Харківський національний університет імені В.Н. Каразіна

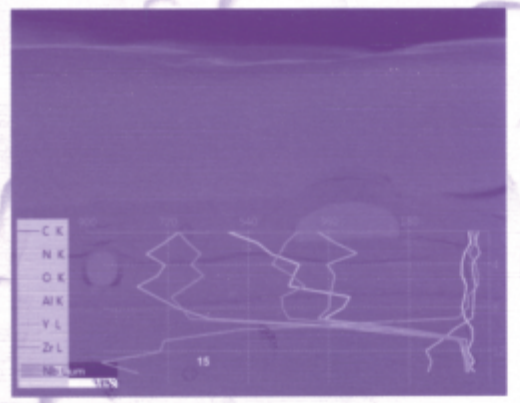
Фізична інженерія поверхні

Физическая инженерия поверхности

Том 12, № 1

Vol. 12, No. 1

Physical surface engineering



2014

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

Фізична інженерія поверхні

Физическая инженерия поверхности

ЗАСНОВАНИЙ У 2002 РОЦІ

ВИДАЄТЬСЯ 4 РАЗИ НА РІК

Physical surface engineering

Том 12, № 1, січень—березень 2014

ХАРКІВ

Редакційна колегія

Азарєнков М. О. (головний редактор), Фаренік В. І. (перший заступник головного редактора), Береснєв В. М. (заступник головного редактора), Турбін П. В. (заступник головного редактора), Удовицький В. Г. (відповідальний секретар), Агеєв Л. О., Андреєв А. О., Бакай О. С., Бізюков О. А., Брагіна Л. Л., Воєводін В. М., Войценя В. С., Гордієнко Ю. Є., Дзюбенко М. І., Довбня А. М., Єгоренков В. Д., Єрмолаєв О. М., Клепіков В. Ф., Ковтун Г. П., Кондратенко А. М., Костюк Г. І., Лавриненко С. Д., Литвиненко В. В., Литовченко С. В., Милославський В. К., Неклюдов І. М., Погребняк О. Д., Пугачев А. Т., Соболь О. В., Хороших В. М., Целуйко О. Ф.

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

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

Редакционная коллегия

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

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

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

Editorial Board

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

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

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

Затверджено до друку рішенням
Вченої ради Харківського національного університету імені В. Н. Каразіна, (протокол № 5 від 28 квітня 2014 р.)
Вченої ради Наукового фізико-технологічного центру, (протокол № 2 від 24 квітня 2014 р.)

Статті пройшли внутрішнє та зовнішнє рецензування.
Свідоцтво про державну реєстрацію КВ № 9214 від 29. 09. 04.

© Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, оформлення, 2014
© Науковий фізико-технічний центр, оригінал-макет, 2014
© Концерн «ЦНТ» Харківський фізико-технічний інститут, оформлення, 2014
© «Центр науково-технічних досліджень», оформлення, 2014

Фізична інженерія поверхні

Физическая инженерия поверхности

Physical surface engineering

Зміст
Содержание
Contents

Олимов Л. О., *Абдурахманов Б. М.*, *Омонбоев Ф. Л.* Переключение тока и напряжения при нагреве беспереходного поликристаллического кремния, легированного щелочными металлами в области межзеренных границ.....4

Гулямов Г., *Шарибаев Н. Ю.*, *Эркабоев У. И.* Температурная зависимость плотности энергетических состояний в сильном квантующем магнитном поле.....9

Каримов А. В., *Каримов А. А.*, *Рахматов А. З.*, *Дадаматова К. Т.* Моделирование тепловых процессов высокочастотного кремниевого *p-i-n*-диода.....14

Журавель И. А., *Бугаев Е. А.*, *Пеньков А. В.*, *Зубарев Е. Н.*, *Севрюкова В. А.*, *Кондратенко В. В.* Эволюция структуры и механизм термического разрушения многослойных композиций C/Si.....20

Лисенков Е. А., *Яковлєв Ю. В.*, *Клепко В. В.* Вплив функціоналізації поверхні наповнювача на перколяційну поведінку систем на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок.....31

Пилипів В. М., *Коцюбинський В. О.*, *Гарпуль О. З.*, *Гасюк І. М.* Розподіл хімічних елементів в поверхневому шарі імплантованих іонами Si^+ плівок залізо-ітрієвого гранату.....39

Хороших В. М., *Леонов С. А.*, *Белоус В. А.*, *Василенко Р. Л.*, *Колодий И. В.*, *Куприн А. С.*, *Тихоновский М. А.*, *Толмачева Г. Н.* Структура и механические свойства покрытий ZrN, получаемых осаждением потоков плазмы вакуумной дуги.....45

Долгов А. С., *Жабчик Ю. Л.* Миграция примесей в двумерной гексагональной структуре при наличии протяженных неоднородностей.....57

Фреїк Д. М., *Биліна І. С.*, *Матеїк Г. Д.*, *Бачук В. В.*, *Люба Т. С.* Структура, оптичні та електричні властивості парофазних конденсатів PbTe:Bi на слюді.....65

Швець Р. Я. Гібсит і беміт як нові матеріали-господарі з супрамолекулярною архітектурою для Li^+-інтеркаляційного струмоутворення.....75

Соболь О. В., *Шовкопляс О. А.* Влияние высокоэнергетического протонного облучения на структуру и напряженно-деформированное состояние ионно-плазменных покрытий квазибинарной системы TiC-WC.....82

Милославский В. К., *Агеев Л. А.*, *Резникова В. М.* Фотоиндуцированные спектры экстинкции в тонких волноводных пленках AgCl-Ag.....89

Торяник И. Н., *Немченко У. С.*, *Погребняк А. Д.*, *Соболь О. В.*, *Гранкин С. С.*, *Турбин П. В.*, *Битиманова С. С.* Физические закономерности формирования многоэлементных, композиционных (многофазных) покрытий, полученных ионно-плазменными методами.....100

Чернышов Н. Н., *Слипченко Н. И.*, *Селевко С. Н.*, *Умяров Р. Я.*, *Садым Д. Н.* Исследование модели фотоэлектрического преобразователя на основе монокристаллического кремния при помощи фото-электромагнитного и магнитоконцентрационного эффекта.....114

Абєлєнцев В. М., *Пеліхатий М. М.* Дослідження фізики процесу взаємодії контурної водита газових покладів у зв'язку з їх вибірковим обводненням.....123

Литовченко С. В., *Береснев В. М.*, *Чишкала В. А.*, *Манучарян И. А.* Формирование эвтектических композиционных покрытий высокоскоростным плавлением.....129

Правила оформлення статтей.....140
Правила оформления статей.....141
Information for authors.....142

УДК 666.3.017

ПЕРЕКЛЮЧЕНИЕ ТОКА И НАПРЯЖЕНИЯ ПРИ НАГРЕВЕ БЕСПЕРЕХОДНОГО ПОЛИКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ, ЛЕГИРОВАННОГО ЩЕЛОЧНЫМИ МЕТАЛЛАМИ В ОБЛАСТИ МЕЖЗЕРЕННЫХ ГРАНИЦ

Л. О. Олимов, Б. М. Абдурахманов, Ф. Л. Омонбоев
Андижанский государственный университет им. З. М. Бабура
(*Узбекистан*)

Поступила в редакцию 5. 11. 2013

Обнаружен эффект смены полярности напряжения и направления тока в однородно нагреваемых бесперехoдных образцах поликристаллического кремния, легированного щелочными металлами в области межзеренных границ, происходящие в результате совместного проявления процессов эмиссии и захвата носителей заряда на глубоких энергетических состояниях, обусловленных дефектами на межзеренных границах и миграцией в эту область атомов, растворенного в кремнии кислорода.
Ключевые слова: межзереные границы, поликристаллический кремний, примесный тепловольтаический эффект.

ПЕРЕМИКАННЯ СТРУМУ І НАПРУГИ ПРИ НАГРІВАННІ БЕСПЕРЕХІДНОГО ПОЛІКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ, ЛЕГОВАНОГО ЛУЖНИМИ МЕТАЛАМИ НА ДІЛЯНЦІ МІЖЗЕРЕННИХ ГРАНИЦЬ

Л. О. Олімов, Б. М. Абдурахманов, Ф. Л. Омонбоєв

Виявлено ефект змінювання полярності напруги і напрямку струму в однорідно нагрітих бесперехідних зразках полікристалічного кремнію, легованого лужними металами на ділянці міжзеренних границь, що відбуваються в результаті спільного проявлення процесів емісії та захоплення носіїв заряду на глибоких енергетичних станах, обумовлених дефектами на міжзеренних границях і міграцією в цю область атомів, розчиненого в кремнії кисню.
Ключові слова: міжзеренні границі, полікристалічний кремній, домішковий тепловольтаїчний ефект.

WITCHING CURRENT AND VOLTAGE WITH HEATING BESPEREHODNYH POLYCRYSTALLINE SILICON DOPED WITH ALKALI METALS IN REGION OF INTER-GRAIN BOUNDARIES

L. O. Olimov, B. M. Abdurachmanov, F. L. Omonboiev

The effect of changing the polarity of the voltage and current direction in a uniformly heated besperehodnyh samples of polycrystalline silicon doped with alkali metals in the grain boundaries, occurring as a result of the joint manifestations of the processes of emission and capture of carriers in deep energy states due to defects at the grain boundaries and the migration of atoms in this area dissolved in silicon oxygen.
Keywords: inter-grain boundaries, polycrystalline silicon, impurity thermal-voltaic effects.

В последнее время на поликристаллических кремниевых (ПК) структурах широко изучаются, как экспериментально, так и теоретически механизм и условия проявления примесного δφ тепловольтаического (ПТВ) эффекта, обусловленного генерацией электронно-дырочных пар с участием глубоких энергетических уровней, характерных для межзеренных границ (МЗГ) ПК [1—4]. Недавно в работе [4], нами были обнаружены эффект смены полярности напряжения и направления тока у однородно нагреваемых изотипных образцов ПК, происходящие в результате совместного проявления процессов эмиссии и захвата носителей заряда на глубоких энергетических состояниях,

 © Олимов Л. О., Абдурахманов Б. М., Омонбоев Ф. Л., 2014

обусловленных дефектами на МЗГ и миграцией в эту область атомов, растворённого в кремнии, кислорода. Однако, механизм проявления такого эффекта и, соответственно, вышеупомянутых явлений, связанных с переключением тока и напряжения применительно к бесперехóдным ПК образцам, легированными щелочными металлами (ЩМ) в области межзеренных границ (МЗГ), является нерешенной задачей. Данная работа посвящена решению этой задачи для ПК легированных ЩМ в области МЗГ.

В качестве образцов использовались вторичный литой ПК, который в работе [4], нами был использован для исследования условия проявления ПТВ эффекта, а в качестве легирующей примеси выбраны быстро диффундирующие атомы ЩМ: Li, Na, K, Cs. Легирование проводилось методом ионной имплантации (ИИ) с глубиной 3 мкм. После ИИ образцы отжигали в вакууме ~10^{-6} Торр T ~ 750 К. (Следует отметить, что в работе [5] экспериментально определено образование p-n-структур на основе ПК и монокристаллического кремния, с использованием имплантированных атомов ЩМ при термообработке в интервале 700—800 К.) После термоотжига поверхности образа, т. е. легированный слой, шлифовались с глубиной 50 мкм. При этом толщина образца составляет 200 мкм. Также следует отметить, что в процессе термообработки наблюдается адсорбированный слой в области МЗГ [6], что иллюстрируется на рис. 2*б* (области 2).

На рис. 1 приведены температурные зависимости относительного изменения темнового тока короткого замыкания ($I_{кз}$) и напряжения холостого хода (U_{xx}) упомянутых образцов. Видно, что $I_{кз}$ (кривая 1) растёт до ~375 К, а затем наблюдается его резкое падение, изменение направления и рост, продолжающийся до ~550 К. При дальнейшем повышении температуры, вблизи 600 К, вновь наблюдается резкое изменение направления тока, т. е. эффект температурного переключения.

Подобным нетривиальным образом изменяется с температурой и темновое U_{xx} (кривая 2). Данные рис. 2, указывают на генерацию носителей заряда (НЗ) с участием глубоких уровней и являются доказательством проявления ПТВ эффекта в этих ПК образцах. Важно отметить воспроизводимость результатов, а также их соответствующее изменение при повороте образцов на 180°.

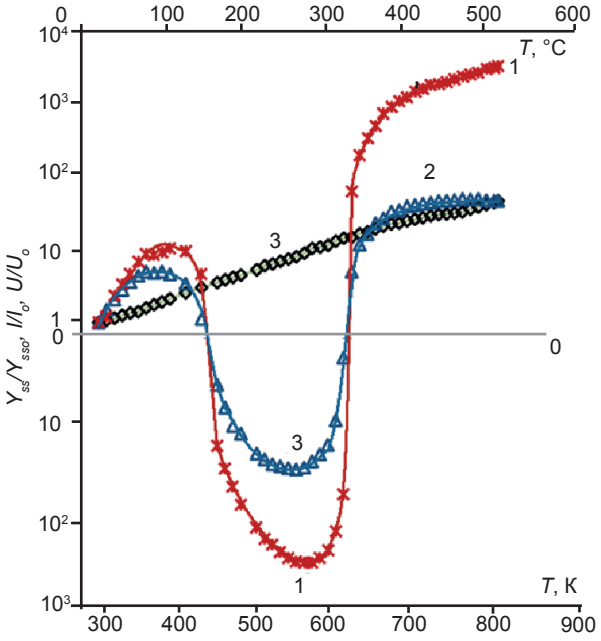


Рис. 1. Относительные изменения темновых тока (1) и напряжения (2), а также проводимости ловушек (3) от температуры на образцах с присутствием щелочных металлов. $I_{кзо}$, U_{xxo}, Y_{sso} измерены при 300 К

При их охлаждении до 300 К и повторном нагреве изменения тока и напряжения совпадают с наблюдавшимися в предыдущем цикле нагрева, а различия в ходе кривых, снятых при нагреве и остывании образцов, не превышают 5 %. Проводимость ловушек (Y_{ss} кривая 3) растёт во всём диапазоне нагрева. Следует отметить, что в работе [4], нами обнаружены смены полярности напряжения и направления тока у однородно нагреваемых изотипных образцов ПК, в другом температурном диапазоне, например, $I_{кз}$ и U_{xx} растёт до ~ 325 К, а затем наблюдается его резкое изменение направления до ~600 К, вновь наблюдается резкое изменение. Для объяснения результатов воспользуемся моделью термоэлектронной эмиссии [7] с дополнениями, касающимися учета токов, возникающих в процессе захвата и эмиссии НЗ на ловушках, которые сформулированы нами в [8, 9], а также зонной диаграммой заряженной МЗГ (рис. 2*а*) и упрощенной схемой образца (рис. 2*б*).

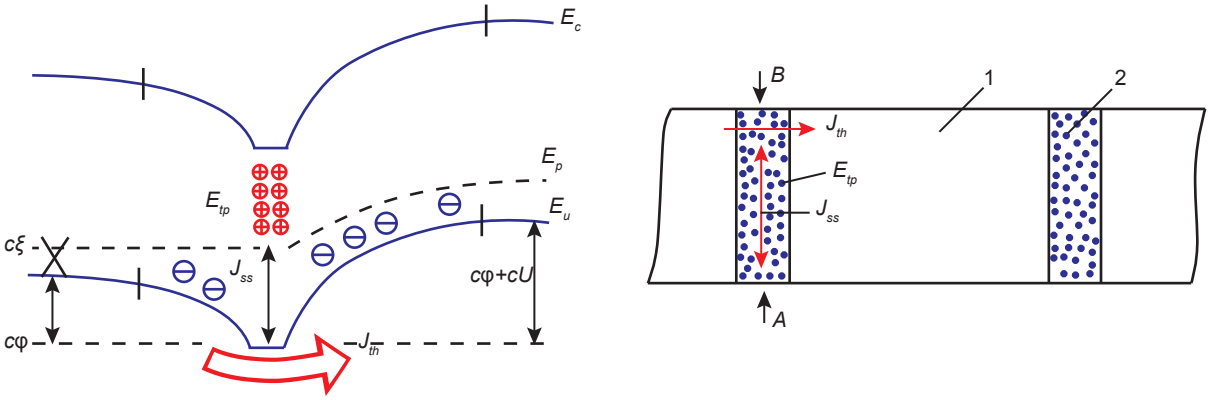
Из рис. 2*а*, следует, что НЗ захватываются состояниями на границе раздела, лежащими выше уровня Ферми E_F. Возникший заряд компенсируется ионизованными акцепторами, находящимися в области пространственного заряда. Исходя из модели термоэлектронной эмиссии, кроме основного тока J_{th}, обусловленного генерацией электронно-дырочных пар, возникает также ток J_{ss}, обусловленный динамическим равновесием между процессами захвата и эмиссии НЗ, связанный с проводимостью ловушек. Ток J_{ss} равен:

$$J_{ss} = Y_{ss}\delta\varphi, \qquad (1)$$

где Y_{ss} — характерная полная проводимость ловушек, зависящая, как от их сечения захвата, так и от распределения по энергиям, а также от положения в пространстве, т. е. местонахождения на МЗГ, $\delta\varphi$ — изменение высоты потенциального барьера.

Ток J_{ss} тождественно равен производной по времени от связанного на поверхности раздела заряда. На МЗГ имеет место следующая ситуация [7, 8]: в ходе процессов захвата и эмиссии НЗ, исходя из требования электронейтральности на поверхности раздела, должна меняться ширина области пространственного заряда.

А это, в свою очередь, влияет на всю зонную диаграмму (рис. 2*а*), т. е., как на изменение высоты барьера $\delta\varphi$, так и на Y_{ss}. Это означает, что ток J_{ss} и изменение высоты барьера $\delta\varphi$ взаимосвязаны, а колебательные свойства этой взаимосвязи определяются свойствами ловушек. Естественно, что в процессе изменения температуры наблюдается, как захват, так и эмиссия НЗ с участием ловушек. До температур ~600 К оба эти процесса идут с участием центров, характерных для областей МЗГ ПК [8, 9], например, с $E \sim 0{,}15$ эВ и $E \sim 0{,}17$ эВ, которые проявляются при температурах 323—343 К, с $E \sim 0{,}36$ эВ, наблюдающихся до 383 К, и с $E \sim 0{,}3$ эВ, которые наблюдаются до 600 К.



а *б*

Рис. 2. Зонная диаграмма — *а* и схема области МЗГ — *б*; 1 — зерна ПК, 2 — МЗГ

Когда количество захватов НЗ больше, чем их эмиссия, движение заряда по уровням ловушек вдоль границы двух контактирующих зерен сопровождается ростом полной проводимости ловушек. Если эмиссия превалирует над захватом, то проводимость ловушек также растет, несмотря на то, что заряд движется в противоположном направлении. В первом случае высота потенциального барьера увеличивается, во втором уменьшается, что было экспериментально показано в [8—10]. Важным обстоятельством являются, как тип проводимости, так и геометрия образца. Как указывалось, для исследования нами выбраны образцы *p*-типа проводимости и толщиной ~200 мкм, соизмеримой со средним размером зерен использованного вторичного литого поликристаллического кремния (ВЛПК).

Из рис. 2*б* видно, что НЗ, определяющие ток J_{ss} двигаются не от зерна к зерну, как таковые, обусловливающие ток термоэлектронной эмиссии J_{th}, а перемещаются по уровням ловушек МЗГ. Суммарный ток при этом, несмотря на рост проводимости ловушек,

будет определяться или суммой, или разностью токов J_{th} и J_{ss}. Итак, рассматривая с этих позиций до температур ~325 К [4, 8], генерируемые за счет возбуждения, как мелких, так и глубоких уровней, НЗ двигаются по направлению от *A* в сторону *B* (рис. 2*б*). В нашем случае, рост наблюдается до температур ~375 К (рис. 2, кривые 1 и 2). Это может быть связано с пассивацией рекомбинационных центров $E \sim 0{,}15$ эВ, $E \sim 0{,}17$ эВ и $E \sim 0{,}36$ эВ, которые проявляются в этом температурном диапазоне.

С дальнейшим повышением температуры на участке до ~580К последовательно проявляются упомянутые выше рекомбинационные центры, локализованные в области МЗГ, т. е. между *A* и *B* (рис. 2*б*), и активно захватывающие НЗ. По мере роста захвата НЗ, направление их движения становится от *B* в сторону *A* (рис. 2*б*), при этом суммарный ток сначала уменьшается до нуля, а затем изменяется его направление (рис. 1).

Атомная структура МЗГ в ПК имеет нарушения типа разорванных связей, которые образуют энергетические уровни в запрещенной зоне [12]. При температурах >500 К начинается, а при 600 К интенсивно идёт и даже превалирует над всеми другими процессами дрейф атомов, растворенного в ВЛПК кислорода, концентрация которого по крайней мере, исходя из технологии ВЛПК [2], превышает 10^{18} см$^{-3}$.

Атомы кислорода дрейфуют из объема зерен на их поверхность [4, 7—11], где взаимодействуют с оборванными связями или вакансиями, что сопровождается заполнением вышеупомянутых рекомбинационных центров. Кроме того, в присутствии атомов кислорода в области МЗГ в дополнение к существующим, образуются преципитаты SiO_x или Si_yO_x [7—11].

Оксиды, как кремния, так и примесных элементов, вытесненных на МЗГ сегрегацией, как это следует из [4, 7—11] имеют дырочную проводимость и по мере роста их концентрации, они начинают доминировать, что сопровождается, с начала замедлением роста тока с ростом температуры с выходом на плато, а затем в связи с полным преобладанием этого процесса над захватом НЗ, вообще изменением направления их движения, а именно от *A* в сторону *B* (рис. 2*б*), что сопровождается, вблизи температуры 600 К резким изменением направления тока. Отметим, что полный ток, практически во всём рассмотренном диапазоне температур фактически определяется током J_{ss}, включая и диапазон 650—850 К, в котором, как видно из рис. 1, при неизменном значении U_{xx} проводимость ловушек увеличивается почти на 1,5 порядка и, примерно, в ≤10 раз вырастает темновой ток.

