РФЭС образцы без нарушения вакуума транспортируются в аналитическую камеру. Для этого сверхвысоковакуумная аналитическая камера, оснащенная многоступенчатой системой полностью безмаслянной откачки, оборудована рентгеновским фотоэлектронным спектрометром высокого разрешения. Вакуум в измерительной камере во время регистрации спектров составлял не менее $6,5 \cdot 10^{-8}$ Па. Спектры эмитированных с поверхности фотоэлектронов снимались преимущественно с использованием рентгеновского излучения Mg-K α (энергия возбуждающих фотонов 1253,6 эВ). Перед исследованием полученных пленок спектрометр РФЭС калибровался на золотом образце по положению пика фотоэмиссии с основного уровня $4f_{7/2}$ золота.

Параллельно во всех экспериментах толщина пленки и скорость распыления/напыления, измерялись методом кварцевого резонатора. Для этого был задействован разработанный многоканальный микроконтроллерный кварцевый измеритель скорости нанесения пленки и скорости распыления КИТ-3М. Для коррекции температурной погрешности изменения частоты в один из каналов вводилась хромель-алюмелевая микротермопара.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Рассмотрим образец, поверхность которого покрыта одним или несколькими тонкими слоями, суммарная толщина слоев меньше, чем максимальная глубина РФЭС анализа и стехиометрический состав слоев известен. При этих условиях толщина слоев может быть вычислена по изменению интенсивности фотоэлектронов с различных энергетических уровней.

На рис. 1 схематически показан бесконечно толстый плоский образец, покрытый двумя тонкими слоями. Интенсивность выхода фотоэлектронов от элементов i, j и k с толстого плоского образца B , покрытого двумя слоями S_1 и S_2 выражается следующим образом [11]:

$$\begin{aligned} I_k^{S_1} &= \int_0^{d_1} N_k \exp(-x/\lambda_k^{S_1} \cos \theta) dx = \\ &= N_k \lambda_k^{S_1} \cos \theta \left[1 - \exp(-d_1/\lambda_k^{S_1} \cos \theta) \right]; \\ I_j^{S_2} &= \int_{d_1}^{d_1+d_2} N_j \exp(-x/\lambda_j^{S_2} \cos \theta) dx = \\ &= N_j \lambda_j^{S_2} \cos \theta e^{(-d_1/\lambda_j^{S_1} \cos \theta)} \left(1 - e^{(-d_2/\lambda_j^{S_2} \cos \theta)} \right); \\ I_i^B &= \int_{d_1+d_2}^{\infty} N_i \exp(-x/\lambda_i^B \cos \theta) dx = \\ &= N_i \lambda_i^B \cos \theta e^{(-d_2/\lambda_j^{S_2} \cos \theta)} e^{(-d_1/\lambda_i^{S_1} \cos \theta)}, \end{aligned}$$

где I – интенсивность фотоэлектронов, N – число атомов в единице объема, λ – неупругая длина свободного пробега электронов, d – толщина слоя и θ – угол детектирования; S_1 , S_2 и B – индексы, определяющие соответственно поверхностные слои и подложку, тогда как i, j, k относятся к химическим элементам, выбранным независимо для каждого слоя.

В случае, когда металлическая поверхность покрыта одним равномерным слоем собственного оксида, по снятому фотоэлектронному спектру определяется интенсивность фотоэлектронных пиков металлических (I_m) и оксидных (I_o) химических состояний металла. Из отношения интенсивностей:

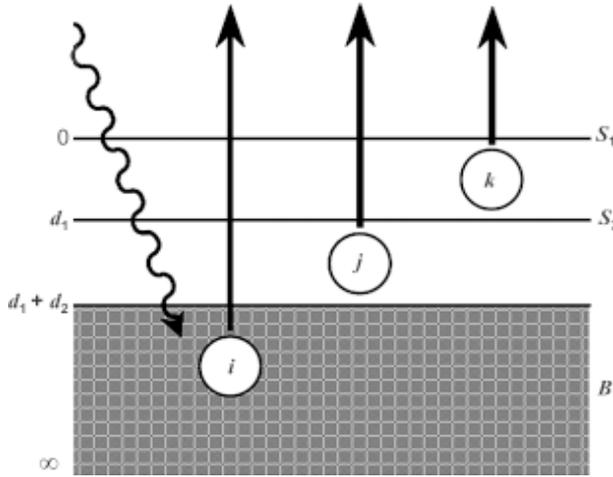


Рис. 1. Электроны, эмитированные с поверхности бесконечно толстого плоского образца, покрытого двумя тонкими слоями [11].

$$\frac{I_m}{I_0} = \frac{N_m \lambda_m}{N_0 \lambda_0} \cdot \frac{\exp(-d / \lambda_0 \cos \theta)}{1 - \exp(-d / \lambda_0 \cos \theta)}$$

можно прямо вычислить толщину слоя:

$$d = \lambda_0 \cos \theta \ln \left(\frac{N_m \lambda_m}{N_0 \lambda_0} \cdot \frac{I_0}{I_m} + 1 \right).$$

В нашем случае, когда на поверхность подложки наносится ультратонкая пленка известного по данным РФЭС состава, то изменение интенсивности пика фотоэмиссии электронов с подложки (рис. 2) записывается

в виде: $I = I_0 e^{-\frac{d}{\lambda \cos \theta}}$, откуда получаем толщину пленки:

$d = \lambda \cos \theta \ln \frac{I_0}{I}$. Здесь I_0 и I – интенсивности (площади) пиков фотоэмиссии с уровня $2p$ кремния соответственно до и после осаждения пленки, d – толщина пленки, λ – неупругая длина свободного пробега электронов в пленке, θ – угол анализа фотоэлектронов относительно нормали к поверхности.

Для вычисления неупругой длины свободного пробега электронов λ воспользуемся формулой, предложенной авторами Тапунта, Rowell и Penn [12], где λ является функцией кинетической энергии электрона (E) и параметров, характеризующих вещество:

$$\lambda = \frac{E}{E_p^2 [\beta \ln(\gamma E) - (C/E) + (D/E^2)]}, \quad (*)$$

где: $E_p = 28,8(N_v \rho / M)^{1/2}$;

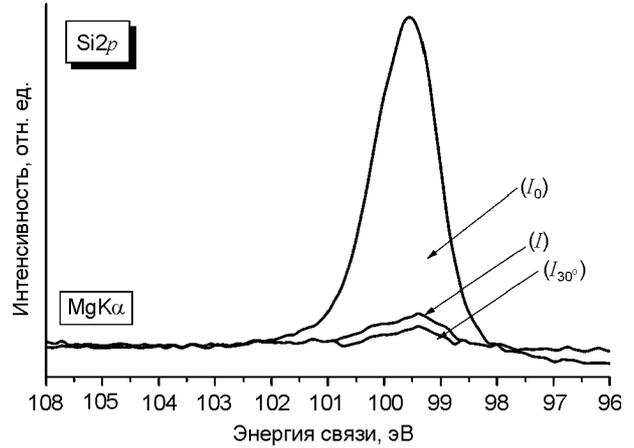


Рис. 2. Изменение интенсивности пика фотоэмиссии с уровня $2p$ кремния до осаждения пленки (I_0), после (I) при повороте образца на 30° (I_{30}).

$$\beta = -0,10 + 0,944 / (E_p^2 + E_g^2)^{1/2} + 0,069 \rho^{0,1};$$

$$\gamma = 0,191 \rho^{-0,5}; \quad C = 1,97 - 0,91 U;$$

$$D = 53,4 - 20,9 U; \quad U = N_v \rho / M = E_p^2 / 829,4.$$

Здесь ρ – плотность ($\text{г}\cdot\text{см}^{-3}$), N_v – количество валентных электронов в атоме или молекуле, M – молекулярный вес, E_g – ширина запрещенной зоны (эВ).

Графики зависимости неупругой длины свободного пробега от кинетической энергии электронов для нитрида и оксида титана, рассчитанной по формуле (*), приведены на рис. 3. В нашем случае, когда кинетическая энергия равна кинетической энергии фотоэлектронов, эмитированных с основного уровня $2p$ кремния, неупругая длина свободного пробега электронов в нитриде титана составляет: $\lambda \approx 2,15$ нм.