ЛИТЕРАТУРА

1. Abdurakhmanov B. M., Olimov L. O, and Saidov M. S. // Applied Solar Energy ISSN 0003-701X. — 2008.— Vol. 44, No. 1. — P. 46—52.
2. Saidov M. S., Abdurakhmanov B. M., and Olimov L. O. // Applied Solar Energy ISSN 0003-701X. — 2007. — Vol. 43, No. 4. — P. 203—207.
3. Olimov L. O. // Applied Solar Energy ISSN 0003-701X. — 2010. — Vol. 46, No. 2. — P. 118—121.
4. Абдурахманов Б. М., Олимов Л. О., Кучканов Ш. Переключение тока и напряжения при нагреве поликристаллического кремния легированными щелочными металлами // Журнал ДАН АН РУЗ. — 2012. — № 3.
5. Олимов Л. О. Автореф. канд. дис. (Андижан, Андижан гос. ун-т, 1999).
6. Olimov L. O., Adsorption of Alkali Metals and Their Effect on Electronic Properties of Grain Boundaries in Bulk of Polycrystalline Silicon. // Semiconductors. — 2010. — Vol. 44, No. 5. — P. 602—604.
7. Поликристаллические полупроводники. Физические свойства и применения / Пер. с англ. / Под. ред. Г. Харбек. — М.: Мир, 1989. — 344 с.
8. Олимов Л. О., Модель межзеренной границы в *p-n* структурах на основе поликристаллических полупроводников // Физическая инженерия поверхности. — 2010. — Т. 8, № 2. — С. 173—179.
9. Олимов Л. О. Влияние межзеренных границ на перенос носителей заряда в поликристаллическом кремнии // Узбекский Физический Журнал. — 2005. — № 3. — С. 231—233.
10. Вавилов В. С., Киселев В. Ф., Мукашев Б. Н. Дефекты в кремнии и на его поверхности. — М.: Наука. Физматлит, 1990. — 260 с.
11. Олимов Л. О., Муйдинова М., Омонбоев Ф. Л. Электрические свойства межзеренных границ в объеме поликристаллического кремния // Физическая инженерия поверхности.

— 2013. — № 2. — С. 212—215.
12. Абдурахманов Б. М., Олимов Л. О., Абдураззӑков Ф. С. // Физическая инженерия поверхности. — 2010. — Т. 8, № 1. — С. 72 —76.

LITERATURA

1. Abdurakhmanov B. M., Olimov L. O., and Saidov M. S. // Applied Solar Energy ISSN 0003-701X. — 2008. — Vol. 44. No. 1. — P. 46—52.
2. Saidov M. S., Abdurakhmanov B. M., and Olimov L. O. //Applied Solar Energy ISSN 0003-701X. — 2007. — Vol. 43, No. 4. — P. 203—207.
3. Olimov L. O. // Applied Solar Energy ISSN 0003-701X. — 2010. — Vol. 46, No. 2. — P. 118—121.
4. Abdurakhmanov B. M., Olimov L. O., Kuchkanov Sh. Pereklyucheniye toka i napryazheniya pri nagreve polikristallicheskogo kremniya legirovannymi shchelochnymi metallami. Zhurnal DAN AN RUZ. — 2012. — No. 3.
5. Olimov L. O. Avtoref. kand. dis. (Andizhan, Andizhan gos. un-t, 1999).
6. Olimov L. O., Adsorption of Alkali Metals and Their Effect on Electronic Properties of Grain Boundaries in Bulk of Polycrystalline Silicon. // Semiconductors. — 2010. — Vol. 44, No. 5. — P. 602—604.
7. Polikristallicheskiye poluprovodniki. Fizicheskiye svoystva i primeneniya / Per. s angl. / Pod. red. G. Kharbek. — M.: Mir, 1989. — 344 p.
8. Olimov L. O., Model mezhzerennoy granitsy v r-n strukturakh na osnove polikristallicheskikh poluprovodnikov // Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti. — 2010. — Vol. 8, No. 2. — P. 173—179.
9. Olimov L. O. Vliyaniye mezhzerennykh granits na perenos nositeley zaryada v polikristallicheskom kremnii // Uzbekskiy Fizicheskiy Zhurnal. — 2005. — No. 3. — P. 231—233.
10. Vavilov V. S., Kiselev V. F., Mukashev B. N. // Defekty v kremnii i na yego poverkhnosti. — M.: Nauka. Fizmatlit, 1990. — 260 p.
11. Olimov L. O., Muydinova M., Omonboyev F. L. Elektricheskiye svoystva mezhzerennykh granits v obyeme polikristallicheskogo kremniya // Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti. — 2013. — No. 2. — P. 212—215.
12. Abdurakhmanov B. M., Olimov L. O., Abdurazzaқov F. S. // Fizicheskaya inzheneriya poverkhnosti. — 2010. — Vol. 8, No. 1. — P. 72—76.

УДК 621.315.592

ТЕМПЕРАТУРНАЯ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ В СИЛЬНОМ КВАНТУЮЩЕМ МАГНИТНОМ ПОЛЕ

Г. Гулямов[1], Н. Ю. Шарибаев[1,2], У. И. Эркабоев[1]
[1]*Наманганский инженерно-педагогический институт*
[2]*Наманганский инженерно-технологический институт*
(*Узбекистан*)
Поступила в редакцию 15. 01. 2014

Исследовано влияние изменения циклотронной эффективной массы на температурную зависимость плотности энергетических состояний в сильном квантующем магнитном поле. С учетом зависимости циклотронной эффективной массы от энергии, получены графики температурной зависимости плотности энергетических состояний в сильном квантующем магнитном поле. С помощью предложенной модели исследовано влияние циклотронной эффективной массы на температурную зависимость плотности энергетических состояний в сильном квантующем магнитном поле. Получены графики температурной зависимости плотности энергетических состояний в сильном магнитном поле в InAs.
Ключевые слова: циклотронная эффективная масса, уровни Ландау, численный эксперимент и моделирование.

ТЕМПЕРАТУРНА ЗАЛЕЖНІСТЬ ЩІЛЬНОСТІ ЕНЕРГЕТИЧНИХ СТАНІВ У СИЛЬНОМУ КВАНТУЮЧОМУ МАГНІТНОМУ ПОЛІ

Г. Гулямов, Н. Ю. Шарібаєв, У. І. Еркабоєв

Досліджено вплив змінювання циклотронної ефективної маси на температурну залежність густини енергетичних станів у сильному квантуючому магнітному полі. З урахуванням залежності циклотронної ефективної маси від енергії, отримані графіки температурної залежності щільності енергетичних станів у сильному квантуючому магнітному полі. За допомогою запропонованої моделі досліджено вплив циклотронної ефективної маси на температурну залежність густини енергетичних станів у сильному квантуючому магнітному полі. Отримано графіки температурної залежності щільності енергетичних станів у сильному магнітному полі в InAs.
Ключові слова: циклотронна ефективна маса, рівні Ландау, чисельний експеримент і моделювання.

TEMPERATURE DEPENDENCE OF THE DENSITY OF STATE IN A STRONG QUANTIZING MAGNETIC FIELD

G. Gulyamov, N. Yu. Sharibaev, U. I. Erkaboev

Investigated the effect of changes in the cyclotron effective mass in the temperature dependence of the density of states in a strong quantizing magnetic field. Given the dependence of the cyclotron effective mass on the energy diagrams of the temperature dependence of the density of states in a strong quantizing magnetic field. With the proposed model to study the effect of the cyclotron effective mass in the temperature dependence of the density of states in a strong quantizing magnetic field. Diagrams of the temperature dependence of the density of states in a strong magnetic field in the InA*s*.
Keywords: cyclotron effective mass, Landau levels, the numerical simulation and experiment.

ВВЕДЕНИЕ

В работах [1—3] рассмотрена температурная зависимость энергетического спектра плотности состояний полупроводников с учетом температурной зависимости эффективной массы плотности состояний. В этих работахне рассматривается влияние изменения циклотронной эффективной массы энергии

© Гулямов Г., Шарибаев Н. Ю., Эркабоев У. И., 2014

на температурную зависимость плотности энергетических состояний в сильном магнитном поле. Однако, как показали эксперименты [4—6], эффективная масса зависит от энергии. Эти изменения циклотронной эффективной массы меняют зависимость плотности состояний от энергии в сильном квантующем магнитном поле.

Целью настоящей работы является исследование влияния изменения циклотронной эффективной массы на температурную зависимость плотности энергетических состояний в сильном квантующем магнитном поле.

ТЕОРИЯ

В сильном магнитном поле энергетический спектр свободных электронов и дырок претерпевает серьезные изменения, что отражается и на плотности энергетических состояний. Зависимость энергии E электрона с квадратичным эллипсоидальным законом дисперсии в магнитном поле от главного квантового числа n, спинового квантового числа s и проекции p_z импульса на направление магнитного поля H принимает следующий вид [7]:

$$E\left(n,s,p_z\right)=\hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)+\frac{1}{2}sg\mu_B\mu_0H+\frac{p_z^2}{2_z^*}. \quad (1)$$

Здесь, g-фактор определяется только ориентацией магнитного поля H и не зависит от величины проекции p_z импульса, где μ_B — магнетон Бора, m_z — продольная эффективная масса.

Полная плотность энергетических состояний в магнитном поле у электронной системы с квадратичным изотропным законом дисперсии без учёта спинного расщепления уровней Ландау может быть записана в виде [7]:

$$N_H\left(E,H\right)=\frac{m^{*3/2}\hbar\omega_c}{\sqrt{2\pi^2\hbar^3}}\sum_{n=0}^{n_E}\left[E-\hbar\omega_c\left(n+\frac{1}{2}\right)\right]^{-1/2}, \quad (2)$$

где, E — энергия свободного электрона, n = 0,1,… — число уровней Ландау, m^* — циклотронная эффективная масса, $\omega_c=\frac{eH}{m^*c}$ — циклотронная частота.

В частности, если энергетический спектр оператора чисто дискретный (точечный), то плотность энергетических состояний равна сумме δ-функций, сосредоточенных в точках спектра E_i, амплитуда которых:

$$N_{si}=\psi_i^2(0)+\psi_i^2(0),$$

где E_i и $\psi_i^2(x)$ — нормированные на единицу собственные функции [8]:

$$N_s\left(E\right)\sum_i N_{si}\delta\left(E-E_i\right). \quad (3)$$

Термическое уширение уровней в магнитном поле приводит к сглаживанию дискретных уровней. Термическое уширение будет учитываться с помощью GN функции. Как в работах [9—10], $N_s(E, H, T)$ разложим в ряд по GN функциям

$$N_s\left(E,H,T\right)\sum_{i=1}^{n}N_{si}\left(E_i,E,H\right)GH\left(E_i,E,T\right). \quad (4)$$

Здесь, $N_{si}(E_i, H, E)$ — плотность состояний в квантующем магнитном поле при абсолютном нуле температуры. Если же закон дисперсии неквадратичен, но изотропен, как, например, у электронов в соединениях III—V и II—VI, то эффективная масса, есть функция волнового числа или энергии.

Это значит, что по мере заполнения энергетической зоны носителями заряда эффективная масса их будет изменяться. Например, для InSb при $k = 0$ и $m_n=\frac{1}{70}m_0$ зависимость эффективной массы от энергии принимает простой вид [11]:

$$m\left(\xi\right)=m_n\left[1+2\xi-2\nu\xi\left(2+3\xi\right)\right],$$

здесь, $\xi=\frac{E}{E_g}$, $\nu=\frac{m_n}{m_0}$.

Циклотронная частота имеет вид:

$$\omega_c=\frac{eH}{m\left(\xi\right)c}. \quad (5)$$

Тогда можно записать плотность энергетических состояний в следующем виде:

$$N_s\left(E,H,m^*,T\right)=\sum_{i=1}^{n}N_{si}\left(E_i,E,H,m^*\right)\times \times GN\left(E_i,E,T\right). \quad (6)$$

Рассмотрим влияние изменения массы на плотность состояний в магнитном поле. Это может быть рассмотрено, как отклонение закона дисперсии электронов от параболичности.

ВЛИЯНИЕ ЦИКЛОТРОННОЙ ЭФФЕКТИВНОЙ МАССЫ НА ТЕМПЕРАТУРНУЮ ЗАВИСИМОСТЬ ПЛОТНОСТИ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИХ СОСТОЯНИЙ

В сильном магнитном поле сплошной спектр энергетических состояний сильно деформируется и превращается в осциллирующие линии. С повышением температуры дискретные уровни смываются, и плотности энергетических состояний превращаются в сплошной спектр. В эксперименте, плотность состояний зависит от энергии, температуры, от эффективной массы. Эффективная масса зависит от энергии, ω_c зависит от эффективной массы. Таким образом, с ростом энергии меняется расстояние между пиками.

При постоянной эффективной массе (параболическая зона) зависимость плотности состояний от энергии имеет вид:

$$\rho \sim \sqrt{E - E_c}.$$

Если с ростом энергии электронов увеличивается эффективная масса электронов, уменьшается расстояние между уровнями Ландау, кривая плотности состояний перемещается в сторону больших значений плотности состояний и перемещается вверх по оси плотности состояний.

Наоборот, если m (E) уменьшается с ростом энергии, кривая плотности состояний перемещается вниз по энергии вдоль оси плотности состояний. Таким образом, магнитное поле сдвигает плотность состояний в плоскости даже при температурах когда уровни Ландау не заметны. В работе [6] определена эффективная масса электронов в полупроводниках n-InAs при энергиях, не равных энергии Фермии, по температурной зависимости амплитуды осцилляций туннельной проводимости в сильном магнитном поле. На рис. 1 приведена зависимость эффективной массы в n-InAs от энергии из работы [6]. Используя данные рис. 1 можно вычислять изменения эффективной массы на температурную зависимость плотности энергетических состояний в сильном магнитном поле.

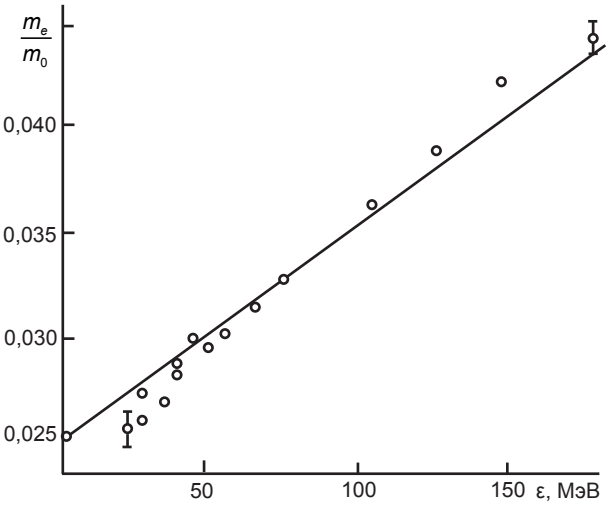
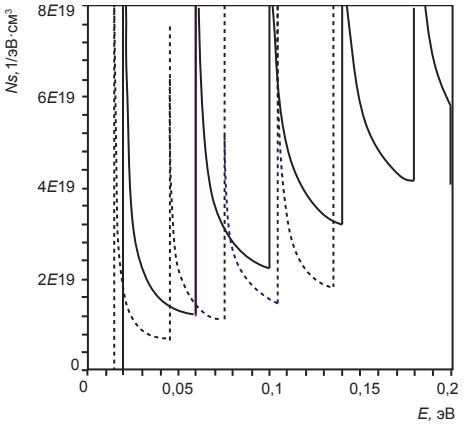
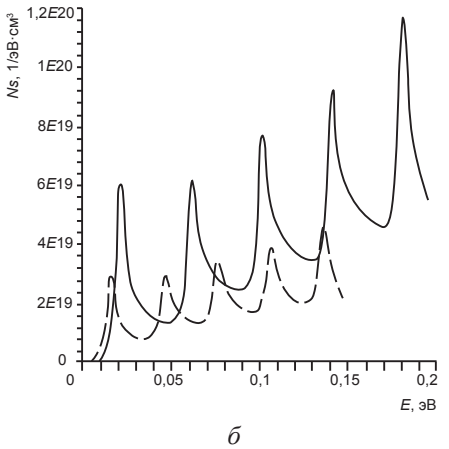


Рис. 1. Зависимость эффективной массы в n-InAs от энергии [6]

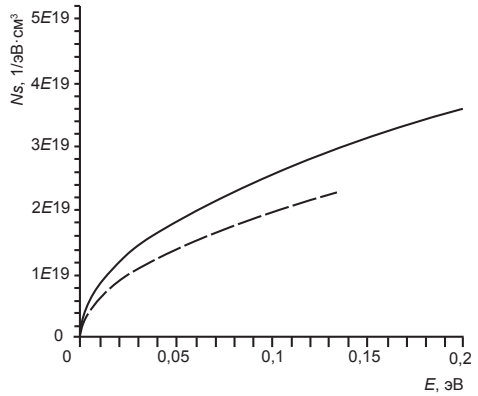
На рис. 2 приведен график температурной зависимости плотности энергетических состояний для InAs с учетом изменения эффективной массы.



а



б



в

Рис. 2. Температурная зависимость плотности энергетических состояний в квантующем магнитном поле; — для $m^* = \text{const}$, – – для $m^* = m(E)$; *а*: $T = 5$ K, *б*: $T = 50$ K, *в*: $T = 300$ K

Из рис. 2 видно, что изменение эффективной массы с энергией может сильно повлиять на температурную зависимость плотности энергетических состояний в квантующем магнитном поле.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Исследована температурная зависимость плотности энергетических состояний в полупроводниках в InAs с учетом зависимости эффективной массы от энергии в сильном квантующем магнитном поле. Получена температурная зависимость плотности энергетических состояний с учетом изменения циклотронной эффективной массы в сильном магнитном поле.

ЛИТЕРАТУРА

1. Гулямов Г., Шарибаев Н. Ю., Эркабоев У. И. Влияние эффективной массы плотности состояний на температурную зависимость ширины запрещенной зоны в твердых растворах p–$Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ // ФИП. — 2013. — Т. 11, № 2. — С. 195—199.
2. Gulyamov G., Sharibaev N. Yu., Erkaboev U. I. The temperature dependence of the density of states in semiconductors. // World Journal of Condensed Matter Physics. — 2013. — Vol. 3, No. 4. — P. 216—220.
3. Gulyamov G., Erkaboev U. I., Sharibaev N. Y. The temperature dependence of the band gap Si. // Physical surface engineering. — 2013. — Vol 11, No. 3. — P. 289—292.
4. Lin C. Y., Chang S. T., Liu C. W. Hole effective mass in strained $Si_{1-x}C_x$ alloys // Journal of applied physics. — 2004. — Vol. 96, No. 9 — P. 5037—5041.
5. Chuiko G. P., Stepanchikov D. M. Geometrical way of determination of effective masses and densities of states within generalized Kildal's model // Physics and chemistry of solid state. — 2008. — Vol. 9, No. 2. — P. 312—318.
6. Зверев Л. П., .Кружаев В. В., Миньков Г. М., Рут О. Э. О возможности использования туннельной спектроскопии для определения энергетической зависимости эффективной массы в полупроводниках // Письма в ЖЭТФ. — 1980. — Т. 31, Вып. 3. — С. 169—172.
7. Брандт Н. Б., Кульбачинский В. А. Квазичастицы в физике конденсированного состояния. — М.: Физматлит, 2007. — 297 с.
8. Лифшиц И. М., Гредескул С. А., Пастур Л. А. Введение в теорию неупорядоченных систем. М.: Наука, 1982. — 162 с.
9. Гулямов Г., Шарибаев Н. Ю. Определение плотности поверхностных состояний границы раздела полупроводник-диэлектрик в МДП структуре // ФТП. — 2011. — Т. 45, Вып 2. — С. 178—182.
10. Гулямов Г., Каримов И. Н., Шарибаев Н. Ю., Эркабоев У. И. Определение плотности поверхностных состояний на границе раздела полупроводник-диэлектрик в структурах Al-SiO_2-Si и Al-SiO_2-n-Si<Ni> при низкой температуре // Uzbek Journal of Physics. — 2010. — Vol. 12, No. 3. — P. 143—146.
11. Цидилковский И. М. Электроны и дырки в полупроводниках. — М.: «Наука», 1972. — 447 с.

LITERATURA

1. Gulyamov G., Sharibaev N., Yu., Erkaboev U. I. Vliyanie effektivnoj massy plotnosti sostoyanij na temperaturnuyu zavisimost shiriny zapreschennoj zony v tverdyh rastvorah p–$Bi_{2-x}Sb_xTe_{3-y}Se_y$ // FIP. — 2013. — Vol. 11, No. 2. P. 195—199.
2. Gulyamov G., Sharibaev N. Yu., Erkaboev U. I. The temperature dependence of the density of states in semiconductors // World Journal of Condensed Matter Physics. — 2013. — Vol. 3, No. 4, P. 216—220.
3. Gulyamov G., Erkaboev U. I., Sharibaev N. Y. The temperature dependence of the band gap Si // Physical surface engineering. — 2013. — Vol 11, No. 3. — P. 289—292.
4. Lin C. Y., Chang S. T., Liu C. W. Hole effective mass in strained $Si_{1-x}C_x$ alloys //Journal of applied physics. — 2004. — Vol. 96, No. 9.

— P. 5037—5041.
5. Chuiko G. P., Stepanchikov D. M. Geometrical way of determination of effective masses and densities of states within generalized Kildal's model // Physics and chemistry of solid state. — 2008. — Vol. 9, No. 2. — P. 312—318.
6. Zverev L. P., Kruzhaev V. V., Min'kov G. M., Rut O. E. O vozmozhnosti ispol'zovaniya tunnel'noj spektroskopii dlya opredeleniya energeticheskoj zavisimosti effektivnoj massy v poluprovodnikah // Pis'ma v ZhETF. — 1980. — Vol. 31, Vyp. 3. — P. 169—172.
7. Brandt N. B., Kul'bachinskij V. A. Kvazichasticy v fizike kondensirovannogo sostoyaniya. — M.: Fizmatlit, 2007. — 297 p.
8. Lifshic I. M., Gredeskul S. A., Pastur L. A. Vvedenie v teoriyu neuporyadochennyh sistem. — M.: Nauka, 1982. — 162 p.
9. Gulyamov G., Sharibaev N. Yu. Opredelenie plotnosti poverhnostnyh sostoyanij granicy razdela poluprovodnik-dielektrik v MDP strukture // FTP. — 2011. — Vol. 45, Vyp 2. — P. 178 — 182.
10. Gulyamov G., Karimov I. N., Sharibaev N. Yu., Erkaboev U. I. Opredelenie plotnosti poverhnostnyh sostoyanij na granicy razdela poluprovodnik-dielektrik v strukturah Al-SiO_2-Si i Al-SiO_2-*n*-Si<Ni> pri nizkoj temperature. // Uzbek Journal of Physics. — 2010. — Vol. 12, No. 3. — P. 143—146.
11. Cidilkovskij I. M. Elektrony i dyrki v poluprovodnikah. — M.: «Nauka», 1972. — 447 p.