Для рассмотренного образца в результате вычислений площади пиков фотоэмиссии с уровня $2p$ кремния до и после осаждения

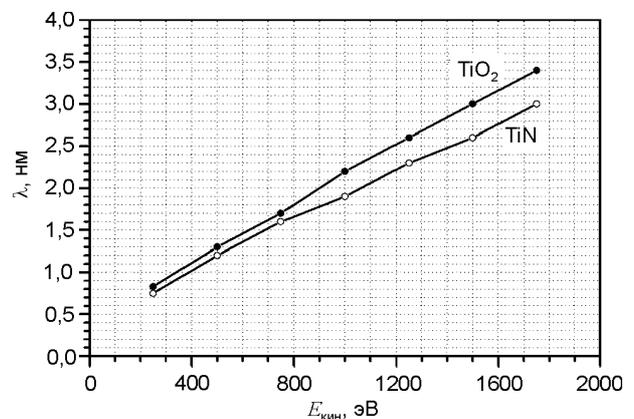


Рис. 3. Графики зависимости расчетной неупругой длины свободного пробега электронов λ в пленке TiN и TiO₂.

пленки и подстановки результатов в формулу (*), толщина TiN пленки составила 4,5 нм $\pm 0,1$ нм. Численные значения измерений толщины пленки РФЭС методом с высокой точностью совпадают с цифрами проводимых измерений в процессе осаждения пленки при помощи предварительно откалиброванного кварцевого измерителя толщины.

Для определения сплошности пленки или неравномерности напыленного слоя РФЭС спектры снимались под различными углами. Как известно, глубина анализа РФЭС зависит от расположения анализатора относительно образца (угла θ). При нормальном расположении ($\theta = 0^\circ$) глубина выхода равна длине затухания (λ). Эта геометрия обеспечивает максимальную глубину анализа. При повороте образца на угол θ ($\theta < 90^\circ$) относительно входной апертуры анализатора, эффективная глубина выхода фотоэлектронов становится равной $\lambda \cos \theta$. При снятии РФЭС спектра повернутого на 30° образца, фотоэмиссия с уровня $2p$ кремния уменьшается примерно на 30% (рис. 2). Это соответствует рассчитанному уменьшению интенсивности, что подтверждает сплошность образованной пленки.

ВЫВОДЫ

В работе на примере измерения параметров ультратонких (3 – 5 нм) TiN_x пленок показана возможность использования рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии для определения толщины и сплошности пленок наноразмерной толщины. Показаны преимущества метода РФЭС по сравнению с другими распространенными методами исследования поверхности твердого тела, описана методика измерения толщины ультратонких пленок. Построены графики зависимости неупругой длины свободного пробега в нитриде и оксиде титана от кинетической энергии электронов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Dietl T. Nitrides as spintronic materials//Physical Status Solid B. – 2003. – Vol. 240. – P. 433-439.
2. Chambers S.A., Yoo Y.K. New materials for spintronics//MRS Bulletinю.–2003.–Vol. 28.– P. 706.
3. Gregg J.F., Petej I., Jouguelet E., Dennis C. Spin electronics – a review//J. Phys. D: Appl. Phys. – 2002. – Vol. 35. – P. 121-125.
4. Busch Brett W., Pluchery O., Chabal Y.I., Muller D.A., Opila R.L., Kwo J.R., Garfunkel E. Materials characterization of alternative gate dielectrics//Mrs bulletin. – 2002. – P. 206-211.
5. Wilk G.D., Wallace R.M., Anthony J.M. High-k gate dielectrics: Current status and materials properties considerations//J. Appl. Phys. – 2001. – Vol. 89, No. 10. – P. 5243-5275.
6. Стогний А.И., Метод контроля наноразмерной толщины бислойных пленочных наноструктур//Письма в ЖТФ. – 2003. – Т. 29, Вып. 4. – С. 39–45.
7. Стогний А.И., Новицкий Н.Н., Стукалов О.М. Ионно-лучевое полирование наноразмерного рельефа поверхности оптических материалов//Письма в ЖТФ. – 2002. – Т. 28, Вып. 1. – С. 39-48.
8. Shallenberger J.R. et al. Oxide Thickness Determination by XPS, AES, SIMS, RBS and TEM//Proceedings of International Conference on Ion Implantation Technology. – 1998. – Vol. 1. – P. 79- 82.
9. Stervoyedov A., Farenik V. Formation of Ti and TiN ultra-thin films on Si by ion beam sputter deposition//Surface Science. – 2006. – Vol. 600. – P. 3766-3769.
10. Деревянко А., Стервоедов А., Силкин М. Стабилизация процесса ионно-лучевого осаждения наноразмерных пленок нитридов и оксинитридов металлов//Физическая инженерия поверхности. – 2008. – Т. 6, № 1-2. – С. 114-120.
11. Mohai M., Bertyti I. Calculation of Overlayer Thickness on Curved Surfaces Based on XPS Intensities//Surf. Interface Analysis. – 2004. – Vol. 36. – P. 805-808.
12. Tanuma S., Powell C.J., Penn D.R. Proposed formula for electron inelastic mean free paths based on calculations for 31 materials//Surface science letter. – 1987. – Vol. 192. – P. L849-L857.

© Стервоедов А.Н., Береснев В.М., Сергеева Н.В., 2010

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

В предоставляемой работе четко и последовательно излагаются оригинальные, не публиковавшиеся ранее результаты, полученные автором (авторами). Рукопись не должна находиться на рассмотрении к публикации в другом издательстве.

1. Распечатанная рукопись, с подписями всех авторов, предоставляется в 1 экз. на одном из следующих языков: украинский, русский, английский. Электронный вариант рукописи предоставляется на магнитном или оптическом носителе, либо (что предпочтительнее) направляется по E-mail.

2. К рукописи прилагаются следующие документы: направление от учреждения, где выполнена работа; заявление на имя главного редактора со сведениями об авторах; экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати (для граждан Украины); внешняя рецензия, подписанная доктором наук.

3. Последовательность размещения материала статьи: индекс по универсальной десятичной классификации (УДК); название статьи; инициалы и фамилия автора (авторов); полные почтовые адреса учреждений, в которых выполнена работа; аннотация; ключевые слова; текст; список цитируемой литературы; набор иллюстраций; подписи к рисункам и таблицам.

4. Название статьи, инициалы и фамилия автора (авторов), аннотация и ключевые слова подаются на 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 предысторию проблемы и цель данного исследования. **Основная часть** публикации, содержащая постановку задачи, экспериментальное и/или теоретическое описание исследований. **Заключение**, в котором приводятся результаты исследований, выводы, перспективы развития исследований и их возможные применения.

6. Полный объем обзорной статьи не должен превышать 60-ти страниц, оригинальной статьи – 20 страниц, краткого сообщения – 5-ти страниц.

7. Все физические величины следует представлять в единицах системы СИ.

8. Требования к оформлению рукописи. Параметры страницы: **формат** – А4 (210×297 мм). **Поля**: справа – 10 мм, остальные – 20 мм. **Шрифт**: Times New Roman, междустрочный интервал – полуторный. **Название статьи** – прописными, кегль 14. Авторы, аннотация, текст рукописи, формулы, список литературы, подписи к рисункам и таблицам – кегль 12.

9. Электронная версия рукописи представляется в формате Microsoft Office Word (версии – не выше MS Word 2003). Для записи формул следует использовать встроенный редактор Micro-

soft Equation с параметрами: основной математический символ – 12 пт, индекс – 6 пт. Формат переменных в тексте и формулах должен быть идентичным (желательно курсивом, греческие символы – прямые).

10. Электронный вариант иллюстраций представляется в отдельных файлах в одном из следующих форматов: tif, cdr (CorelDraw 11) черно-белые или с градацией серого, поименованные фамилией первого автора.

11. Иллюстрации к рукописи (рисунки, фото, таблицы), по какой-либо причине не предоставляемые в электронном виде, должны быть аккуратно выполнены на белой бумаге или представлены в виде качественных фотографий. Их размеры не должны превышать формат А4. На оборотной стороне каждой иллюстрации указывается ее порядковый номер, подрисовочная надпись и фамилия первого автора.

12. Перечень ссылок подается языком оригинала, составляется в порядке упоминания в тексте и в соответствии с требованиями ВАК Украины на библиографическое описание (см. приложение).