УДК 621.383.52

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПРОЦЕССОВ ВЫСОКОЧАСТОТНОГО КРЕМНИЕВОГО *p-i-n*-ДИОДА

А. В. Каримов, А. А. Каримов, А. З. Рахматов, К. Т. Дадаматова
Физико-технический институт НПО «Физика—Солнце», Ташкент

Поступила в редакцию 23. 01. 2014

Рассмотрены тепловые процессы в высокочастотном диоде, позволяющие определить динамику изменения температуры в каждой части диода в зависимости от длительности воздействующего импульса, а также прогнозировать максимальную рабочую температуру. Полученные результаты представляют интерес для оптимизации электрических характеристик и материалов конструкции силовых диодов.
Ключевые слова: температура, тепловое сопротивление, длительность импульса, тепловая модель, электрическая схема.

МОДЕЛЮВАННЯ ТЕПЛОВИХ ПРОЦЕСІВ ВИСОКОЧАСТОТНОГО КРЕМНІЄВОГО *p-i-n*-ДІОДА

А. В. Карімов, А. А. Карімов, А. З. Рахматов, К. Т. Дадаматова

Розглянуто теплові процеси у високочастотному діоді, що дозволяють визначити динаміку змінювання температури у кожній частині діода в залежності від тривалості дії імпульсу, а також прогнозувати максимальну робочу температуру. Отримані результати становлять інтерес для оптимізації електричних характеристик і матеріалів конструкції силових діодів.
Ключові слова: температура, тепловий опір, тривалість імпульсу, теплова модель, електрична схема.

MODELING OF THERMAL PROCESSES HIGH-FREQUENCY SILICON *p-i-n*-DIODE

A. V. Karimov, A. A Karimov, A. Z. Rakhmatov, K. T. Dadamatova

Thermal processes are considered in the high speed diode, allowing to define the dynamics of temperature changes in each part of the diode as a function of acting pulse duration, as well as to predict the maximum operating temperature. The results are of interest to optimize the electrical characteristics and the materials of construction of power diodes.
Keywords: temperature, heat resistance, pulse, the thermal model, circuitry.

Надежная работа полупроводниковых приборов определяется допустимой предельной температурой и выдерживаемой мощностью. В ряде работ вместо измерения температуры ограничиваются теоретическими расчетами допустимых температур, которые превосходят реальные допустимые температуры.

Например, в работе [1] граничная температура перегрева для лавинного диода по расчетным данным составляет 350 ºС или реальная величина в *p-i-n*-диоде равна 46 ºС [2]. В других работах [3, 4] показана взаимосвязь между выдерживаемой мощностью и длительностью импульса. В настоящей работе приведены, коррелирующие с реальными температурными условиями, результаты расчета допустимой температуры в зависимости от длительности импульсной мощности СВЧ кремниевого *p-i-n*-диода.

Как было отмечено в работе [5], в полупроводниковом слое благодаря сильной связи между атомами тепловое возбуждение, возникшее в каком-либо месте решетки, передается от атома к атому в виде упругой волны, приводя их в коллективное движение, подобное распространению звуковых волн в твердом теле.

Фононный спектр коротких импульсов содержит более высокочастотные гармонические составляющие, распространяющиеся с большой скоростью в базе диода.

 © Каримов А. В., Каримов А. А., Рахматов А. З., Дадаматова К. Т., 2014

Этот эффект частично компенсирует скачок температуры на границе обедненной области *p*-*n*-перехода, который возникает при воздействии мгновенного источника тепла. При этом для расчета можно использовать однозвенную тепловую схему замещения, как приведено на рис. 1.

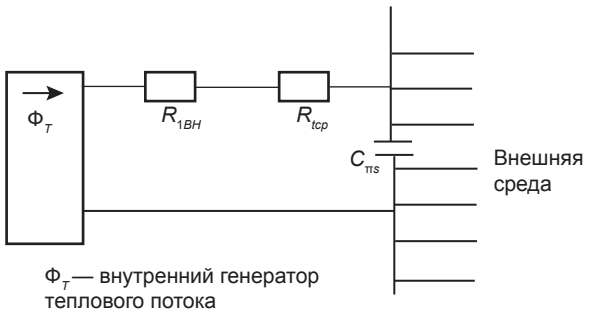


Рис.1. Однозвенная тепловая схема замещения

В данной модели:

$$T_M = T_{cp} + P_v(R_{tBH} + R_{tCP}), \quad (1)$$

$$R_{tBH} + R_{tCP} = \frac{T_M - T_{CP}}{P_v}, \quad (2)$$

где T_M — максимальная температура; T_{cp} — внешняя температура; P_v — подводимая мощность; R_{tBH} — внутреннее тепловое сопротивление; R_{tcp} — внешнее тепловое сопротивление. Для случая независимости тепловых сопротивлений R_{tBH} и R_{tCP} от подводимой мощности и разности температур имеем:

$$R_{tBH} = R_{t1} + R_{t2} + R_{t3} + R_{t4} + R_{t5}. \quad (3)$$

Для внешнего теплового сопротивления R_{tCP} это условие не выполняется, поскольку излучение и конвекция — процессы нелинейные и существенно зависят от температуры.

Эквивалентная электрическая схема тепловой модели высокочастотного диода, полученная на основе измерений параметров прибора, приведена на рис. 2. Основная схема замещения тепловой модели ограничительного диода (рис. 2) представляет собой последовательную интегрирующую RC-схему. Приведенные тепловые сопротивления всех слоев конструкции рассчитаны в соответствии с формулами для обедненной области:

$$T(x) = T_M - \frac{x^2 P_v}{2WA\lambda}, \quad (4)$$

при условии, что $W << D$ и $T(D/2) = T_G$, уравнение будет иметь вид:

$$T(x) = T_M - \frac{|x| P_v}{2\lambda A} + \frac{P_v W}{8AD\lambda}, \quad (5)$$

— для области переноса:

$$T_M = P_v R_T + T_G, \quad (6)$$

где

$$R_t = \frac{D}{4A\lambda} = \frac{T_W - T_G}{P\nu}, \quad (7)$$

для статической модели. Тепловые емкости, рассчитаны по формуле:

$$C_n = \rho_n c_v NA, \quad (8)$$

где ρ_n — плотность материала; c_v — удельная теплоемкость; N — толщина слоя; A — площадь слоя.

Для обедненной области диода рассчитаны два значения теплового сопротивления:

— динамическое $R_{TW} = \frac{R_0 q_W}{4C_{TW}U_B}$ и

— статическое $R'_{t0} = \frac{W}{8\lambda_{Si} A}$.

При этом учтено, что на каждую схему работает только половина обедненной области. Тепловые сопротивления в град/вт соответствуют электрическим сопротивлениям в Ом. Теплоемкости слоев в Дж/°С соответствуют электрическим емкостям в фарадах.

Задавая максимальную температуру T_W на границе обедненной области диода, и, используя уравнения для анализируемой конструкции с полученными коэффициентами, можно рассчитать тепловое поле и тепловые потоки в слоях при любой длительности единичного импульса воздействия $\tau_u > 1$ мкс.

Оценивая конструкцию высокочастотного диода с точки зрения оптимизации теплопередачи, целесообразно использовать решения волнового уравнения распространения электрической волны в кабеле [6]:

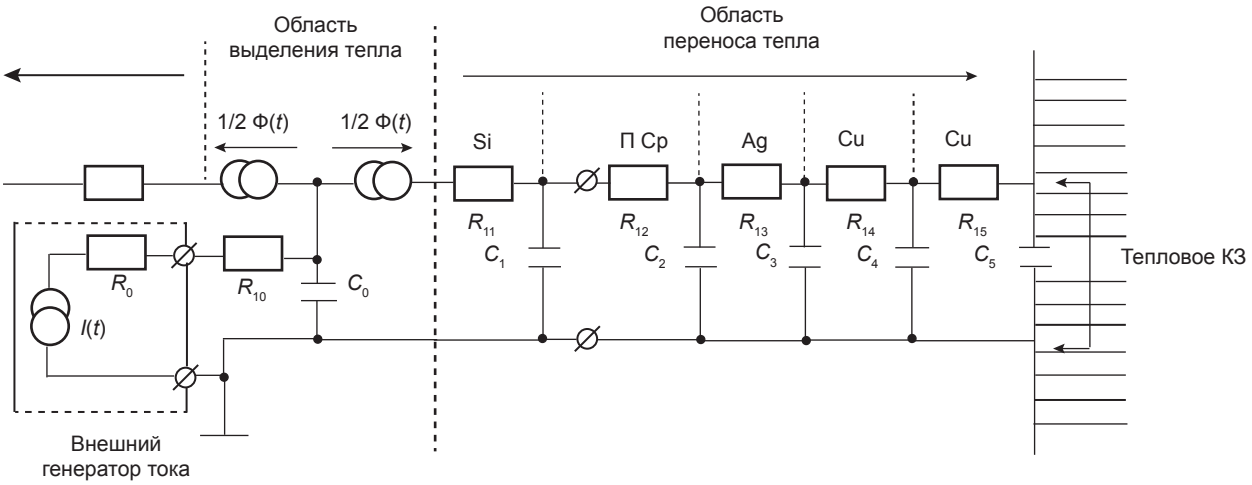
$$\Delta U(x,t) = U_0\left(1 - erf\frac{x\sqrt{r'c'}}{2\sqrt{t}}\right), \quad (9)$$

$$I(x,t) = \sqrt{\frac{c'}{r'}}\frac{I_0}{\sqrt{\pi t}} e^{-\frac{RCx^2}{4t}}. \quad (10)$$

Для теплового процесса эти решения представляются эквивалентными выражениями:

$$T(x,t)-T_H = T_M\left(1-erf\frac{x}{2\sqrt{at}}\right), \quad (11)$$

от длительности процесса воздействия t, коэффициента температуропроводности a, координаты x или размера системы l. Но существенное значение имеет не каждая из этих величин в отдельности, а вполне определен-



$$R_{t1}=\frac{D_1}{4\lambda_{Si}A};\ R_{t2}=\frac{D_2}{4\lambda_{ПСр}A};\ R_{t3}=\frac{D_3}{4\lambda_{\mathrm{Ag}}A};\ R_{t4}=\frac{D_4}{4\lambda_{\mathrm{Cu}}A};\ R_{t5}=\frac{D_5}{4\lambda_{\mathrm{Cu}}A}$$

Рис. 2. Эквивалентная электрическая схема тепловой модели высокочастотного диода

$$T(x,t)-T_H=\frac{2\Phi(0)}{\lambda}\sqrt{at}\,ierfc\frac{x}{2\sqrt{at}}, \quad (12)$$

$$\Phi(x,t)=\frac{\lambda\Phi(0)}{\sqrt{\pi at}}e^{-\frac{x^2}{4at}}, \quad (13)$$

где, $a=\dfrac{\lambda}{\rho c_v}$ $t=\tau_u$ с амплитудой теплового потока $\Phi(0)$ для изотропной среды, роль которой в данном случае выполняет кристалл кремния, увеличенный по толщине до размеров всей конструкции. Кристалл кремния не является изотропным телом, но, так как все решения задачи одномерные, можно выбрать те значения теплопроводности и температуропроводности анизотропного тела, которые совпадают с направлением распространения тепла ($\lambda_{Si}=\lambda\perp$).

Прежде чем сравнивать процессы распространения тепла в изотропной среде и послойной конструкции исследуемого диода необходимо уточнить, что вообще можно сравнивать в этих случаях. Распределение температуры в конкретной системе зависит

ная их комбинация at/x^2 или at/l^2. Выражение at/x^2 представляет собой обобщенную переменную, которую в теории подобия принято называть критерием или числом Фурье:

$$F_{0x}=\frac{at}{x^2}. \quad (14)$$

Число Фурье имеет смысл обобщенного времени и характеризует гомохронность (однородность) по времени. Если для двух систем отношение x^2/a имеет одно и тоже значение, то гомохронность переходит в синхронность. Для полной эквивалентной схемы замещения таким параметром является отношение t/τ, действительно:

$$F_{0x}=\frac{at}{x^2}=\frac{\lambda t}{c_v\rho x^2}=\frac{t}{c'r'x^2}=\frac{t}{R_1C_1}=\frac{t}{\tau}, \quad (15)$$

t/τ — обобщенное время. Координатой x в нашем случае служит расстояние от границы обедненной области до соответствующей границы рассматриваемого слоя, то есть до точек подключения соответствующего звена схемы замещения. В теории обобщенных

переменных [7] различают безразмерные величины: критерии подобия и безразмерные относительные переменные. Критерии представляют собой отношение одноименных параметров (параметрические) или разноименных (критерии комплексного типа), например, критерии Био, Фурье, Померанцева:

$$Bi = \frac{\alpha}{\lambda} l;\ F_{0x} = \frac{at}{l^2};\ P_0 = \frac{R^2 p_V}{\lambda\left(T_C - T_0\right)}, \quad (16)$$

где α — коэффициент теплообмена. Относительные переменные являются отношением переменной величины к постоянному параметру или к их комбинации, например отношение текущей переменной к одноименному параметру:

$$\frac{x}{l}, \frac{T}{T_0}, \text{ или } \frac{T - T_0}{T_e - T_0} = \Theta. \quad (17)$$

Решение уравнения теплопроводности в таких обозначениях получается в виде функции вида:

$$\frac{T - T_0}{T_e - T_0} = f\left(Bi; \frac{x}{l}; F_{0x}; P_0\right).$$

Таким образом, можно сравнивать решения уравнений, полученные для однозначных критериев подобия равных начальных и краевых условий. Известно несколько решений задач теплопроводности? совпадающих или очень близких по начальным и краевым условиям с настоящей. Например, решение задачи для полуограниченного твердого тела с начальной температурой равной нулю и с поверхностью $x = 0$, остающейся при температуре V_0 [8]. Оно совпадает с решением (10), (11) для электрической волны в кабеле:

$$V\left(x,t\right) = V_0\left(1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{\frac{x}{2\sqrt{at}}} e^{-u} du\right) =$$

$$= V_0\left[1 - erf\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right)\right] =$$

$$= V_0\left[1 - erf\left(\frac{x\sqrt{r'c'}}{2\sqrt{t}}\right)\right] = V_0 erfc\left(\frac{x\sqrt{r'c'}}{2\sqrt{t}}\right).$$

С относительной переменной температурой и критерием Фурье выражение можно записать в виде:

$$\Theta = \frac{T\left(x,t\right) - T_0}{T_c - T_0} = erfc\left(\frac{x}{2\sqrt{at}}\right) = erfc\frac{1}{2\sqrt{F_{0x}}}. \quad (18)$$

Как видно, это решение представляет собой проинтегрированный средой с распределенными параметрами фронт тепловой волны, распространяющейся в изотропной среде без отражений и возмущений, которые могут присутствовать в многослойной конструкции. Второе решение задачи о полуограниченном стержне с изоляцией боковой поверхности, один конец которого нагревается в течение некоторого промежутка времени, а второй конец находится при температуре внешней среды или происходит теплообмен с внешней средой. Для первого случая решение совпадает с уравнением (18), если происходит теплообмен. В этом случае мы имеем стационарный режим работы, соответствующий однозвенной тепловой схеме замещения (рис. 1) с внутренним тепловым сопротивлением $R_{твн}$, который приводит к распределению температур в изотропной среде [9]:

$$V = V_0 e^{-x\sqrt{\frac{\alpha}{a}}} = V_0 e^{-\frac{x}{l}\sqrt{\alpha}} = V_0 e^{-x\sqrt{r'c'\alpha}}. \quad (19)$$

В критериальной форме:

$$\Theta = \frac{T\left(x,t\right) - T}{T_c - T_0} = \exp\left(-\sqrt{Bi}\,\frac{x}{l}\right). \quad (20)$$

Интерес также представляет решение задачи о «мгновенном плоском источнике», в котором получено распределение температуры в неограниченном твердом теле за исключением области, заключенной между плоскостями $x = \pm\ 1/2d$ (фактически обедненная область диода), которая в начальный момент находится при температуре равной нулю, а затем за счет подведенного тепла Q принимает температуру V_0. Если d достаточно мало по сравнению с размерами тела ($d \rightarrow 0$), то распределение температуры в теле за счет «мгновенного источника» будет:

$$V = \frac{V_0 Ab}{2\sqrt{\pi at}} e^{-\frac{x^2}{4at}}, \quad (21)$$

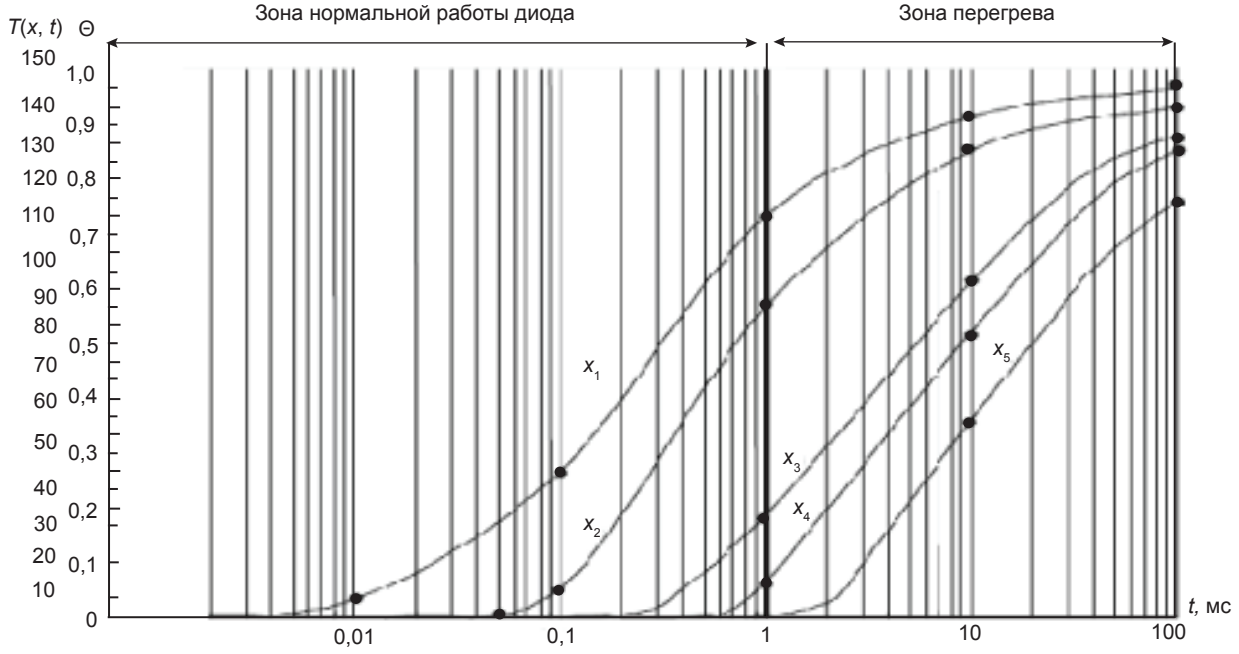
или в критериальной форме:

$$\frac{T(x,t)-T_c}{T_0-T_c}=\frac{AbV_0}{2x\sqrt{\pi F_{0x}}}e^{-\frac{1}{4F_{0x}}}, \qquad (22)$$

где A — площадь кристалла; b — коэффициент, определяемый формой импульса b = 1 град/см.

В качестве примера представлен расчет зависимости максимальной температуры в сечении конструкции диода от длительности воздействующего импульса, определяемая диода получается при длительности импульса t_u = 1,0 мс. Зона, лежащая выше графика этой зависимости, соответствует перегреву диода, а зона, лежащая ниже — рабочему режиму. Конструкция диода обеспечивает нормальный тепловой режим, если температура в каждом из слоев не превышает значения оптимального графика в этом сечении.

В стационарном режиме работы распределение температуры в конструкции диода будет зависеть от внешнего теплового сопротивления корпуса диода к радиатору, то есть



x_1 — переход кремний — припой (Si-ПСр)
x_2 — переход припой— шайба (ПСр-Ag)
x_3 — переход шайба — корпус (Ag-Cu)
x_4 — переход корпус — радиатор (Cu-Cu)
x_5 — переход радиатор — среда (Cu-среда)

Рис. 3. Зависимость максимальной температуры в сечении конструкции высокочастотного диода от длительности воздействующего импульса, определяемая решением уравнения (18)

решением уравнения (18). Температура радиатора, с которым соединен торец корпуса диода, при воздействии импульса остается неизменной и равной нулю: T_c = 0 (тепловое к. з. на выходе).

Оптимальное распределение температур должно быть таким, чтобы температура поверхности обедненной области диода достигала максимального значения T_0 = 150 °С, а температура в сечении корпус — радиатор минимального значения — T_c = 0. Такая оптимальная зависимость для этой конструкции от коэффициента теплообмена с внешней средой. Используя соотношение (19), и задавая коэффициенты теплообмена α таким образом, чтобы температура внешнего радиатора T_c была равна 30 °С, 45 °С, 60 °С или 75 °С можно рассчитать распределение температуры вдоль конструкции диода для изотропной среды в стационарном режиме.

Проведен расчет тепловых процессов в высокочастотном диоде, позволяющий определить динамику изменения температуры в каждой части диода в зависимости от

длительности воздействующего импульса, а также прогнозировать максимальную рабочую температуру. Полученные результаты представляют интерес для оптимизации электрических характеристик и материалов конструкции силовых диодов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Беляев А. Е., Басанец В. В., Болтовец Н. С., Зоренко А. В., Капитанчук Л. М., Кладько В. П., Конакова Р. В., Колесник Н. В., Коростинская Т. В., Крицкая Т. В., Кудрик Я. Я., Кучук А. В., Миленин В. В., Атаубаева А. Б. Влияние перегрева *p-n*-перехода на деградацию мощных импульсных кремниевых лавинно-пролетных диодов // Физика и техника полупроводников. — Санкт-Петербург, — 2011. — Т. 45, Вып. 2. — С. 256—262.
2. Каримов А. В., Ёдгорова Д. М., Каримов А. А., Абдулхаев О. А., Асанова Г. О. Исследование допустимой импульсной мощности кремниевой *ppn*-структуры // Технология и конструирование в электронной аппаратуре. — Одесса. — 2011. — № 6. — С. 43—45.
3. Rakhmatov A. Z., Abdulkhaev O. A., Karimov A. V. and Yodgorova D. M. Features of the Performance of a Transient Voltage Suppressor in the Pulsed Mode // Semiconductors. — 2013. — Vol. 47, No. 3. — P. 387—391.
4. Abdulkhaev O. A., Yodgorova D. M., Karimov A. V., Karimov A. A., Asanova G. O. Investigation of the heat transfer processes under the action of pulse power // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2012. — Vol. 85, No. 4. — P. 851—855.
5. Ландау Л. Д., Лифшиц Е. М. Теоретическая физика. Т. VII. Теория упругости: Учеб. пособие. — 4-е изд., испр. и доп. — М.: Наука, 1987. — Гл. ред. физ.-мат. лит. — 248 с.
6. Магнус К. Колебания: Введение в исследование колебательных систем. — М.: Мир, 1982. — 304 с.
7. Гухман А. А. Введение в теорию подобия. 2-е изд. — М.: Высшая школа, 1973. — 296 с.
8. Карслоу Г. С., Егер Д. Теплопроводность твердых тел. — М., 1964. — 488 с.
9. Лыков А. В., Михайлов Ю. А. Теория тепло- и массопереноса. — М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. — 536 с.

LITERATURA

1. Belyaev A. E., Basanec V. V., Boltovec N. S., Zorenko A. V., Kapitanchuk L. M., Klad'ko V. P., Konakova R. V., Kolesnik N. V., Korostinskaya T. V., Krickaya T. V., Kudrik Ya. Ya., Kuchuk A. V., Milenin V. V., Ataubaeva A. B. Vliyanie peregreva *p-n*-perehoda na degradaciyu moschnyh impul'snyh kremnievyh lavinno-proletnyh diodov // Fizika i tehnika poluprovodnikov. — Sankt-Peterburg, — 2011. — Vol. 45, Vyp. 2. — P. 256—262.
2. Karimov A. V., Edgorova D. M., Karimov A. A., Abdulhaev O. A., Asanova G. O. Issledovanie dopustimoj impul'snoj moschnosti kremnievoj ppn-struktury // Tehnologiya i konstruirovanie v elektronnoj apparature. — Odessa. — 2011. — No. 6. — P. 43—45.
3. Rakhmatov A. Z., Abdulkhaev O. A., Karimov A. V. and Yodgorova D. M. Features of the Performance of a Transient Voltage Suppressor in the Pulsed Mode // Semiconductors. — 2013. — Vol. 47, No. 3. — P. 387—391.
4. Abdulkhaev O. A., Yodgorova D. M., Karimov A. V., Karimov A. A., Asanova G. O. Investigation of the heat transfer processes under the action of pulse power // Journal of Engineering Physics and Thermophysics. — 2012. — Vol. 85, No. 4. — P. 851—855.
5. Landau L. D., Lifshic E. M. Teoreticheskaya fizika. T. VII. Teoriya uprugosti: Ucheb. posobie. — 4-e izd., ispr. i dop. — M.: Nauka, 1987. — Gl. red. fiz.-mat. lit. — 248 p.
6. Magnus K. Kolebaniya: Vvedenie v issledovanie kolebatel'nyh sistem. — M.: Mir, 1982. — 304 p.
7. Guhman A. A. Vvedenie v teoriyu podobiya. 2-e izd. — M.: Vysshaya shkola, 1973. — 296 p.
8. Karslou G. S., Eger D. Teploprovodnost' tverdyh tel. — M., 1964. — 488 p.
9. Lykov A. V., Mihajlov Yu. A. Teoriya teplo- i massoperenosa. — M.-L.: Gosenergoizdat, 1963. — 536 p.

УДК 536.248.1; 539.26; 538.971

ЭВОЛЮЦИЯ СТРУКТУРЫ И МЕХАНИЗМ ТЕРМИЧЕСКОГО РАЗРУШЕНИЯ МНОГОСЛОЙНЫХ КОМПОЗИЦИЙ C/SI

И. А. Журавель[1], Е. А. Бугаев[1], А. В. Пеньков[2], Е. Н. Зубарев[1], В. А. Севрюкова[1], В. В. Кондратенко[1]

[1]*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт»*
Украина, Харьков
[2]*Center for Nano-Wear Yonsei University*
Seoul, Republic of Korea

Поступила в редакцию 27. 01. 2014

Исследована структура и фазовый состав многослойных периодических композиций C/Si при помощи малоугловой рентгеновской дифракции, просвечивающей электронной микроскопии и Рамановской спектроскопии при температурах 50—1050 °С. В исходном состоянии композиция C/Si представляет собой аморфные слои углерода и кремния, разделенные аморфными перемешанными зонами различной плотности. С ростом температуры происходит изменение периода композиции вследствие роста зон и графитизации углерода. При 700 °С начинается кристаллизация кремния. При 800 °С на основе кристаллического кремния формируется кристаллический SiC кубической модификации. При 900—1000 °С происходит разрушение периодической структуры композиции.

Ключевые слова: наноразмерные композиции, экстремальный ультрафиолет, многослойная оптика, структурно-фазовые превращения, межслоевое взаимодействие, термостабильность.

ЕВОЛЮЦІЯ СТРУКТУРИ І МЕХАНІЗМ ТЕРМІЧНОГО РУЙНУВАННЯ БАГАТОШАРОВИХ КОМПОЗИЦІЙ C/SI

І. О. Журавель, Є. А. Бугаєв, О. В. Пєньков, Є. М. Зубарєв, В. А. Севрюкова, В. В. Кондратенко

Досліджено структуру та фазовий склад багатошарових періодичних композицій C/Si за допомогою малокутової рентгенівської дифракції, просвічувальної електронної мікроскопії та Раманівської спектроскопії при температурах 50—1050 °С. У початковому стані композиція C/Si є аморфними шарами вуглеця та кремнію, розділеними аморфними змішаними зонами різної густини. Зі зростанням температури відбувається змінення періоду композиції внаслідок зростання зон та графітизації вуглецю. При 700 °С починається кристалізація кремнію. При 800 °С на основі кристалічного кремнію формується кристалічний SiC кубічної модифікації. При 900—1000 °С відбувається руйнування періодичної структури композиції.

Ключові слова: нанорозмірні композиції, екстремальний ультрафіолет, багатошарова оптика, структурно-фазові перетворення, міжшарова взаємодія, термостабільність.

EVOLUTION OF STRUCTURE AND MECHANISM OF THERMAL DECOMPOSITION OF C/SI MULTILAYERS

I. A. Zhuravel, Ye. A. Bugayev, A. V. Penkov, E. N. Zubarev, V. A. Sevryukova, V. V. Kondratenko

Structure and composition of C/Si periodical multilayers were investigated by means of low-angle X-ray diffraction, transmission electron microscopy and Raman spectroscopy at temperatures within 50—1050 °C range. In as-deposited state C/Si multilayer presents amorphous carbon and silicon layers divided by amorphous intermixing layers of different density. As the temperature increases, multilayer period changes as a result of increase of intermixing layers and carbon graphitization. At 700 °C silicon crystallization begins. At 800 °C crystalline SiC of cubic modification forms on basis of crystalline silicon. At 900—1000 °C destruction of multilayer periodical structure takes place.

Keywords: nanoscale compositions, extreme ultraviolet, multilayer optics, structural and phase transformations, layer interaction, thermostability.

 © Журавель И. А., Бугаев Е. А., Пеньков А. В., Зубарев Е. Н., Севрюкова В. А., Кондратенко В. В., 2014

ВВЕДЕНИЕ

Диапазон длин волн экстремального ультрафиолета 17—35 нм является одним из наиболее интересных для современной астрофизики. Работающие в данном диапазоне приборы — телескопы, спектрометры, коронографы — позволяют проводить исследования Солнца [1—3] и атмосферы планет Солнечной системы [4, 5]. Такие приборы требуют отражающей оптики, обладающей высокой отражательной способностью, а также временной и термической стабильностью.

Многослойные зеркала — единственные оптические элементы, обеспечивающие высокий коэффициент отражения в данном спектральном диапазоне [6]. В настоящее время актуальной задачей является поиск оптимальной пары материалов для указанного диапазона длин волн.

По оптическим характеристикам в исходном состоянии наиболее перспективными выглядят системы на основе кремния, алюминия и, для длин волн больше 25 нм ($L_{2,3}$ — край поглощения Mg), магния. К настоящему времени для ряда зеркал получены экспериментальные данные об отражательной способности и установлены температурные интервалы, в которых сохраняются оптические свойства. В некоторых случаях исследованы механизмы термического разрушения.

Магний обладает низкой (648,8 °C) температурой плавления. А зеркала на его основе деградируют еще при более низких температурах. В настоящее время созданы зеркала SiC/Mg [7, 8], Co/Mg [8, 9], Zr/Mg [8]. Из них наиболее термостабильны зеркала Zr/Mg. Они сохраняют коэффициент отражения $R \sim 20$ % после отжига при 400 °C в течение 1 часа. При этом в исходном состоянии коэффициент отражения у них самый низкий, $R \sim 27$ %. Многослойные зеркала SiC/Mg и Co/Mg демонстрируют $R \sim 40$ % в исходном состоянии.

Вследствие взаимодействия магния с кремнием и кобальтом отражательная способность и того, и другого вида зеркал существенно снижается уже после отжига в течение 1 часа при 250 —300 °C, а при 400—500 °C периодическая структура полностью разрушается и коэффициент отражения стремится к нулю. Зеркала на основе алюминия также термически неустойчивы. Так многослойное зеркало Zr/Al [10] обладает $R \sim 40$ % в исходном состоянии. Но он существенно падает при 300 °C вследствие кристаллизации цирконий-алюминиевого сплава на границах раздела, и периодическая структура окончательно исчезает при 500 °C.

Многослойные зеркала SiC/Al [11] существенно теряют в коэффициенте отражения при нагреве до 300 °C. Это происходит вследствие развития шероховатости за счет неоднородного роста зерен алюминия. Среди многослойных зеркал, которые создаются в настоящее время для данного диапазона, следуют особо отметить C/Si и SiC/Si [12]. Именно эти две системы выглядят наиболее перспективными для создания термически стабильной многослойной оптики. Углерод и кремний являются тугоплавкими материалами (температура плавления 3700 и 1415 °C соответственно). В системе углерод-кремний существует лишь один карбид SiC, который образуется при довольно высоких температурах [13].

В данной работе рассматриваются результаты исследования композиций C/Si. Проведенная ранее работа показала, что, несмотря на структурно-фазовые превращения в данной системе, многослойные зеркала C/Si обладают высокой отражательной способностью вплоть до 800 °C [14]. Разрушение периодической структуры в таких зеркалах происходит в диапазоне температур 900 — 1000 °C. Вместе с тем остается невыясненной причина, по которой происходит деградация структуры и оптических свойств. Потому целью работы являлось подробное изучение структурно-фазовых превращений и механизма термического разрушения зеркал C/Si.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Многослойные пленочные покрытия C/Si и однослойные пленки углерода были получены методом магнетронного распыления при постоянном токе. В качестве рабочего газа использовался аргон, рабочее давление в камере составляло 0,27 Па. В процессе нанесения

покрытий температура подложки была не выше 50 °С. Периодические композиции наносились на подложки из монокристаллического (100) кремния и плавленого кварца. Для улучшения адгезии подложки предварительно очищались пучком ионов аргона.

Кривые малоугловой рентгеновской дифракции снимались на рентгеновском дифрактометре общего назначения в геометрии θ/2θ в излучении Cu-$K_{\alpha 1}$ (λ = 0,15406 нм). Кососрезанный кремниевый (110) монохроматор обеспечивал расходимость пучка 0,1 мрад. Подгонка теоретических кривых малоугловой рентгеновской дифракции осуществлялась основываясь на методе рекуррентных соотношений [15, 16] с применением формул Френеля [17].

Для получения электронной микродифракции и электронно-микроскопических изображений поперечных срезов использовался просвечивающий электронный микроскоп ПЭМ-У.

Молекулярные связи в углероде изучались методом Рамановской спектроскопии. Спектры Рамановского рассеяния измерялись при помощи интегральной конфокальной микро-Рамановской системы JY Horiba Labram Aramis. Математическая обработка осуществлялись с использованием пакета анализа данных и технической графики Origin®.

Образцы отжигались в оснащенной шестью галогенными лампами мощностью по 500 Вт каждая вакуумной печи при давлении ~10^{-3} Па. Данная печь позволяет проводить отжиг образцов при температурах до 1050 °С включительно.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Структура и фазовый состав многослойных периодических композиций (МПК) C/Si в исходном состоянии были подробно исследованы ранее [14, 18]. Аморфные слои углерода и кремния разделены аморфными прослойками — перемешанными зонами — толщиной ~0,6 нм (рис. 1, *а*, *б*), которые имеют более высокую плотность, чем слои кремния и углерода. При этом, как показывает моделирование кривых малоугловой рентгеновской дифракции (рис. 2, *а*), эти прослойки имеют различную плотность. При осаждении углерода на кремний формируется перемешанная зона плотностью 2,75 г/см^3, а при осаждении кремния на углерод — плотностью 2,4 г/см^3. Шероховатость слоев многослойной композиции не превышает 5 % от ее периода, что допустимо при создании эффективной многослойной оптики [6]. Оценка усадки периода МПК в процессе роста [18] показала, что средняя атомная концентрация атомов углерода в обеих перемешанных зонах составляет ~60 %, а кремния, соответственно, ~40 %. Так как единственный существующий в данной системе карбид SiC практически не имеет области гомогенности [13], был сделан вывод, что при осаждении данной композиции имеет место радиационное перемешивание.

Анализ изменения картины малоугловой рентгеновской дифракции при различных температурах отжига (рис. 2, *б*) позволяет установить, до каких температур МПК сохраняет периодичность, а также проследить изменение периода композиции (рис. 3) по угловым положениям пиков. Периодичность в МПК C/Si сохраняется вплоть до 1000 °С, о чем свидетельствует наличие максимумов на картине малоугловой рентгеновской дифракции. Однако, уже начиная с температуры 900 °С происходит резкое уменьшения числа порядков отражения. Как было показано [18] наблюдается возрастание шероховатости межслоевых границ и нарушение однородности слоев, являющееся следствием структурно-фазовых превращений. В результате формулы Френеля, на основе которых проводилось моделирование экспериментальных кривых, становились неприменимыми. При температурах ниже 900 °С с помощью моделирования кривых малоугловой рентгеновской дифракции удалось установить [14] как зависят от температуры толщина слоев многослойной композиции (рис. 4 *а*, *б*) и их плотность (рис. 4 *в*, *г*).

Зависимость периода композиции от температуры нагрева имеет разнонаправленный характер. До температуры 700 °С происходит увеличение периода. При последующем нагреве — уменьшение. Рост периода обусловлен увеличением толщин перемешанных зон и процессом графитизации углеродных

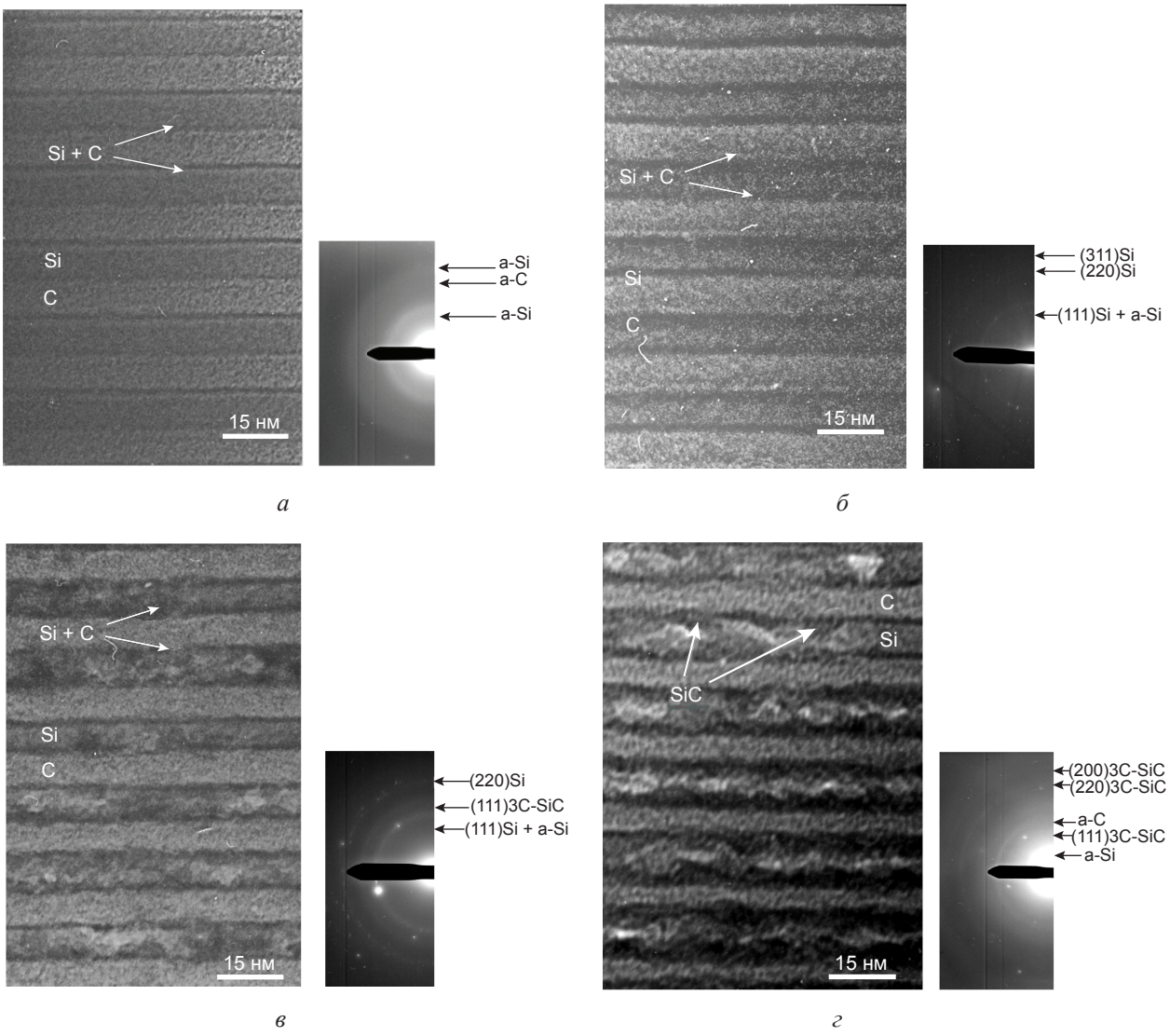
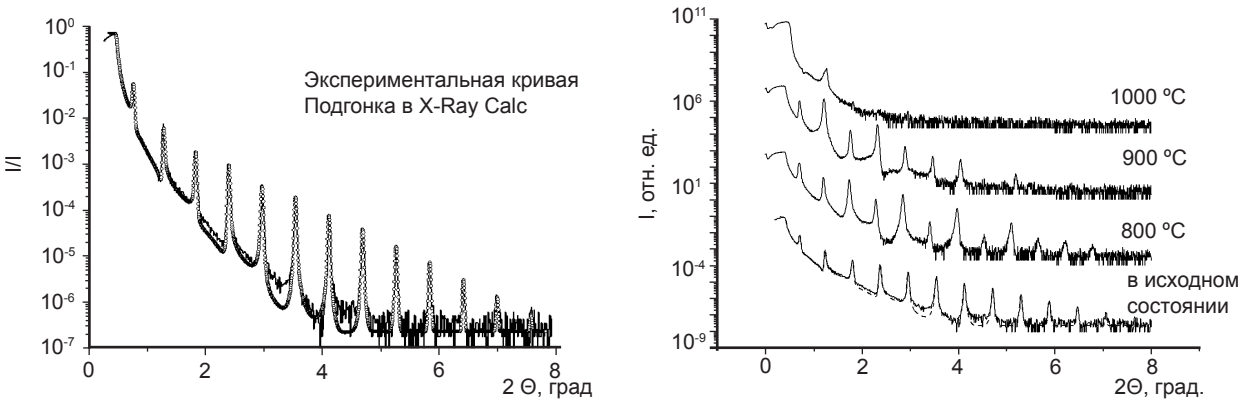


Рис. 1. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза и электронная микродифракция МПК C/Si в исходном состоянии — *а* и после отжига при 700 ° — *б*, 800 °C — *в*, 950 °C — *г*

слоев. Причем процесс графитизации, сопровождающийся возрастанием толщины углеродных слоев, в отличие от многослойных композиций металл/углерод [19, 20] не связан с каталитическим действием кремниевых слоев по аналогии с металлическими. Подтверждениями этому служат исследования изменения химических связей в однослойной пленке аморфного углерода толщиной ~0,8 мкм, отожженной при различных температурах, проведенные методом Рамановской спектроскопии (рис. 5, *а* — *г*). Математическая обработка позволила нам разделить *G* и *D* пики на картинах рассеяния и оценить соотношение между ними. Влияние структуры углерода на картину Рамановского рассеяния подробно описано в работе [21]. Волновое положение G-пика в исходном состоянии (рис. 5, *д*) характерно для аморфного углерода. Его смещение в сторону больших длин волн свидетельствует об образовании новой фазы.

Это может быть нанокристаллический графит либо тетраэдральный аморфный углерод. Рост соотношения интегральных интенсивностей пиков D/G свидетельствует об увеличении количества sp^2 связей, характерных для графитоподобного углерода, по сравнению с sp^3 связями, характерными для графитоподобного. То есть, в нашем случае имеет место образование нанокристаллического графита. Моделирование кривых малоугловой дифракции однослойных пленок углерода в исходном и отожженном состоянии (T = 400 °C) показало, что увеличение толщины пленки в результате графитизации



а *б*

Рис. 2. Моделирование кривой малоугловой рентгеновской дифракции МПК C/Si: в исходном состоянии на основе метода рекуррентных соотношений с применением формул Френеля в программе X-Ray_Calc — *а* и изменение спектра малоугловой рентгеновской дифракции с ростом температуры — *б*

составило 4,7 %. При этом прирост толщины углеродного слоя в многослойной композиции C/Si при такой же температуре достигает 3,9 %. Сравнение этих данных позволяет предположить, что рост перемешанных зон при нагреве происходит не только за счет диффузии атомов Si, а и атомов углерода.

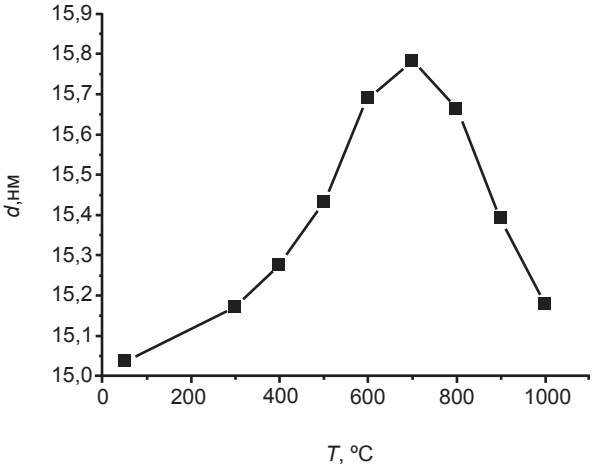


Рис. 3. Изменение периода МПК C/Si с ростом температуры

До температуры нагрева 700 °C основными процессами, происходящими в МПК C/Si, являются графитизация слоев углерода, а также рост толщины и плотности перемешанных зон. При температуре 700 °C происходит кристаллизация кремния.