13. Авторы сообщают о себе следующие сведения: фамилию, имя, отчество, служебный и домашний адрес, телефон, факс, e-mail, указывают с кем из авторов предпочтительнее вести переписку.

Рукописи направляются по адресу:

Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6, г. Харьков, 61022, а/я 4499, Украина,

E-mail: journal_pse@ukr.net

Приложение

1. Бизюков А.А., Луценко Е.И., Середа Н.Д., Фареник В.И., Юнаков Н.Н. Влияние электростатической неустойчивости на разрядные характеристики плазменного ускорителя с анодным слоем//УФЖ.– 1985.– Т.30, № 7. – С. 1030–1032.
2. Зыков А.В., Качанов Ю.А., Фареник В.И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса// Письма в ЖТФ. – 1986. – Т. 12, вып. 10. – С. 593 – 596.
3. Zykov A.V., Dudin S.V., Farenik V.I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization//Review of Scientific Instruments. – 1994. – Vol. 65, № 4. – P. 1451 – 1453.
4. Источник ионов: А.с. 1144548 СССР, МКИ 6 H01J 25/34C./А.В. Зыков, Ю.А. Качанов, В.И. Фареник, Н.Н. Юнаков (СССР). – № 3663766/25; Заявлено 16.11.83; Опубл. 20.06.95, Бюл. № 17. – 6 с. ил.
5. Егоренков В.Д., Лисовский В.А., Красников О.Б., Фареник В.И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах// Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. – Ивано-Франковск. – 1993. – С. 154.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ

У поданій роботі чітко й послідовно викладаються оригінальні, отримані автором (авторами) результати, що раніше не публікувалися. Рукопис не має перебувати на розгляді до публікації в іншому видавництві.

1. Роздрукований рукопис, з підписами всіх авторів, надається в 1 прим. однією з мов: українською, російською або англійською. Електронний варіант рукопису подається на магнітному або оптичному носії, або (що зручніше) надсилається по E-mail.

2. До рукопису додаються такі документи: направлення від установи, де виконана робота; заява на ім'я головного редактора з відомостями про авторів; експертний висновок про можливість опублікування роботи у відкритій пресі (для громадян України); зовнішня рецензія, підписана доктором наук.

3. Послідовність розміщення матеріалу рукопису: індекс за універсальною десятиковою класифікацією (УДК); назва статті; ініціали й прізвище автора (авторів); повні поштові адреси установ, у яких виконана робота; анотація та ключові слова; текст; перелік посилань; ілюстрації; підписи до рисунків і таблиць.

4. Назва статті, ініціали та прізвище автора (авторів), анотація та ключові слова подається українською (для громадян України), російською (для громадян СНД) і англійською (для всіх авторів) мовами. Обсяг анотації не перевищує 100 слів.

5. Текст рукопису бажано структурувати розділами: ВСТУП, де коротко формулюються передісторія проблеми та мета даного дослідження. Основна частина публікації, містить постановку задачі, експериментальний і/або теоретичний опис досліджень. Висновок, у якому викладено результати досліджень, висновки, перспективи розвитку досліджень і можливі застосування.

6. Повний обсяг оглядової статті не повинен перевищувати 60-ти сторінок, оригінальної статті – 20 сторінок, короткого повідомлення – 5-ти сторінок.

7. Всі фізичні величини подаються в одиницях системи СІ.

8. Вимоги до оформлення рукопису. Параметри сторінки: формат – А4 (210×297 мм). Поля: праворуч – 10 мм, інші – 20 мм. Шрифт: Times New Roman, міжрядковий інтервал – полоторний. Назва статті – прописними, кегль 14. Автори, анотація, текст рукопису, формули, перелік посилань, підписи до рисунків і таблиць – кегль 12.

9. Електронна версія рукопису подається у форматі Microsoft Office Word (версії – не вище MS Word 2003). Для запису формул бажано застосувати вбудований редактор формул Microsoft Equation з параметрами: основний математичний символ – 12 пт; індекс – 6 пт. Формат змінних у

тексті й формулах мають бути ідентичними (бажано курсивом, грецькі символи – прямі).