Это подтверждается данными электронной микродифракции. На электронно-микроскопических изображениях в кремниевых слоях появляется дифракционный контраст (рис. 1, *б*). Процесс идет неоднородно вдоль и по толщине слоя (кристаллы образуются в основном в центре слоя).

При 800 °C (рис. 1, *в*) на микродифракции помимо рефлексов от Si появляются рефлексы о плоскости (111) 3C-SiC, что свидетельствует о начале формирования карбида кремния. Зерна SiC образуются в слое кремния. Таким образом при температуре 800 °C сосуществует кристаллический Si и кристаллический SiC.

Кроме того согласно данным микродифракции присутствует также аморфный кремний. Дальнейшее повышение температуры (950 °C) сопровождается исчезновением рефлексов кристаллического Si.

На картине электронной микродифракции присутствует только одна кристаллическая фаза — 3C-SiC. Темнопольное изображение в рефлексе (111) показывает, что кристаллы карбида кремния имеют размер ~3,5—4,5 нм и находятся внутри кремниевого слоя.

Формирование кристаллического SiC сопровождается качественными изменениями картины малоугловой рентгеновской дифракции (рис. 2, *б*). Как было отмечено выше, моделирование кривых малоугловой рентгеновской дифракции МПК C/Si после отжига при температурах 900 °C и выше осуществить не удалось. Тем не менее, дифракционная картина (см. рис. 2, *б*) позволяет сделать определенные выводы о структуре композиции. Видно, что четные Брэгговские максимумы значительно превосходят нечетные по интенсивности. Это можно объяснить

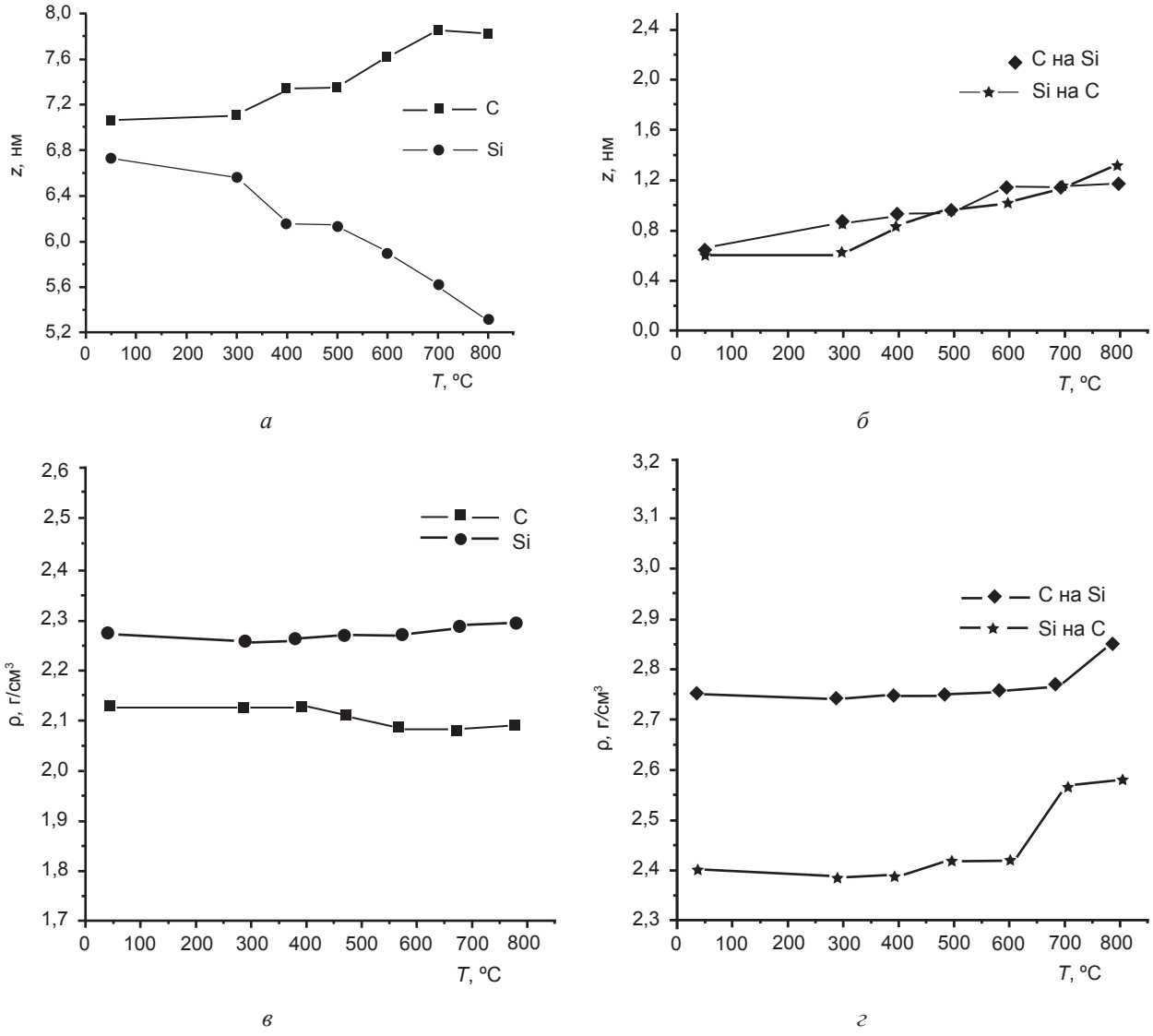


Рис. 4. Изменение толщин слоев Si, C и перемешанных зон C на Si и Si на C (*а*, *б*) и их плотностей (*в*, *г*) МПК C/Si с ростом температуры

значительным уменьшением плотности кремниевых слоев и уплотнением перемешанных зон. В результате перемешанные зоны чередуются с «легкими» слоями углерода и кремния с периодом в два раза меньшим исходного.

Подобное уже наблюдалось нами ранее в системе Sc/Si при введении в нее вольфрамовых диффузионных меток [22]. В этом случае причиной послужило нанесение «тяжелых» слоев вольфрама на границы раздела «легких» слоев скандия и кремния. Такая интерпретация особенностей малоуглового рентгеновского спектра противоречит данным электронной микроскопии, согласно которым в слое кремния формируются кристаллы SiC, плотность которого, как известно, выше, чем плотность углерода, кремния и перемешанных зон. Это противоречие снимается если детально исследовать структуру при недо- и перефокусировке объективной линзы. Проведенный таким образом анализ изображений кубического SiC показал, что наряду с кристаллами карбида кремния в слое присутствуют области пониженной плотности (ОПП на рис. 6, *б*, *в*).

Из рис. 6, *б* и *в*, видно, что отдельные области в кремниевом слое более светлые по сравнению с соседними участками при недофокусировке, а при перефокусировке эти же области более темные. Подобное изменение контраста является характерной для малых образований, имеющих меньшую по сравнению с матрицей плотность, к примеру, мелких пор [23]. Соответственно, присутствие в слое пор приводит к понижению его средней

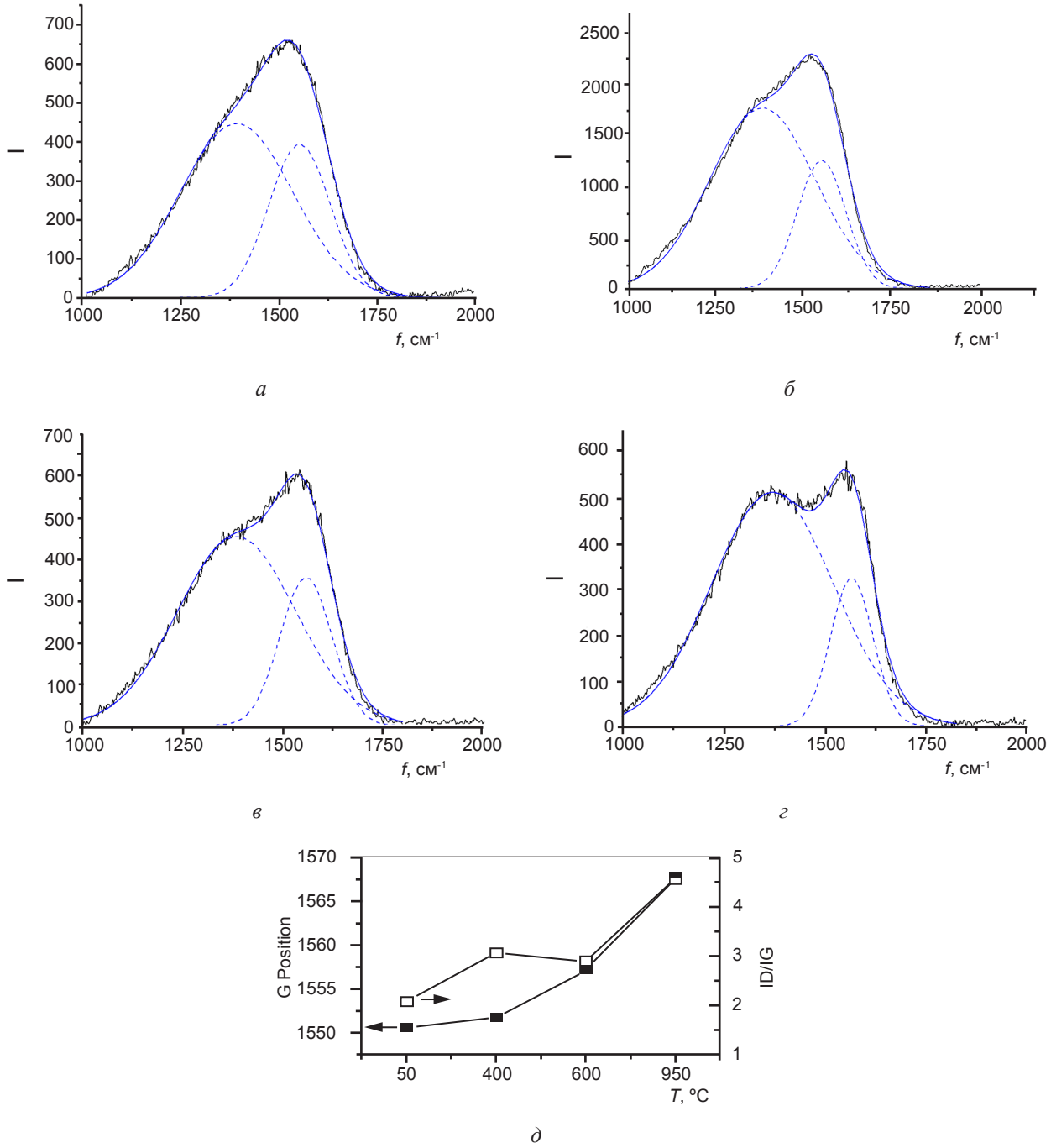
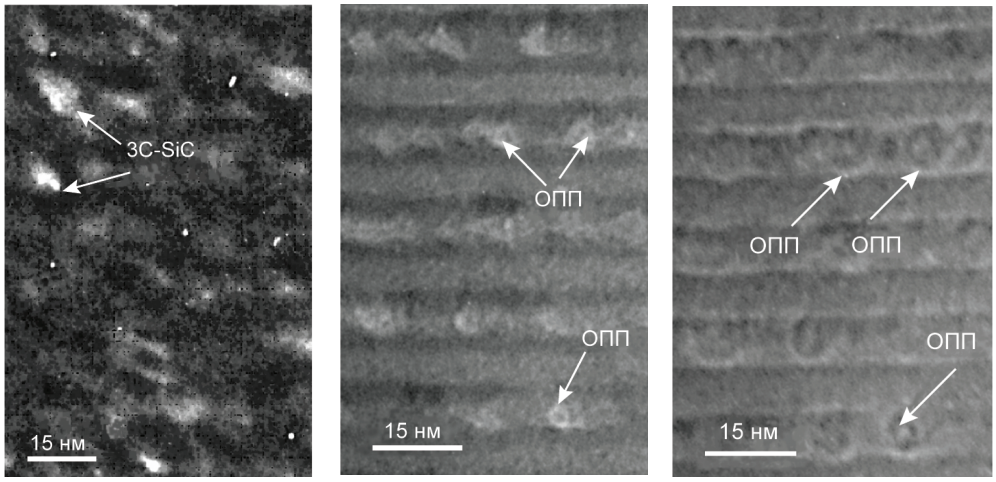


Рис. 5. Спектры Рамановского рассеяния пленки углерода толщиной 8 мкм в исходном состоянии — *а* и после отжига при 400 °С — *б*, 600 °С — *в*, 950 °С — *г*; зависимость положения G пика рассеяния и соотношения интенсивностей G и D пиков от температуры отжига — *д*

плотности несмотря на наличие в нем SiC, являющегося более плотным по отношению к Si. Формирование кристаллического SiC в кремниевом слое сопровождается переходом от роста периода композиции к его уменьшению при увеличении температуры нагрева (рис. 3).

Это изменение вызвано уменьшением вклада углеродного слоя в рост периода, поскольку часть углерода уходит на образование SiC, что приводит к уменьшению толщины углеродного слоя. Это хорошо видно на электронно-микроскопическом изображении поперечного среза многослойной композиции после нагрева до 950 °С (рис. 1, *г*).

Полученные результаты по формированию нанокристаллического SiC при нагреве МПК C/Si находятся в хорошем соответствии с данными работ [24, 25], в которых наблюдалось образование кристаллов SiC. Авторы [24, 25] отмечают формирование SiC в трехслойных пленках Si/C/Si при несколько



а *б* *в*

Рис. 6. Электронно-микроскопическое изображение поперечного среза МПП C/Si после отжига при 950 °C в темном поле в рефлексе (111) SiC — *а*, при недофокусировке — *б* и при перефокусировке — *в* объективной линзы

более высоких температурах — 900 °C, чем в нашем случае. При этом формированию кристаллического карбида также предшествует кристаллизация слоев Si.

Таким образом, кристаллизация кремния, имеющего одинаковый тип кристаллической решетки с SiC — структурный тип сфалерита [26], является необходимым условием образования кристаллического SiC. Именно после образования первых кристаллов Si происходит формирование кристаллов SiC в результате диффузии углерода.

Важно отметить, что кристаллизация SiC в перемешанных зонах практически не наблюдается, несмотря на их рост и увеличение плотности с ростом температуры. Это может быть связано с тем, что состав перемешанных зон может иметь избыточное количество углерода, а также недостаточной температурой для кристаллизации аморфного SiC.

Согласно данным [27] кристаллизация аморфных пленок SiC в течение одного часа интенсивно происходит при температуре 975 °C.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Многослойные пленочные композиции C/Si в исходном состоянии представляют собой чередующиеся слои аморфных углерода и кремния с прослойками, представляющими собой перемешанные зоны, толщиной ~0,6 нм. Период МПК изменяется с температурой нелинейно, что связано со структурно-фазовыми превращениями в композиции. До температуры 800 °C сохраняется высокий уровень периодичности слоев. Межслоевая шероховатость близка к исходному состоянию.

Все изменения в структуре МПК C/Si сводятся к росту/падению периода, незначительному изменению отдельных толщин слоев в периоде, а также увеличению плотности перемешанных зон и уменьшению плотности углерода в результате графитизации.

Частичная кристаллизация кремния при 700 °C и начало формирования кристаллического SiC при 800 °C не оказывают существенного влияния на совершенство структуры МПК C/Si.

Сильные изменения в структуре композиции происходят при нагреве до 900 °C и выше. Они связаны с интенсивным формированием нанокристаллического SiC в результате взаимодействия углерода с закристаллизовавшимся кремнием. В итоге слои исходного кремния при 950 °C содержат аморфный кремний, нанокристаллический 3C-SiC и поры.

При этом процесс образования карбида и пор идет неоднородно как по толщине покрытия, так и в пределах одного слоя. В результате происходит разрушение периодичности, о чем свидетельствует исчезновение Брэгговских максимумов на картине малоугловой дифракции после отжига при температуре 1000 °C (рис. 2, *б*).

ЛИТЕРАТУРА

1. Soufli R., Spiller E., Windt D. L., Robinson J. C., Gullikson E. M., Marcos L. R., Fernández-Perea M., Baker S. L., Aquila A. L., Dollar F. J., Méndez J. A., Larruquert J. I., Golub L., Boerner P. In-band and out-of-band reflectance calibrations of the EUV multilayer mirrors of the Atmospheric Imaging Assembly instrument aboard the Solar Dynamics Observatory // Proc. SPIE. — 2012. — Vol. 8443. — P. 84433C1 — 84433C12.
2. Suman M., Pelizzo M. G., Windt D. L., Nicolosi P. Extreme-ultraviolet multilayer coatings with high spectral purity for solar imaging // Applied Optics. — 2009. — Vol. 48, No. 29. — P. 5432 — 5437.
3. Wülser J.-P., Lemen J. R., Tarbell T. D., Wolfson C. J., Cannon J. C., Carpenter B. A., Duncan D. W., Gradwohl G. S., Meyer S. B., Moore A. S., Navarro R. L, Pearson J. D., Rossi G. R., Springer L. A., Howard R. A., Moses J. D., Newmark J. S., Delaboudinière J.-P., Artzner G., Auchère F., Bougnet M., Bouyries P., Bridou F., Clotaire J.-Y., Colas G., Delmotte F., Jerome A., Lamare M., Mercier R., Mullot M., Ravet M.-F., Song X., Bothmer V., Deutsch W. EUVI: the STEREO-SECCHI extreme ultraviolet imager // Proc. SPIE. — 2004. — Vol. 5171. — P. 111 — 122.
4. Taguchi M., Fukunishi H., Watanabe S., Okano S.,Takahashi Y., Kawahara T. D., Ultraviolet imaging spectrometer (UVS) experiment on board the NOZOMI spacecraft: Instrumentation and initial results // Earth Planets Space. — 2000. — Vol. 52. — P. 49 — 60.
5. Yoshikawa I., Murachi T., Kameda S., Yamazaki A., Okano S., Nakamura M. Development of an extreme ultraviolet imaging spectrometer for the Mercury mission // Proc. SPIE. — 2004. — Vol. 5193 — P. 164 — 171.
6. Spiller E. Soft X-ray Optics. — Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1994 — 290 p.
7. Maury H., Jonnard P., Le Guen K., Andre J.-M., Wang Z., Zhu J., Dong J., Zhang Z., Bridou F., Delmotte F., Hecquet C., Mahne N., Giglia A., Nannarone S. Thermal cycles, interface chemistry and optical performance of Mg/SiC multilayers // The European Physical Journal B. — 2008. — Vol. 64. — P. 193—199.
8. Zhu J., Zhou S., Li H., Huang Q., Jiang L., Wang F., Zhang Z., Wang Z., Zhou H., Huo T. Mg-based multilayers and their thermal stabilities for EUV range // Proc.SPIE. — 2012. — Vol. 8168. — P. 81681C1—81681C7.
9. Le Guen K., Hu M.-H., Andre J.-M., Jonnard P., Zhou S. K., Li H. Ch., Zhu J. T., Wang Z. S., Meny C. Development and Interfacial Characterization of Co/Mg Periodic Multilayers for the EUV Range // The Journal of Physical Chemistry C. — 2010. — Vol. 114. — P. 6484—6490.
10. Zhong Q., Zhang Z., Li W., Zhu J., Wang Z., Jonnard P., Le Guen. P., Yuan Y., Andre J.-M., Zhou H., Huo T. Al/Zr multilayer mirror and its thermal stability for EUV application // Journal of Physics: Conference Series. — 2013. — Vol. 425. — P. 152010.
11. Windt D. L., Bellotti J. A. Performance, structure, and stability of SiC/Al multilayer films for extreme ultraviolet applications // Applied Optics. — 2009. — Vol. 48, No. 26. — P. 4932—4941.
12. Windt D. L., Donguy S., Seely J., Kjornrattanawanich B. Experimental comparison of extreme-ultraviolet multilayers for solar physics //Applied Optics. — 2004. — Vol. 43. — P. 1835—1848.
13. Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys. — New York: McGraw-Hill, 1991. — 1305 p.
14. Журавель И. А., Бугаев Е. А., Воронов Д. Л., Кондратенко В. В. Изменение структуры и оптических свойств многослойных рентгеновских зеркал C/Si при нагреве // Металлофизика и новейшие технологии. — 2013. — Т. 35, № 7. — С. 987—997.
15. Barbee T. W. Multilayers for X-ray Optics // Optical Engineering. — 1986. — Vol. 25, No. 8. — P. 899—915.
16. Attwood D. T., Henke B. L. Low energy X-ray diagnostics New York: American Institute of Physics, 1981. — 394 p.
17. Jackson J. D. Classical electrodynamics, 2nd edn. — New York: John Wiley and Sons, 1975. — 880 p.
18. Zhuravel I. O., Bugayev Ye. A., Konotopsky L. E., Zubarev E. M., Sevryukova V. A., Kondratenko V. V. Structural transformations in C/Si multilayer after annealing // Physical surface engineering — 2012. — Vol. 10, No. 3. — P. 314—318.
19. Kondratenko V. V. Thermal stability of multilayer X-ray mirrors for wavelength range $4.47 < \lambda < 6.76$ nm // Functional Materials. — 1997. — Vol. 4, No. 4. — P. 481—486.
20. Бугаев Е. А., Зубарев Е. Н., Кондратенко В. В., Федоренко А. И. Рентгеновские зеркала повышенной термической стойкости для диапазона длин волн $4{,}47 < \lambda < 6{,}76$ нм // Национальная конференция по применению рентгеновского и синхротронного

излучений, нейтронов и электронов для исследования материалов. Сборник докладов. (Дубна). — 1997. — Т. 2. — С. 268—274.
21. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61, No. 20. — P. 14095—14107.
22. Voronov D. L., Zubarev E. N., Kondratenko V. V., Pershin Yu. P., Sevryukova V. A., Bugayev Ye. A. Study of fast diffusion species in Sc/Si multilayers by W-based marker analysis // Thin Solid Films. — 2006. — Vol. 513, No. 1—2. — P. 152—158.
23. Charai A., Boulesteix C. Visualization and study of the shape and size of very small coherent precipitates by a phase contrast method // Physica Status Solidi (a). — 1983. — Vol. 80, No. 4. — P. 333 — 341.
24. Chung C. K., Wu B. H., Chen T. S., Peng C. C., Lai C. W. Thickness effect on the formation of SiC nanoparticles in sandwiched Si/C/Si and C/Si multilayers // Thin Solid Films. — 2009. — Vol. 517. — P. 5867—5871.
25. Chung C. K., Wu B. H. Thermally induced formation of SiC nanoparticles from Si/C/Si multilayers deposited by ultra-high-vacuum ion beam sputtering // Nanotechnology. — 2006. — Vol. 17. — P. 3129—3133.
26. Миркин Л. И. Справочник по рентгеноструктурному анализу поликристаллов — М.: Государственное издательство физико-математической литературы, 1961. — 863 с.
27. Calcagno L., Musumeci P., Roccaforte F., Bongiorno C., Foti G. Crystallisation mechanism of amorphous silicon carbide // Applied Surface Science. — 2001. — Vol. 184. — P. 123—127.

LITERATURA

1. Soufli R., Spiller E., Windt D. L., Robinson J. C., Gullikson E. M., Marcos L. R., Fernández-Perea M., Baker S. L., Aquila A. L., Dollar F. J., Méndez J. A., Larruquert J. I., Golub L., Boerner P. In-band and out-of-band reflectance calibrations of the EUV multilayer mirrors of the Atmospheric Imaging Assembly instrument aboard the Solar Dynamics Observatory // Proc. SPIE. — 2012. — Vol. 8443. — P. 84433C1—84433C12.
2. Suman M., Pelizzo M. G., Windt D. L., Nicolosi P. Extreme-ultraviolet multilayer coatings with high spectral purity for solar imaging // Applied Optics. — 2009. — Vol. 48, No. 29. — P. 5432—5437.
3. Wülser J.-P., Lemen J. R., Tarbell T. D., Wolfson C. J., Cannon J. C., Carpenter B. A., Duncan D. W., Gradwohl G. S., Meyer S. B., Moore A. S., Navarro R. L, Pearson J. D., Rossi G. R., Springer L. A., Howard R. A., Moses J. D., Newmark J. S., Delaboudinière J.-P., Artzner G., Auchère F., Bougnet M., Bouyries P., Bridou F., Clotaire J.-Y., Colas G., Delmotte F., Jerome A., Lamare M., Mercier R., Mullot M., Ravet M.-F., Song X., Bothmer V., Deutsch W. EUVI: the STEREO-SECCHI extreme ultraviolet imager // Proc. SPIE. — 2004. — Vol. 5171. — P. 111—122.
4. Taguchi M., Fukunishi H., Watanabe S., Okano S., Takahashi Y., Kawahara T. D., Ultraviolet imaging spectrometer (UVS) experiment on board the NOZOMI spacecraft: Instrumentation and initial results // Earth Planets Space. — 2000. — Vol. 52. — P. 49—60.
5. Yoshikawa I., Murachi T., Kameda S., Yamazaki A., Okano S., Nakamura M. Development of an extreme ultraviolet imaging spectrometer for the Mercury mission // Proc. SPIE. — 2004. — Vol. 5193 — P. 164—171.
6. Spiller E. Soft X-ray Optics. — Washington: SPIE Optical Engineering Press, 1994. — 290 p.
7. Maury H., Jonnard P., Le Guen K., Andre J.-M., Wang Z., Zhu J., Dong J., Zhang Z., Bridou F., Delmotte F., Hecquet C., Mahne N., Giglia A., Nannarone S. Thermal cycles, interface chemistry and optical performance of Mg/SiC multilayers // The European Physical Journal B. — 2008. — Vol. 64. — P. 193—199.
8. Zhu J., Zhou S., Li H., Huang Q., Jiang L., Wang F., Zhang Z., Wang Z., Zhou H., Huo T. Mg-based multilayers and their thermal stabilities for EUV range // Proc. SPIE. — 2012. — Vol. 8168. — P. 81681C1—81681C7.
9. Le Guen K., Hu M.-H., Andre J.-M., Jonnard P., Zhou S. K., Li H. Ch., Zhu J. T., Wang Z. S., Meny C. Development and Interfacial Characterization of Co/Mg Periodic Multilayers for the EUV Range // The Journal of Physical Chemistry S. — 2010. — Vol. 114. — P. 6484—6490.
10. Zhong Q., Zhang Z., Li W., Zhu J., Wang Z., Jonnard P., Le Guen P., Yuan Y., Andre J.-M., Zhou H., Huo T. Al/Zr multilayer mirror and its thermal stability for EUV application // Journal of Physics: Conference Series. — 2013. — Vol. 425. — 152010 p.
11. Windt D. L., Bellotti J. A. Performance, structure, and stability of SiC/Al multilayer films for extreme ultraviolet applications // Applied Optics. — 2009. — Vol. 48, No. 26. — P. 4932—4941.
12. Windt D. L., Donguy S., Seely J., Kjornrattanawanich B. Experimental comparison of

extreme-ultraviolet multilayers for solar physics // Applied Optics. — 2004. — Vol. 43. — P. 1835—1848.
13. Hansen M., Anderko K. Constitution of binary alloys. — New York: McGraw-Hill, 1991. — 1305 p.
14. Zhuravel' I. A., Bugaev E. A., Voronov D. L., Kondratenko V. V. Izmenenie struktury i opticheskih svojstv mnogoslojnyh rentgenovskih zerkal C/Si pri nagreve // Metallofizika i novejshie tehnologii. — 2013. — Vol. 35, No. 7. — P. 987—997.
15. Barbee T. W. Multilayers for X-ray Optics // Optical Engineering. — 1986. — Vol. 25, No. 8. — P. 899—915.
16. Attwood D. T., Henke B. L. Low energy X-ray diagnostics New York: American Institute of Physics, 1981. — 394 p.
17. Jackson J. D. Classical electrodynamics, 2nd edn. — New York: John Wiley and Sons, 1975. — 880 p.
18. Zhuravel I. O., Bugayev Ye. A., Konotopsky L. E., Zubarev E. M., Sevryukova V. A., Kondratenko V. V. Structural transformations in C/Si multilayer after annealing // Physical surface engineering — 2012. — Vol. 10, No. 3. — P. 314—318.
19. Kondratenko V. V. Thermal stability of multilayer X-ray mirrors for wavelength range $4.47 < \lambda < 6.76$ nm // Functional Materials. — 1997. — Vol. 4, No. 4. — P. 481—486.
20. Bugaev E. A., Zubarev E. N., Kondratenko V. V., Fedorenko A. I. Rentgenovskie zerkala povyshennoj termicheskoj stojkosti dlya diapazona dlin voln $4{,}47 < \lambda < 6{,}76$ nm // Nacional'naya konferenciya po primeneniyu rentgenovskogo i sinhrotronnogo izluchenij, nejtronov i `elektronov dlya issledovaniya materialov. Sbornik dokladov. (Dubna). — 1997. — Vol. 2. — P. 268—274.
21. Ferrari A. C., Robertson J. Interpretation of Raman spectra of disordered and amorphous carbon // Physical Review B. — 2000. — Vol. 61, No. 20. — P. 14095—14107.
22. Voronov D. L., Zubarev E. N., Kondratenko V. V., Pershin Yu.P., Sevryukova V. A., Bugayev Ye. A. Study of fast diffusion species in Sc/Si multilayers by W-based marker analysis // Thin Solid Films. — 2006. — Vol. 513, No. 1—2. — P. 152—158.
23. Charai A., Boulesteix C. Visualization and study of the shape and size of very small coherent precipitates by a phase contrast method // Physica Status Solidi (a). — 1983. — Vol. 80, No. 4. — P. 333—341.
24. Chung C. K., Wu B. H., Chen T. S., Peng C. C., Lai C. W. Thickness effect on the formation of SiC nanoparticles in sandwiched Si/C/Si and C/Si multilayers // Thin Solid Films. — 2009. — Vol. 517. — P. 5867—5871.
25. Chung C. K., Wu B. H. Thermally induced formation of SiC nanoparticles from Si/C/Si multilayers deposited by ultra-high-vacuum ion beam sputtering // Nanotechnology. — 2006. — Vol. 17. — P. 3129—3133.
26. Mirkin L. I. Spravochnik po rentgenostrukturnomu analizu polikristallov — M.: Gosudarstvennoe izdatel'stvo fiziko-matematicheskoj literatury, 1961. — 863 p.
27. Calcagno L., Musumeci P., Roccaforte F., Bongiorno C., Foti G. Crystallisation mechanism of amorphous silicon carbide // Applied Surface Science. — 2001. — Vol. 184. — P. 123—127.

УДК 539.2:537.31 PACS 73.51.Ph, 73.63Fg

ВПЛИВ ФУНКЦІОНАЛІЗАЦІЇ ПОВЕРХНІ НАПОВНЮВАЧА НА ПЕРКОЛЯЦІЙНУ ПОВЕДІНКУ СИСТЕМ НА ОСНОВІ ПОЛІЕТИЛЕНГЛІКОЛЮ ТА ВУГЛЕЦЕВИХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лисенков[1], Ю. В. Яковлєв[2], В. В. Клепко[2]
[1]*Миколаївський національний університет ім. В. О. Сухомлинського*
Миколаїв, Україна
[2]*Інститут хімії високомолекулярних сполук НАН України*
Київ, Україна
Надійшла до редакції 10. 02. 2014

Використовуючи методи імпедансної спектроскопії та оптичної мікроскопії проведено дослідження мікроструктури, електричних та діелектричних властивостей систем на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що досліджувані системи проявляють перколяційну поведінку. Виявлено, що при використанні функціоналізованих нанотрубок поріг електричної перколяції збільшується з 0,44 % до 0,55 %. Встановлено, що поріг перколяції для діелектричної проникності зростає при використанні нанотрубок, функціоналізованих ОН-групами.
Ключові слова: нанокомпозити, перколяційна поведінка, вуглецеві нанотрубки, електропровідність, функціоналізація нанотрубок.

ВЛИЯНИЕ ФУНКЦИОНАЛИЗАЦИИ ПОВЕРХНОСТИ НАПОЛНИТЕЛЯ НА ПЕРКОЛЯЦИОННОЕ ПОВЕДЕНИЕ СИСТЕМ НА ОСНОВЕ ПОЛИЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБОК

Е. А. Лысенков, Ю. В. Яковлев, В. В. Клепко

Используя методы импедансной спектроскопии и оптической микроскопии проведено исследование микроструктуры, электрических и диэлектрических свойств систем на основе полиэтиленгликоля и углеродных нанотрубок. Установлено, что исследуемые системы проявляют перколяционное поведение. Обнаружено, что при использовании функционализированных нанотрубок порог электрической перколяции увеличивается с 0,44 % до 0,55 %. Установлено, что порог перколяции для диэлектрической проницаемости растет при использовании нанотрубок, функционализированных ОН-группами.
Ключевые слова: нанокомпозиты, перколяционное поведение, углеродные нанотрубки, электропроводность, функционализация нанотрубок.

INFLUENCE OF THE FILLER'S SURFACE FUNCTIONALIZATION ON PERCOLATIVE BEHAVIOR OF SYSTEMS BASED ON POLYETHYLENE GLYKOL AND CARBON NANOTUBES

E. A. Lysenkov, Yu. V. Yakovlev, V. V. Klepko

The research of microstructure, electric and dielectric properties of the systems based on polyethylene glycol and carbon nanotubes is done using the methods of impedance spectroscopy and optical microscopy. It is set that the probed systems show the percolation behavior. It is discovered that the threshold of electric percolation is increased from 0,44 % to 0,55 % after the use of functionalizated nanotubes. It is set that the threshold of dielectric percolation grows after the use of OH-functionalizated nanotubes.
Keywords: nanocomposites, percolation behavior, carbon nanotubes, conductivity, functionalization of nanotubes.

© Лисенков Е. А., Яковлев Ю. В., Клепко В. В., 2014

ВСТУП

Полімерні нанокомпозити, наповнені вуглецевими нанотрубками (ВНТ), привертають значну увагу науковців вже понад 20 років.

Цей інтерес визначається, здебільшого, унікальними властивостями ВНТ, що дозволяє використовувати композити, наповнені ними, у багатьох областях: від електроніки до матеріалознавства [1].

Так, завдяки високим міцнісним характеристикам ВНТ, наповнені ними нанокомпозити, мають виняткові механічні властивості, навіть при невеликому вмісті нанотрубок у полімерній матриці [2].

Також, ВНТ є досить термостійкими, тому з їх введенням можна значно збільшити термостабільність і температурний інтервал використання полімерної матриці [3]. Завдяки своїй високій електричній провідності (яка може досягати значення 100 См/см), ВНТ, введені у полімер, здатні утворювати в ізоляційному середовищі електропровідну сітку, що може використовуватися для створення електропровідних покриттів [4].

Властивості полімерних нанокомпозитів, наповнених ВНТ, залежать від багатьох чинників, таких як, наприклад, природа полімеру, процес виготовлення нанокомпозитів, тип і вміст самих ВНТ та ін. [5]. Проте, існує два ключові фактори, які найбільше впливають на структуру та властивості ВНТ-вмісних полімерних систем: дисперсність ВНТ і їх агрегативна стійкість [3, 6]. Для поліпшення дисперсності та запобігання агрегації ВНТ, застосовуються різні методи [5, 7, 8]. Одним із таких методів є введення до складу системи третього компонента, який, зазвичай, має неорганічну природу і характеризується нанорозмірами [9]. Проте, цей метод має ряд недоліків, основними з яких є індивідуальний підбір неорганічних компонентів для кожної матриці, висока вартість наповнювача і т. д.

Іншим підходом для вирішення цієї проблеми є використання модифікованих ВНТ. Основним методом модифікації ВНТ є їх хімічна функціоналізація, тобто ковалентне прищеплення функціональних груп на поверхню нанотрубок [10]. Встановлено, що функціоналізація ВНТ приводить до їх кращої дисперсності у полімерній матриці [7]. Крім того, функціональні групи, які містяться на поверхні нанотрубок, можуть призводити до сильної міжфазної взаємодії між матрицею та ВНТ, що призводить до механічного зміцнення нанокомпозиту [11].

Ковалентна функціоналізація поверхні ВНТ призводить до переходу від sp^2 до sp^3 гібридизації, що призводить до втрати у нанотрубці π-спряженої системи і тому це може впливати на їх електричні властивості. Проте, як показано у роботах [12, 13], негативний вплив ковалентної функціоналізації на провідність ВНТ можна подолати або високим ступенем дисперсності, або використанням функціональних груп, які виступають у ролі електронних донорів. Отже, дослідження впливу функціоналізації ВНТ на структуру та властивості полімерних нанокомпозитів є дуже важливими і актуальними. Тому метою даної роботи було вивчення впливу ОН-функціоналізації нанотрубок на перколяційну поведінку модельних систем на основі поліетиленгліколю та ВНТ.

ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Для дослідження використовували модельні системи на основі поліетиленоксиду та вуглецевих нанотрубок.

Полетиленгліколь M_w = 400 (ПЕГ-400), виробництва компанії Aldrich, був обраний полімерною матрицею. Багатошарові ВНТ виробництва компоніі «TimesNano» (Китай) виготовлені методом CVD при вмісті мінеральних домішок <5 %. Питома поверхня — 200 м^2/г, зовнішній діаметр 10—20 нм, внутрішній діаметр 5—10 нм, довжина 10—30 мкм. Питома провідність σ ВНТ становить 100 См/см. Функціоналізовані ВНТ (ВНТ-ОН) виготовлені за такою ж методикою та характеризуються такими ж параметрами. Відмінністю ВНТ та ВНТ-ОН є наявність на поверхні останніх 3 % ОН-груп. Перед використанням ПЕГ зневоднювали нагріванням у вакуумі протягом 4 годин при 80—100 °С та залишковому тиску 300 Па. Зразки були виготовлені методом ультразвукового змішування у розплаві при нормальних умовах за допомогою ультразвукового диспергатора УЗН 22/44. Вміст ВНТ

варіювали в межах (0,1—2) мас. %. (далі %). Дослідження електричних та діелектричних властивостей проводили використовуючи метод імпедансної спектроскопії, реалізованої на базі імпедансметра Z-2000 (Росія). Зразок поміщали між електродами комірки, при цьому вимірювали його дійсну (Z') та уявну (Z'') частини імпедансу. Із залежностей комплексного імпедансу була визначена електропровідність при постійному струмі

$$\sigma_{dc} = \frac{d}{SR_{dc}},$$

де: S — площа зразка; d — товщина зразка, використовуючи методику, описану в [14]. Виміри проводили при кімнатній температурі в частотному діапазоні1 Гц — 2 МГц. Постійний зазор між електродами становив 0,11 мм.

Для отримання мікрознімків систем, що досліджувалися, використовували оптичний мікроскоп (Ningbo Sunny Instruments Co., Ltd, Китай), в окуляр якого вмонтовано цифровий апарат, з'єднаний з комп'ютером. Досліджені зразки поміщали у скляну комірку, товщиною 100 мкм.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Для встановлення впливу функціоналізації ВНТ на структуру та властивості нанокомпозитів, проводили дослідження мікроструктури, електричних та діелектричних характеристик систем на основі ПЕГ.

Мікроструктура нанокомпозитів ПЕГ-ВНТ

На рис. 1. зображені мікрофотографії нанокомпозитів на основі ПЕГ. Судячи із мікрознімків, у досліджуваних системах при наповнені нанотрубками різних типів утворюються фракталоподібні агрегати. У випадку введення ВНТ-ОН, агрегати утворюються більш розпушені, що пояснюється дією сил відштовхування між функціоналізованими нанотрубками.

Видно, що для вмісту 0,2 % нанотрубок, для двох типів ВНТ, утворюються поодинокі кластери, які не контактують між собою (рис. 1, *а*, *б*).

При вмісті 0,5 %, у системі ПЕГ-ВНТ спостерігається утворення перколяційного кластера (сполучення поодиноких агрегатів у нерозривну структуру) (рис. 1, *в*). Проте для системи ПЕГ-ВНТ-ОН, перколяційний кластер не утворюється при даній концентрації (рис. 1, *г*). При вмісті 0,75 % нанотрубок, для обох типів систем спостерігається утворення нескінченних кластерів та тривимірної перколяційної сітки, яка пронизує весь об'єм нанокомпозиту (рис. 1, *д*, *е*).

Перколяційна поведінка електропровідності

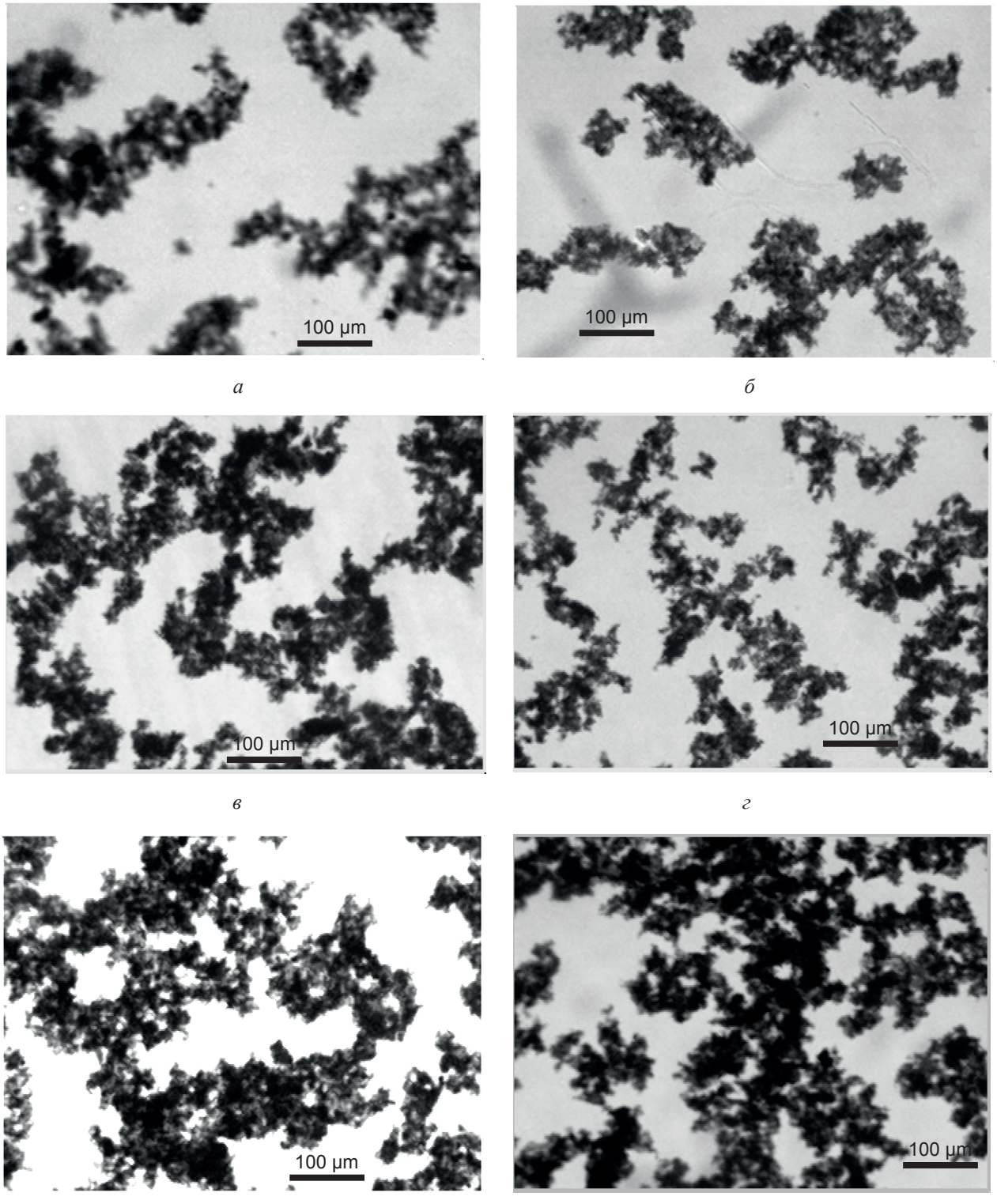
На рис. 2. зображена залежність електропровідності від вмісту наповнювача для досліджуваних систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ-ВНТ -ОН. Стрибкоподібна зміна електропровідності, пов'язана з явищем перколяції, спостерігається в концентраційному діапазоні 0,4—1,5 %. При вмісті 1,5 % нанотрубок електропровідність обох систем майже на порядок вища за електропровідність до порогу перколяції.

Згідно з перколяційною теорією, у системах після порогу перколяції, співвідношення між електропровідністю та вмістом електропровідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [15]:

$$\sigma \propto (p\text{-}p_c)^t \text{ при } p > p_c, \qquad (1)$$

де σ — електропровідність системи, p — масова частка електропровідного нанонаповнювача, p_c — критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (поріг перколяції), t — показник степеня, критичний індекс електропровідності, який в основному залежить від топологічної розмірності системи і не залежить від структури частинок, що утворюють кластери та від їх взаємодії.

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівн. (1) для опису експериментальних даних (рис. 2) визначили значення порогів перколяції p_c та критичних індексів t, які характеризують структурну організацію нанонаповнювача в композиті та структуру кластерів. Значення порогу перколяції (p_c) для системи ПЕГ-ВНТ, становить 0,44 %, а t = 1,20 ± 0,08. Таке значення критичного індексу свідчить про утворення квазі двовимірної перколяційної сітки з кластерів нанотрубок [16].