10. Електронний варіант ілюстрацій подається в окремих файлах одним із форматів: tif, cdr (CorelDraw 11) черно-білі або з градацією сірого, пронумеровані та поійменовані прізвищем першого автора.

11. Ілюстрації до рукопису (рисунки, фото, таблиці), що якоїсь причини не можуть бути надані в електронному вигляді, мають бути акуратно виконані на білому папері або подані у вигляді якісних фотографій. Їхні розміри не повинні перевищувати формат А4. На зворотному боці кожної ілюстрації вказується її порядковий номер, підпис до рисунку і прізвище першого автора.

12. Перелік посилань подається мовою оригіналу, складається в порядку посилання в тексті й відповідно до вимог ВАК України на бібліографічний опис (див. додаток).

13. Автори повідомляють про себе такі відомості: прізвище, ім'я, по батькові, службова й домашня адреси, телефон, факс, E-mail, указують автора з ким зручніше вести переписку.

Рукописи надсилаються на адресу:

Науковий фізико-технологічний центр МОН і НАН України, м. Свободи, 6, м. Харків, 61022, а/с 4499, Україна

E-mail: journal_pse@ukr.net

Додаток

1. Бизюков А.А., Луценко Е.И., Серeda Н.Д., Фареник В.И., Юнаков Н.Н. Влияние электростатической неустойчивости на разрядные характеристики плазменного ускорителя с анодным слоем // УФЖ. – 1985. – Т. 30, № 7. – С. 1030–1032.
2. Зыков А.В., Качанов Ю.А., Фареник В.И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса // Письма в ЖТФ. – 1986. – Т. 12, вып. 10. – С. 593 – 596.
3. Zykov A.V., Dudin S.V., Farenik V.I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization//Review of Scientific Instruments. – 1994. – V. 65, № 4. – P. 1451 – 1453.
4. Источники ионов: А.с. 1144548 СССР, МКИ 6 Н01J 25/34С./А.В. Зыков, Ю.А. Качанов, В.И. Фареник, Н.Н. Юнаков (СССР). – № 3663766/25; Заявлено 16.11.83; Опубл. 20.06.95, Бюл. № 17. – 6 с. ил.
5. Егоренков В.Д., Лисовский В.А., Красников О.Б., Фареник В.И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах // Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. – Ивано-Франковск. – 1993. – С. 154.
6. Вербицкий В.Г. Ионные нанотехнологии в электронике. – К.: «МП Леся», 2002. – 376 с.

INFORMATION FOR AUTHORS

The paper should clearly represent original, unpublished earlier results obtained by the author (authors). The manuscript must not be considered elsewhere for publication.

Only for the citizens of Ukraine the article should have a direction from the institution, where the work was made, and sanction to its open publication.

The journal publishes reviews, original articles and brief reports. The length of the review article should not in general exceed 60000 words, original article – 15000 words and brief report – 5000 words.

The paper is signed by all the authors. The authors inform about: surname, name, patronymic, office and home addresses, tel./fax, E-mail and indicate the corresponding author.

The manuscript is represented in two hard copies in one of three languages: Ukrainian, Russian or English. It is desirable to prepare the manuscript in English and its electronic version on diskette or to send it by E-mail.

The paper copies should be prepared with sequential line spacing and wide margins, on numbered sheets. The format of page is A4 (210×297 mm). The font is Times New Roman.

Structure of the paper. Classification codes (UDS or PACS). Article title. Authors. Affiliations. Abstract and keywords. Main text. Acknowledgements. Appendices. References. Figures. Figure captions. Tables.

Abstract. Abstract and keywords is represented in two languages: English and the paper language. Abstract is submitted in Ukrainian for the citizens of Ukraine. The length of Abstract does not exceed 100 words.

Main text. It is desirable to divide the Main text in the following sections: 1) Introduction. 2) Main part (Theoretical methods. Experimental details. Results. Discussion.). 3) Conclusion.

References. References should be numbered consecutively (in square brackets) through out the text and listed by number in the reference list. Listed references should be complete in all details including article titles. Please refer to the first issue of the journal or see: <http://www.pse.scpt.org.ua>. Appendix for examples.