а *б* *в* *г* *д* *е*

Рис. 1. Мікрофотографії нанокомпозитів на основі ПЕГ, наповненого 0,2 % (*а*, *б*), 0,5 % (*в*, *г*), 0,75 % (*д*, *е*) ВНТ (*а*, *в*, *д*) та ВНТ-ОН (*б*, *г*, *е*)

При апроксимації експериментальних залежності σ(*p*) для систем ПЕГ-ВНТ-ОН, $p_c = 0{,}55$ %, а $t = 1{,}34 \pm 0{,}07$. Значення порогів перколяції добре корелюють з даними мікроскопії, які вказують на утворення нескінченного кластера у систмі ПЕГ-ВНТ при вмісті наповнювача <0,5 %, а для системи ПЕГ-ВНТ-ОН в області концентрацій 0,5—0,75 %. З отриманих значень порогів перколяцій видно, що для систем, які містять нефункціоналізовані ВНТ, перколяційний електропровідний кластер утворюється при менших концентраціях нанотрубок ніж при використанні ВНТ-ОН. Значення критичного

індексу для системи ПЕГ-ВНТ-ОН більше ніж для системи ПЕГ-ВНТ. Більше значення *t* вказує на зростання розмірності стуктури кластерів і більш рівномірний розподіл ВНТ-ОН у полімерній матриці [16]. З рис. 2 також видно, що електропровідність зразків ПЕГ-ВНТ після порогу перколяції більша за електропровідність зразків ПЕГ-ВНТ-ОН. Це свідчить про те, що під час формування перколяційної сітки із нанотрубок між ними утворюється більше прямих контактів, що зменшує дисипацію електричної енергії при переносі зарядів та забезпечує вищу електропровідність.

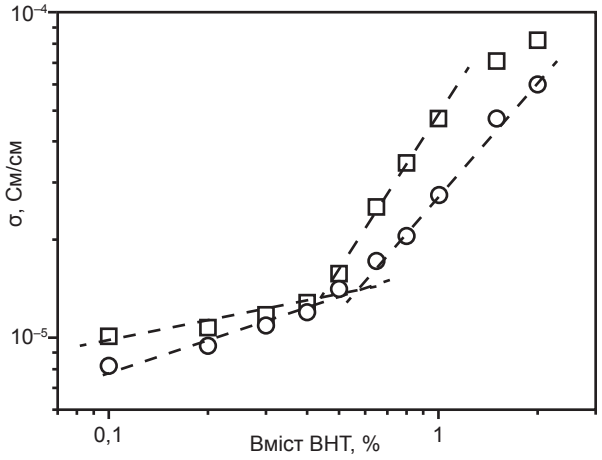


Рис. 2. Залежність електропровідності від вмісту наповнювача для систем на основі ПЕГ-400, наповненого ВНТ (-□-) та ВНТ-ОН (-○-)

Відмінності у значеннях порогів перколяції, критичних індексів та рівнів електропровідності для систем, наповнених різними типами нанотрубок можна пояснити наступним чином.

Електропровідність нанонаповнених полімерних композитів забезпечується існуванням двох механізмів переносу зарядів: дрейф електронів через неперервні перколяційні кластери із нанотрубок, які утворюють прямі контакти між собою та стрибковий механізм, який реалізується при відсутності прямих контактів між частинками наповнювача [17, 18].

До порогу перколяції (виникнення нескінченного кластера) основним механізмом електропровідності є стрибковий механізм, тобто перескок зарядів із однієї нанотрубки на іншу, тому електропровідність обернено-пропорційно залежить від відстані між ВНТ. Після порогу перколяції, коли ВНТ утворюють прямі контакти, величина електропровідності залежить від кількості провідних кластерів та від кількості вільних носіїв заряду у ВНТ. Функціоналізація ВНТ приводить до зниження кількості вільних електронів у нанотрубці через їх хімічну взаємодію з –ОН групою.

Також, за рахунок присутності на поверхні нанотрубок –ОН груп відбувається покращена взаємодія олігомерних ланцюгів з модифікованою поверхнею, а це, в свою чергу, призводить до появи шару адсорбованих молекул, які порушують електричні контакти та збільшують відстань між нанотрубками в кластерах.

Крім того порушення хімічної будови нанотрубок при модифікуванні значно погіршує їх власну електропровідність. Отже хімічна модифікація нанотрубок сприяє кращому розподіленню нанотрубок та розбиванню їх агрегатів, але при цьому погіршує електропровідність систем, що містять електропровідні наповнювачі такого типу. Ці факти і пояснюють ефект зниження рівня електропровідності та порогу перколяції нанокомпозитів при використанні функціоналізованих ВНТ у порівнянні з нефункціоналізованими.

Перколяційна поведінка діелектричної проникності

Діелектрична проникність є одним із ключових параметрів композиційних матеріалів, яка визначає їх функціональні характеристики і дає можливість застосовувати такі системи як основу для створення конденсаторів змінної ємності.

Згідно з літературними даними, для нанонаповнених електропровідних систем в області перколяційного переходу відбувається різкий стрибок діелектричної проникності [19, 20]. На рис. 3. приведені залежності діелектричної проникності від вмісту ВНТ для систем на основі поліетерів.

З рис. 3. видно, що в області концентрацій наповнювача 0,7—1,5 % діелектрична проникність різко зростає. Так, при досягненні певної критичної концентрації, діелектрична проникність зростає у 14 та 6 разів для систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ-ВНТ-ОН відповідно.

Явище різкого зростання діелектричної проникності в області перколяційного переходу підтверджується і літературними даними [19—21].Так у роботі [21] було показано, що діелектрична стала для системи на основі ПЕ після введення критичної концентрації частинок Fe, зросла у 66 разів, у порівнянні з ненаповненою полімерною матрицею.

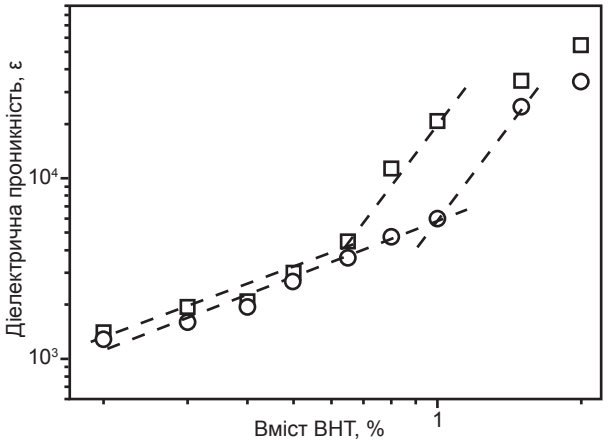


Рис. 3. Залежність діелектричної проникності від вмісту нанотрубок для систем на основі ПЕГ-400, наповненого ВНТ (-□-) та ВНТ-ОН (-○-) на частоті 1 кГц

Для перколяційних систем, наповнювачі утворюють провідні кластери і при досягненні порогу перколяції ці кластери з'єднуються у провідні канали, які проходять через весь об'єм системи.

Кожні два провідні канали виступають у ролі електродів конденсатора і характеризуються великою електроємністю, при чому ці канали з'єднані між собою паралельно. Як відомо, результуюча електроємність паралельно з'єднаних конденсаторів рівна сумі ємностей всіх конденсаторів. Саме тому при досягненні порогу перколяції діелектрична проникність систем різко зростає [22].

Відмінність у зростанні діелектричної проникності для систем, наповнених різними нанотрубками можна пояснити наступним чином. Для системи ПЕГ-ВНТ має місце випадкова перколяція, яка відбувається по всьому об'єму, що приводить до розгалуженої структури перколяційного кластера, який має велику площу поверхні.

Відомо, що ємність конденсатора прямопропорційна площі поверхні взаємодії з діелектриком та оберненопропорційна відстані між електродами. Завдяки наявності функціональних –ОН груп на поверхні ВНТ, відстань між ними та утвореними кластерами зростає, що приводить до зниження загальної ємності системи. Тому для системи ПЕГ-ВНТ діелектрична проникність, після порогу перколяції, виявляється більшою за проникність для системи ПЕГ-ВНТ-ОН.

Згідно з теорією перколяції, співвідношення між діелектричною проникністю та вмістом провідного нанонаповнювача, описується за допомогою наступного скейлінгового закону [20]:

$$\varepsilon \propto (p_c - p)^{-q} \text{ при } p < p_c, \qquad (2)$$

де — ε діелектрична проникність нанонаповненої системи, p — масова частка провідного нанонаповнювача, p_c — критична масова частка нанонаповнювача при перколяційному переході (поріг перколяції), q — показник степеня, критичний індекс діелектричної проникності.

Застосовуючи метод найменших квадратів та рівн. (2) для опису експериментальних даних (рис. 3) визначили значення порогів перколяції p_c для систем на основі поліетерів.

Значення порогів перколяції (p_c) для систем ПЕГ-ВНТ та ПЕГ-ВНТ-ОН становлять 0,65 ± 0,05 % та 1,0 ± 0,1 % відповідно. Ці значення добре корелюють зі значеннями порогів перколяції, отриманих з даних для провідності. Проте p_c, визначені з даних для діелектричної проникності є вищими за значення p_c для даних провідності.

Ця відмінність пояснюється тим, що для різкого зростання провідності достатньо небагато провідних каналів, а для зростання діелектричної проникності необхідна більша їх кількість, що і приводить до вищих значень порогів перколяції.

ВИСНОВКИ

У результаті проведених досліджень було вивчено вплив функціоналізації нанонаповнювача на структуру та властивості систем на основі поліетиленгліколю та вуглецевих нанотрубок. Встановлено, що досліджувані системи проявляють перколяційну поведінку.

Виявлено, що використання функціоналізованих ВНТ призводить до зростання порогу перколяції нанокомпозитних систем

з 0,44 % (у випадку нефункціоналізованих ВНТ) до 0,55 %. Це відбувається завдяки перешкодам, що створюють –ОН групи та поверхні ВНТ, які приводять до зниження електропровідності.

Показано, що значення порогів перколяції підтверджується мікроскопічними знімками. Встановлено, що діелектрична проникність досліджуваних систем також проявляє перколяційну поведінку та залежить від функціоналізації ВНТ. Показано, що у випадку застосування ОН-функціоналізованих ВНТ, система досягає порогу перколяції при 1 % ВНТ, тоді як для нефункціоналізованих ВНТ, поріг перколяції становить 0,65 %. Така поведінка виникає через зростання відстані між модифікованими нанотрубками.

ЛІТЕРАТУРА

1. Ajayan P. M., Stephan O., Colliex C., Trauth D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite // Science. — 1994. – Vol. 265. — P. 1212—1214.
2. Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // Nature. — 1996. — Vol. 381. — P. 678—680.
3. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J., Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites // Mater. Sci. Eng. — 2009. — Vol. 63. — P. 100—125.
4. Grossiord N., Loos J., Regev O., Koning C. E. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18. — P. 1089—1099.
5. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer Nanocomposites containing carbon nanotubes // Macromolecules. — 2006. — Vol. 39. — P. 5194—5205.
6. Xie X., Mai Y., Zhou X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review // Mater. Sci. Eng. — 2005. — Vol. 49. — P. 89—112.
7. Ma P., Siddiqui N. A., Marom G., Kim J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymerbased nanocomposites: A review // Compos. Part A: Appl. Sci. — 2010. — Vol. 41. — P. 1345—1367.
8. Vaisman L., Wagner H. D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes // Adv. Colloid Interface Sci. — 2006. — Vol. 128—130. — P. 37—46.
9. Lysenkov E. A., Lebovka N. I., Yakovlev Y. V., Klepko V. V., Pivovarova N. S. Percolation behaviour of polypropylene glycol filled with multiwalled carbon nanotubes and Laponite // Composites Science and Technology. — 2012. — Vol. 72. — P. 1191—1195.
10. Hirsch A., Vostrowsky O. Functionalization of carbon nanotubes // Top. Curr. Chem. — 2005. — Vol. 245. — P. 193—237.
11. Shofner M. L., Khabashesku V. N., Barrera E. V. Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube-polyethylene composites // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18. — P. 906—913.
12. Kim Y. J., Shin T. S., Choi H. D., Kwon J. H., Chung Y., Yoon H. G. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy // Carbon. — 2005. — Vol. 43. — P. 23—30.
13. Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J. M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy // Carbon. — 2004. — Vol. 42. — P. 323—329.
14. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly (hydroxyethy acrylate) /water hydrogels // J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics. — 1995. — Vol. 33. — P. 1737.
15. Kirkpatrick S. Classical transport in disordered media: Scaling and effective-medium theories // Phys. Rev. Lett. — 1971. — Vol. 27, No. 25. — P. 1722—1725.
16. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. — London: Taylor and Francis, 1994. — 318 p.
17. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Compos. Sci. Technol. — 2009. — Vol. 69. — P. 1486—1498.
18. Jiang M. J., Dang Z. M., Xu H. P. Giant dielectric constant and resistance-pressure sensitivity in carbon nanotubes/rubber nanocomposites with low percolation threshold // Appl. Phys. Lett. — 2007. — Vol. 90, No. 4. — P. 42914—42914.
19. Wang L., Dang Z.-M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold // Appl. Phys. Lett. — 2005. — Vol. 87. — P. 042903—04906.
20. Li Y. J., Xu M., Feng J. Q., et. al. Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold // Appl. Phys. Lett. — 2006. — Vol. 89. — P. 072902—07909.
21. Chodak I., Krupa I. «Percolation effect» and

mechanical behavior of carbon black filled polyethylene // J. of Mater. Sci. Lett. — 1999. — Vol. 18. — P. 1457—1462.
22. Bergman D. J., Imry Y. Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material // Phys. Rev. Lett. — 1977. — Vol. 39. — P. 1222—1228.

LITERATURA

1. Ajayan P. M., Stephan O., Colliex C., Trauth D. Aligned carbon nanotube arrays formed by cutting a polymer resin-nanotube composite // Science. — 1994. — Vol. 265. — P. 1212—1214.
2. Treacy M. M. J., Ebbesen T. W., Gibson J. M. Exceptionally high Young's modulus observed for individual carbon nanotubes // Nature. — 1996. — Vol. 381. — P. 678—680.
3. Laoutid F., Bonnaud L., Alexandre M., Lopez-Cuesta J., Dubois P. New prospects in flame retardant polymer materials: from fundamentals to nanocomposites // Mater. Sci. Eng. — 2009. — Vol. 63. — P. 100—125.
4. Grossiord N., Loos J., Regev O., Koning C. E. Toolbox for dispersing carbon nanotubes into polymers to get conductive nanocomposites // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18. — P. 1089—1099.
5. Moniruzzaman M., Winey K. I. Polymer Nanocomposites containing carbon nanotubes // Macromolecules. — 2006. — Vol. 39. — P. 5194—5205.
6. Xie X., Mai Y., Zhou X. Dispersion and alignment of carbon nanotubes in polymer matrix: a review // Mater. Sci. Eng. — 2005. — Vol. 49. — P. 89—112.
7. Ma P., Siddiqui N. A., Marom G., Kim J. Dispersion and functionalization of carbon nanotubes for polymerbased nanocomposites: A review // Compos. Part A: Appl. Sci. — 2010. — Vol. 41. — P. 1345—1367.
8. Vaisman L., Wagner H. D., Marom G. The role of surfactants in dispersion of carbon nanotubes // Adv. Colloid Interface Sci. — 2006. — Vol. 128—130. — P. 37—46.
9. Lysenkov E. A., Lebovka N. I., Yakovlev Y. V., Klepko V. V., Pivovarova N. S. Percolation behaviour of polypropylene glycol filled with multiwalled carbon nanotubes and Laponite // Composites Science and Technology. — 2012. — Vol. 72. — P. 1191—1195.
10. Hirsch A., Vostrowsky O. Functionalization of carbon nanotubes // Top. Curr. Chem. — 2005. — Vol. 245. — P. 193—237.
11. Shofner M. L., Khabashesku V. N., Barrera E. V. Processing and mechanical properties of fluorinated single-wall carbon nanotube-polyethylene composites // Chem. Mater. — 2006. — Vol. 18. — P. 906—913.
12. Kim Y. J., Shin T. S., Choi H. D., Kwon J. H., Chung Y., Yoon H. G. Electrical conductivity of chemically modified multiwalled carbon nanotube/epoxy // Carbon. — 2005. — Vol. 43. — P. 23—30.
13. Valentini L., Armentano I., Puglia D., Kenny J. M. Dynamics of amine functionalized nanotubes/epoxy composites by dielectric relaxation spectroscopy // Carbon. — 2004. — Vol. 42. — P. 323—329.
14. Kyritsis A., Pissis P., Grammatikakis J. Dielectric relaxation spectroscopy in poly (hydroxyethy acrylate) /water hydrogels // J. of Polymer Sci.: Part B: Polymer Physics. — 1995. — Vol. 33. — 1737 p.
15. Kirkpatrick S. Classical transport in disordered media: Scaling and effective-medium theories // Phys. Rev. Lett. — 1971. — Vol. 27, No. 25. — P. 1722—1725.
16. Stauffer D., Aharony A. Introduction to percolation theory. — London: Taylor and Francis, 1994. — 318 p.
17. Bauhofer W., Kovacs J. Z. A review and analysis of electrical percolation in carbon nanotube polymer composites // Compos. Sci. Technol. — 2009. — Vol. 69. — P. 1486—1498.
18. Jiang M. J., Dang Z. M., Xu H. P. Giant dielectric constant and resistance-pressure sensitivity in carbon nanotubes/rubber nanocomposites with low percolation threshold // Appl. Phys. Lett. — 2007. — Vol. 90, No. 4. — P. 42914—42914.
19. Wang L., Dang Z.-M. Carbon nanotube composites with high dielectric constant at low percolation threshold // Appl. Phys. Lett. — 2005. — Vol. 87. — P. 042903—04906.
20. Li Y. J., Xu M., Feng J. Q., et. al. Dielectric behavior of a metal-polymer composite with low percolation threshold // Appl. Phys. Lett. — 2006. — Vol. 89. — P. 072902—07909.
21. Chodak I., Krupa I. «Percolation effect» and mechanical behavior of carbon black filled polyethylene // J. of Mater. Sci. Lett. — 1999. — Vol. 18. — P. 1457—1462.
22. Bergman D. J., Imry Y. Critical behavior of the complex dielectric constant near the percolation threshold of a heterogeneous material // Phys. Rev. Lett. — 1977. — Vol. 39. — P. 1222—1228.

УДК 544.546:548.4

РОЗПОДІЛ ХІМІЧНИХ ЕЛЕМЕНТІВ В ПОВЕРХНЕВОМУ ШАРІ ІМПЛАНТОВАНИХ ІОНАМИ SI^+ ПЛІВОК ЗАЛІЗО-ІТРІЄВОГО ГРАНАТУ

В. М. Пилипів, В. О. Коцюбинський, О. З. Гарпуль, І. М. Гасюк
Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна
Надійшла до редакції 15. 01. 2014

Представлено результати аналізу поверхні імплантованої іонами Si^+ з дозою $5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ та енергіями 100—150 кеВ плівок залізо-ітрієвого ґранату, отримані за допомогою рентґенівської фотоелектронної спектроскопії, встановлено відносний вміст основних хімічних елементів в поверхневому шарі, отримано інформацію про особливості електронних станів атомів на поверхні, валентних і структурних перетворень, що відбуваються в поверхневому шарі під дією імплантації іонами кремнію з різною енергією.
Ключові слова: залізо-ітрієвий гранат, рентгенівська фотоелектронна спектроскопія, електронні рівні.

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ИМПЛАНТИРОВАНЫХ ИОНАМИ SI^+ ПЛЕНОК ЖЕЛЕЗО-ИТТРИЕВОГО ГРАНАТА

В. М. Пылыпив, В. О. Коцюбинский, О. З. Гарпуль, И. М. Гасюк

Представлены результаты анализа поверхности имплантированных ионами Si^+ с дозой $5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ и энергиями 100—150 кеВ пленок железно-иттриевого ґраната, полученные с помощью рентґеновской фотоэлектронной спектроскопии, установлено относительное содержание основных химических элементов в поверхностном слое, получена информация об особенностях электронных состояний атомов на поверхности, валентных и структурных преобразований, происходящих в поверхностном слое под действием имплантации ионами кремния с разной энергией.
Ключевые слова: железо-иттриевый гранат, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, электронные уровни.

DISTRIBUTION OF CHEMICAL ELEMENTS IN THE SURFACE LAYER OF THE FILMS IMPLANTED IONS SI^+ WITH YTTRIUM IRON GARNET

V. M. Pylypiv, V. O. Kotsyubinsky, O. Z. Garpul, I. M. Gasyuk

We have presented an analysis surface implanted of ions Si^+ with dose of $5 \cdot 10^{13}$ sm^{-2} and the energies of 100—150 keV of iron-yttrium garnet films obtained using X-ray photoelectron spectroscopy, established the relative content of major chemical elements in the surface layer, obtained information about the features of electronic states atoms on the surface, the valence and structural changes occurring in the surface layer under implanted silicon with different energy.
Keywords: iron-yttrium garnet, X-ray photoelectron spectroscopy, electron levels.

ВСТУП

Залізо-ітрієвий ґранат $Y_3Fe_5O_{12}$ (ЗІҐ) — багатофункціональний феромагнітний матеріал із широкими перспективами застосування, зумовленими унікальним поєднанням структурних і магнітних властивостей, якими можна гнучко керувати в процесі синтезу та постобробки. Для більшості напрямів практичного застосування плівок ЗІҐ визначальну роль відіграють властивості поверхневого шару, тому пошук і розробка методів керування його параметрами є актуальним завданням, розв'язання якого дозволить оптимізувати та покращити функціональні характеристики мікро- та наноелектронних пристроїв.

© Пилипів В. М., Коцюбинський В. О., Гарпуль О. З., Гасюк І. М., 2014

Одним з найбільш інформативних методів дослідження електронної структури та складу поверхні твердих тіл є метод рентґенівської фотоелектронної спектроскопії (РФЕС), який дає детальну інформацію про особливості електронних станів атомів на поверхні, валентних і структурних перетворень, що відбуваються в поверхневому шарі під дією різноманітних обробок та впливів [1, 2].

ОБ'ЄКТИ І МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕННЯ

В якості модельних зразків досліджувались монокристалічні плівки ЗІҐ (з параметром гратки a_f = 12,3697 Å і товщиною h = 4,28 мкм), які вирощувалися методом рідкофазової епітаксії на підкладці ґадолінійґалієвого ґранату $Gd_3Ga_5O_{12}$ (a_s = 12,3820 Å) в кристалографічному напрямі (111). Імплантація проводилася на установці МРВ-202 фірми «Balzers» (Швейцарія) потоком іонів Si^+ з фіксованою дозою $D = 5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$ та енергіями в інтервалі 100—150 кеВ.