Illustration. Illustrations are submitted in two copies. Illustrations should be prepared on white paper or can be photographs. The line drawing should be prepared in black Indian ink. The photographs should be originals with somewhat more contrast than is required in the printer version. The size of illustrations should not exceed the A4 format.

Electronic version. The electronic version of the article is represented in the format of Microsoft Word. It is desirable to use the editor of Microsoft Equation for printing mathematical equations and formulae. The electronic form of the illustrations is represented in graphics files: tif, cdr (CorelDraw 11) – black-white, for the microphotographs – with a grey gradation named by the surname of the author on a diskette or via E-mail. The electronic form of illustration (in graphic files) should be kept separately from the text files. The graphic files must be prepared with resolution 300 dpi and above.

Please write to the Publisher for details.

The paper should be sent to the Publisher, Editorial office, Scientific Center of Physics and Technology, MES and NAS Ukraine, 6 Svobody sq, Kharkiv, 61022, box 4499, Ukraine.

E-mail: journal_pse@ukr.net

Appendix

1. Zykov A.V., Dudin S.V., Farenik V.I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutralization//Review of Scientific Instruments. – 1994. – V. 65, № 4. – P. 1451 – 1453.
2. Baglin V., Bojko J., Grobner O., Henrist B., Hilleret N., Scheuerlein C., Taborelli M. The secondary electron yield of technical materials and its variation with surface treatment//7th European Particle Accelerator Conference.– Vienna (Austria). – 2000. – P. 217.
3. Raizer Y.P., Shneider M.N., Yatsenko N.A. Radio-Frequency Capacitive Discharges. – CRC Press: Boca Raton, 1995. – 300 p.

Тематичні напрямки:

- фізика поверхні – модифікації, покриття, плівки, приповерхні і перехідні шари різних видів, як результат впливу плазми, корпускулярно-фотонних потоків і випромінювання;
- взаємодія різноманітних видів випромінювання з поверхнями металів, напівпровідників, діелектриків;
- фізика і техніка низькотемпературної плазми;
- фізика і техніка лазерів;
- фізичні властивості плівок і покриттів;
- нанофізика, мікро- і нанотехнології, мікро- і наноелектроніка;
- фізичні та технічні аспекти сучасних технологій обробки поверхні, діагностики і контролю технологічних процесів.

Тематические направления:

- физика поверхности – модификации, покрытия, пленки, приповерхностные и переходные слои различных видов, как результат воздействия плазмы, корпускулярно-фотонных потоков и излучения;
- взаимодействие разнообразных видов излучения с поверхностями металлов, полупроводников, диэлектриков;
- физика и техника низкотемпературной плазмы;
- физика и техника лазеров;
- физические свойства пленок и покрытий;
- нанофизика, микро- и нанотехнологии, микро- и наноэлектроника;
- физические и технические аспекты современных технологий обработки поверхности, диагностики и контроля технологических процессов.

Topic directions:

- surface physics - modification, coating, film, near-surface and transient layers of different kinds, as outcome of influencing of plasma, corpuscular - photon flows and radiation;
- interaction of miscellaneous kinds of radiation with surfaces of metals, semiconductors, dielectrics;
- physics and engineering of low-temperature plasma;
- physics and engineering of lasers;
- physical characteristics of films and coatings;
- nanophysics, micro and nanoelectronics, micro and nanotechnologies;
- physical and engineering aspects of modern technologies of surfacing, diagnostic and control of technological processes.

Наукове видання
Фізична інженерія поверхні
Том 8, № 1, 2010

Українською, російською та англійською мовами

Комп'ютерне верстання: Беляєва Т.М., Бурштинська Л.В., Дудіна Н.Г.
Макет обкладинки: Дончик І.М.

Підписано до друку 26.03.2010 р. Формат 60x84/8. Папір офсетний. Друк ризографічний.
Ум. друк. арк. 12,5. Обл-вид. арк. 10,6. Тираж 100. Ціна договірна.
61022, м. Харків, пл. Свободи, 6.
Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна
Інститут високих технологій

Надруковано: ХНУ імені В.Н. Каразіна
61077, Харків, пл. Свободи, 4.
Тел. 705-24-32

Свідоцтво про державну реєстрацію ДК № 3367 від 13.01.09