Дослідження проводилися за допомогою рентґенівського фотоелектронного спектрометра Kratos Axis Ultra X-ray, який використовує монохроматичне Al K_α — джерело рентґенівського випромінювання з енергією 1486,7 еВ.

Значення енергії зв'язку основних рівнів визначалися відносно рівня вуглецю C1*s* з енергією 285,0 еВ. Відносний вміст основних хімічних елементів визначався за інтенсивностями відповідних фотоелектронних ліній. Метод РФЕС є одним із найбільш ефективних методів вивчення стану хімічних елементів у поверхневому шарі ЗІҐ товщиною до 50 Å, який дозволяє, зокрема, встановити, в якому стані тут перебуває кисень, залізо та ітрій [3].

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Оглядовий рентґенівський фотоелектронний (РФЕ) спектр поверхні неімплантованої плівки ЗІҐ показано на рис. 1, де чітко видно вузькі інтенсивні піки фотоемісії основних електронних рівнів Fe2*p*, Y3*d*, O1*s*. Крім рефлексів, які стосуються елементів досліджуваної сполуки, на спектрі спостерігаються також інтенсивний пік C1*s* та слабкий пік Si2*p*, що підтверджує присутність в поверхневому шарі домішкових елементів [3]. Детальні спектри емісії фотоелектронів з основних електронних рівнів Fe2*p*, Y3*d*, O1*s* та C1*s* представлено на рис 2.

Наявність піку з енергією, значення якої знаходиться між 709 і 723 еВ для станів $2p_{3/2}$ і $2p_{1/2}$ відповідно, свідчить про присутність в поверхневому шарі плівки оксиду Fe_2O_3, тобто заліза в стані Fe^{3+} [4].

Характерне положення піків $3d_{3/2}$, $3d_{5/2}$ на спектрі фотоемісії з основного рівня Y3*d* засвідчує наявність у плівці ЗІҐ кластерів Y_2O_3. Отримані результати дозволяють встановити природу основних кластерів (дрібних післяростових частинок фаз Fe_2O_3 та Y_2O_3 з розмірами порядку кількох десятків нанометрів), які виявлені в плівці ЗІҐ методом високороздільної рентґенівської дифрактометрії [5].

Результати обробки оглядового РФЕ-спектру від неімплантованої плівки ЗІҐ подано в таблиці 1. Найбільш значні варіації розподілу хімічних елементів в монокристалі ЗІҐ до і після іонної імплантації мають місце в поверхневому шарі «плівка-повітря». Аналіз оглядових РФЕ-спектрів імплантованих іонами Si^+ ($D = 5 \cdot 10^{13}$ см$^{-2}$, E = 100—150 кеВ) плівок ЗІҐ дозволив отримати відносний вміст основних хімічних елементів у поверхневому шарі досліджуваних зразків, його залежність від енергії імплантації (табл. 2) та встановити наявність в цьому шарі значної нестехіометрії (номінальні відношення хімічних елементів у ЗІҐ складають відповідно Y/Fe = 0,6 і O/Y = 4 [6]).

В поверхневому шарі плівки ЗІҐ, імплантованої іонами Si^+ з енергією 150 кеВ, виявлено збільшення відносного вмісту кисню, надлишок якого, ймовірно, накопичується в характерних ізольованих ділянках (порах). Іони-імплантанти Si^+ в процесі опромінення, очевидно, займають такі пори, однак, експериментальна перевірка цього припущення потребує додаткових досліджень, оскільки метод РФЕС із-за невеликої інтенсивності в діапазоні 108—112 еВ для кремнію не дає можливості встановлення його зарядового стану (зміни енергії зв'язку). Найбільше інформації про процеси імплантації дають

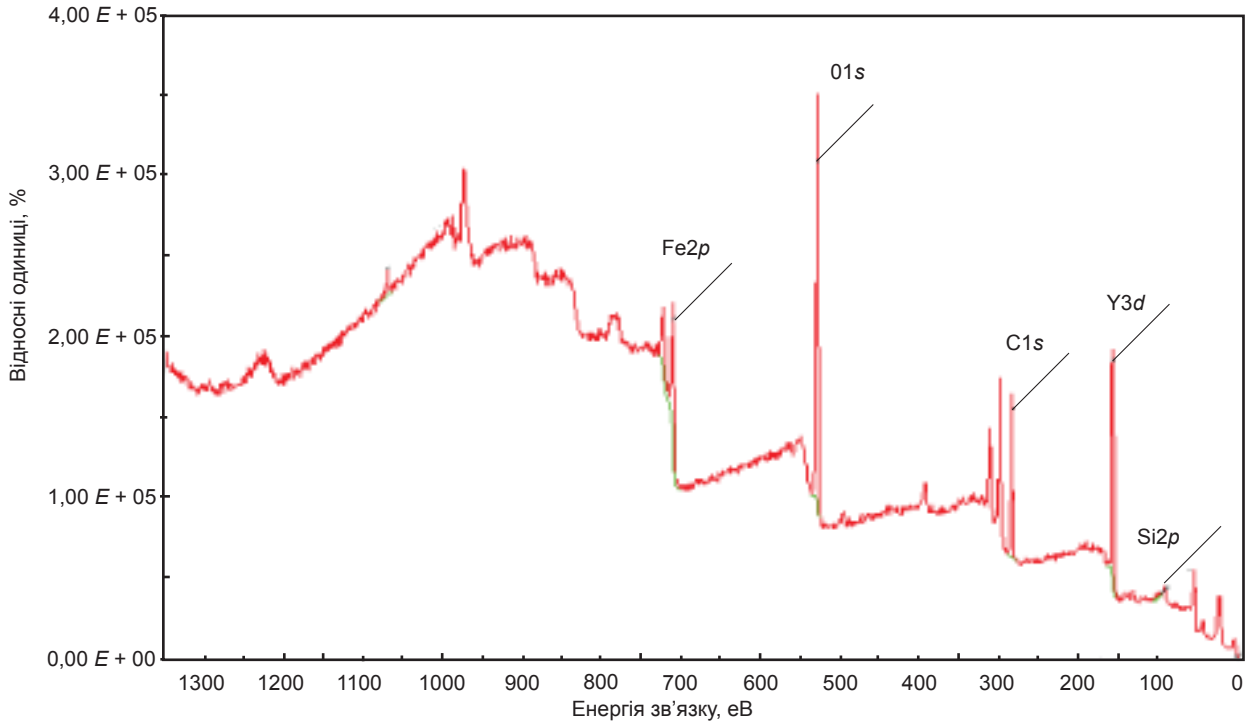


Рис. 1. Оглядовий РФЕ-спектр поверхні неімплантованої плівки ЗІҐ

спектральні характеристики стану окислення заліза. На рис. 3 представлено отримані РФЕ-спектри основного рівня Fe2*p* неімплантованої плівки ЗІҐ та плівок, імплантованих іонами Si^+ дозою $5 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$ в діапазоні енергій 100—150 кеВ. Так, у поверхневому шарі імплантованих плівок ЗІҐ залізо присутнє в основному стані Fe^{3+}, що видно із характерної властивості сателітної структури при енергії зв'язку E_b = 719 еВ [7].

Зміни, які спостерігаються на РФЕ-спектрах для енергій імплантації іонів Si^+ в діапазоні 100—140 кеВ, знаходяться в межах інструментальної похибки 0,2 еВ. В той же час, ці спектри помітно відрізняються від РФЕ-спектру неімплантованої плівки ЗІҐ, що свідчить про вплив деформації в імплантованому шарі та часткового розупорядкування в ньому на зміну енергетичного спектру електронної системи ЗІҐ. Пік $Fe2p_{3/2}$ при 710,3 еВ вказує на наявність іонів Fe^{2+} (хоча ехо-сателіту в РФЕ-спектрі не спостерігається), які знаходяться в структурі у невеликій кількості, але, на відміну від Fe^{3+}, володіють сильним спін-орбітальним зв'язком, що є причиною їх значного впливу на електронну релаксацію.

Існування іонів заліза двох типів при низькій концентрації іонів-імплантантів Si^+ можливе, коли ділянки делокалізації надлишкових електронів, які належать різним іонам кремнію, не перекриті [8].

Іони Fe^{3+} при цьому приймають участь у «внутрішньо-молекулярному» електронному обміні $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$, і якщо n —— їх кількість, то в результаті усереднення за часом для іонів Fe^{3+} реалізується стан з проміжною валентністю $Fe^{(3-1/n)+}$. Зі зростанням енергії

Таблиця 1

Спектральні характеристики поверхні неімплантованого зразка

Елемент	Енергія зв'язку, кеВ	Півширина піку, еВ	Площа піку, еВ	Відносний вміст, %
O1*s*	528,98	3,68	878946,23	41,50
Y3*d*	156,48	4,17	603994,63	11,47
Fe2*p*	709,37	4,16	564732,56	5,39
C1*s*	283,45	3,19	306571,88	36,98

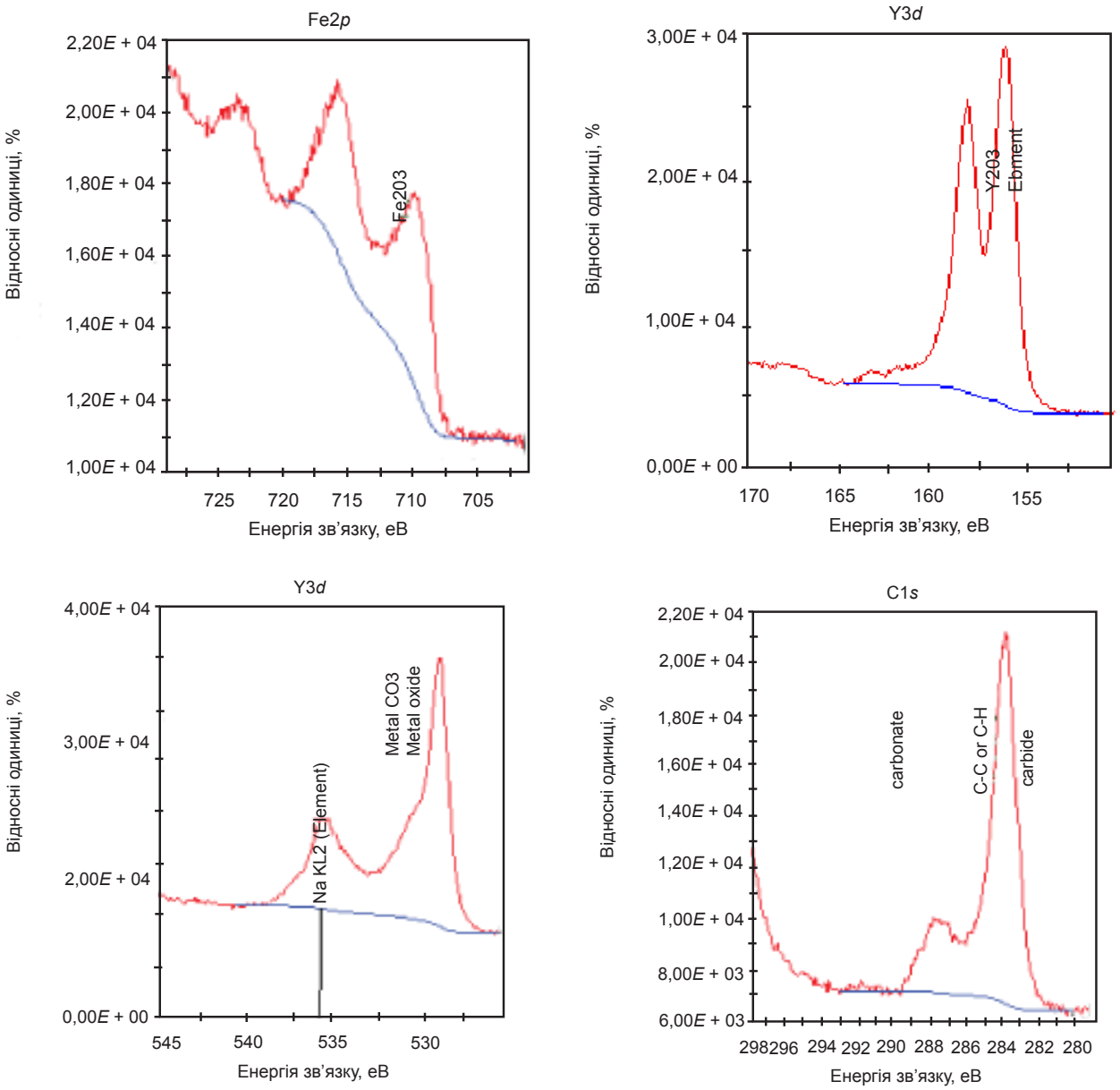


Рис. 2. Поелементні РФЕ-спектри фотоемісії основного рівня

імплантації спостерігається зменшення рівня інтенсивності ехо-сателіту до рівня інтенсивності основної лінії, а його зникнення спостерігається зменшення півширини піку $2p_{3/2}$ спектру фотоемісії з основного рівня Fe2*p* (рис. 4), яке свідчить про вплив деформації

Таблиця 2

Відносний вміст хімічних елементів в поверхневому шарі плівок ЗІҐ неімплантованої та імплантованих іонами Si^+ дозою $5 \cdot 10^{13}$ $см^{-2}$ при різних енергіях

Відносний вміст	Вихідний	100 кеВ	120 кеВ	130 кеВ	150 кеВ
Y/Fe	0,46	0,56	0,51	0,57	0,46
O/Y	3,62	3,18	3,06	2,94	4,28

для випадку E = 150 кеВ свідчить про парамагнітний стан заліза [9] (наявність великої кількості немагнітних сусідів) на поверхні зразка. Із збільшенням енергії імплантації в імплантованому шарі на енергетичний спектр електронної системи ЗІҐ, що проявляється у зниженні сили осцилятора переходу для резонансних ліній при зменшенні

середньої величини деформації в шарі.

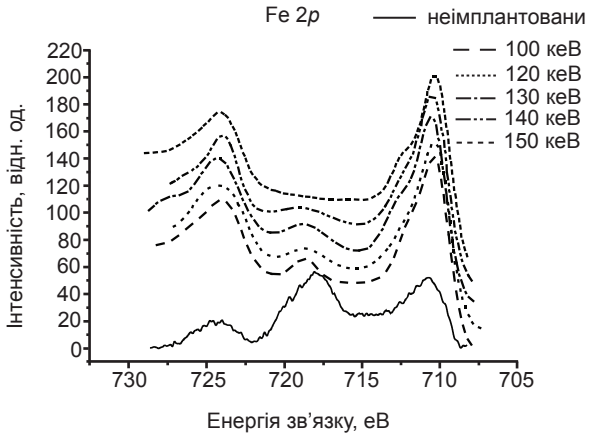


Рис. 3. РФЕ-спектри Fe2*p* монокристалічних плівок $Y_3Fe_5O_{12}$ для різних енергій імплантації Si^+

Таке зменшення деформації в імплантованому шарі зі збільшенням енергії імплантованих іонів однозначно фіксується в рентґенівських дифракційних вимірюваннях.

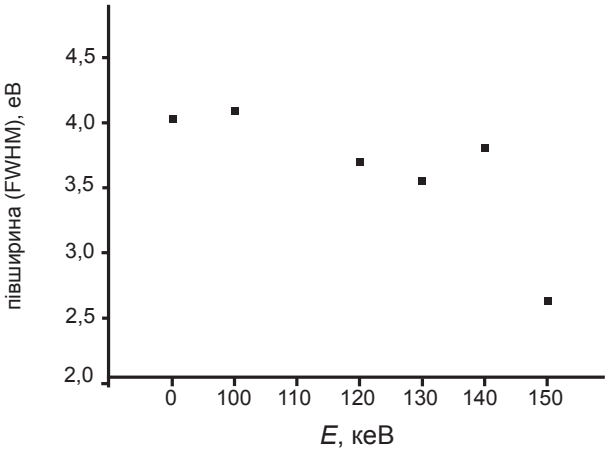


Рис. 4. Залежність півширини піку Fe$2p_{3/2}$ плівки ЗІҐ від енергії імплантації

Наявності технологічних домішок Pb і Pt у всьому діапазоні енергій на оглядових РФЕ-спектрах зразків не виявлено.

ВИСНОВКИ

1. На основі аналізу за допомогою РФЕС спектрів емісії фотоелектронів з основних електронних рівнів з поверхні імплантованих іонами Si^+ дозою $5\cdot10^{13}$см$^{-2}$ та енергіями 100—150 кеВ плівок ЗІҐ встановлена присутність у поверхневому шарі, поряд із Fe^{3+}, заліза в стані Fe^{2+} і відсутність ростових домішок Pb і Pt.
2. При імплантації Si^+ з енергією 150 кеВ зростає відносний вміст кисню, надлишок якого, ймовірно, накопичується в характерних областях.
3. Зафіксоване зменшення рівня інтенсивності ехо-сателіту свідчить про присутність на поверхні зразка іонів заліза в парамагнітному стані.

ЛІТЕРАТУРА

1. Кендзиро Оура, Лифшиц В. Г., Саранин А. А., Зотов А. В. и др. Введение в физику поверхности: Пер. с англ. — М.: Наука, 2006. — 490 с.
2. De Roode W. H., Algra H. A. Annealing effects on the crystalline and magnetic properties of neon implanted garnet layers // J. Appl. Phys. — 1982. — Vol. 53(3). — P. 2507—2509.
3. Бриггс Д., М. Сих М. П. Анализ поверхности методами Оже- и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. — М.: Мир, 1987. — 374 с.
4. Нефедов В. И. Рентгеноэлектронная спектроскопия химических соединений: справочник — М.: Химия, 1984. — 256 с.
5. Dynamical X-ray Diffractometry of the Defect Structure of Garnet Crystals / Pylypiv V. M., Vladimirova T. P., Fodchuk I. M., Ostafiychuk B. K., Kyslovskyy Ye. M., Molodkin V. B., Olikhovskii S. I., Reshetnyk O. V., Skakunova O. S., Lizunov V. V. and Garpul O. Z. // Phys. Status Solidi A. — 2011. — Vol. 208, No. 11. P. 2558—2562.
6. Watts J. F., Wolstenholme J. An introduction to surface analysis by XPS and AES. — Wiley, 2003. — 148 p.
7. Рентгенівська динамічна дифрактометрія структури монокристалів гранатів / Пилипів В. М., Остафійчук Б. К., Владімірова Т. П., Кисловський Є. М., Молодкін В. Б., Оліховський С. Й., Решетник О. В., Скакунова О. С., Лізунова С. В. // Наносистеми, наноматеріали, нанотехнології. — 2011. — Т. 9, № 2. — С. 375—408.
8. Hesse R. Unifit for Windows, Spectrum processing, analysis and presentation software for Core Level Photoelectron Spectra. — Leipzig, 2007. — 284 p.
9. Вонсовский С. В. Магнетизм. — М.: Наука, 1971. — 1031 с.

LITERATURA

1. Kendziro Oura, Lifshic V. G., Saranin A. A., Zotov A. V. i dr. Vvedenie v fiziku poverhnosti: Per. s angl. — M.: Nauka, 2006. — 490 p.

2. De Roode W. H., Algra H. A. Annealing effects on the crystalline and magnetic properties of neon implanted garnet layers // J. Appl. Phys. — 1982. — Vol. 53(3). — P. 2507—2509.
3. Briggs D. M. Sih M. P. Analiz poverhnosti metodami Ozhe- i rentgenovskoj fotoelektronnoj spektroskopi. — M.: Mir, 1987. — 374 p.
4. Nefedov V. I. Rentgenoelektronnaya spektroskopiya himicheskih soedinenij: spravochnik — M.: Himiya, 1984. — 256 p.
5. Dynamical X-ray Diffractometry of the Defect Structure of Garnet Crystals / Pylypiv V. M., Vladimirova T. P., Fodchuk I. M., Ostafiychuk B. K., Kyslovskyy Ye. M., Molodkin V. B., Olikhovskii S. I., Reshetnyk O. V., Skakunova O. S., Lizunov V. V. and Garpul O. Z. // Phys. Status Solidi A. — 2011. — Vol. 208, No. 11. P. 2558—2562.
6. Watts J. F., Wolstenholme J. An introduction to surface analysis by XPS and AES. — Wiley, 2003. — 148 p.
7. Rentgenivs'ka dinamichna difraktometriya strukturi monokristaliv granativ / Pilipiv V. M., Ostafijchuk B. K, Vladimirova T. P., Kislovs'kij Є. M., Molodkin V. B., Olihovs'kij S. J., Reshetnik O. V., Skakunova O. S., Lizunova S. V. // Nanosistemi, nanomateriali, nanotehnologiï. — 2011. — Vol. 9, No. 2. — P. 375—408.
8. Hesse R. Unifit for Windows, Spectrum processing, analysis and presentation software for Core Level Photoelectron Spectra. — Leipzig, 2007. — 284 p.
9. Vonsovskij S. V. Magnetizm. — M.: Nauka, 1971. — 1031 p.

УДК 537.525.5

СТРУКТУРА И МЕХАНИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ZrN, ПОЛУЧАЕМЫХ ОСАЖДЕНИЕМ ПОТОКОВ ПЛАЗМЫ ВАКУУМНОЙ ДУГИ

В. М. Хороших, С. А. Леонов, В. А. Белоус, Р. Л. Василенко, И. В. Колодий, А. С. Куприн, М. А. Тихоновский, Г. Н. Толмачева

Институт физики твердого тела, материаловедения и технологий ННЦ ХФТИ, г. Харьков, Украина

Поступила в редакцию 14. 02. 2014

Исследуются покрытия ZrN, получаемые осаждением потоков плазмы вакуумной дуги. Приведены результаты исследований влияния давления азота и потенциала подложки на скорость осаждения покрытий, их механические свойства, а также на структуру и фазовый состав. В области давлений 0,2—6,65 Па наблюдается существенное повышение скорости осаждения покрытий, обусловленное торможением электронного компонента плазмы при столкновениях с молекулами азота. Покрытия обладают высокими значениями нанотвердости (до 30 ГПа) и модуля Юнга (до 400 ГПа). При увеличении давления азота в покрытии реализуется двухфазное состояние — наряду с кубическим нитридом циркония стехиометрического (или даже сверхстехиометрического состава) в покрытии присутствует рентгеноаморфный нитрид, которому приписывают состав Zr_3N_4.

Ключевые слова: нитрид циркония, вакуумная дуга, свойства покрытий.

СТРУКТУРА І МЕХАНІЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПОКРИТТІВ ZrN, ОТРИМУВАНИХ ОСАДЖЕННЯМ ПОТОКІВ ПЛАЗМИ ВАКУУМНОЇ ДУГИ

В. М. Хороших, С. О. Леонов, В. А. Білоус, Р. Л. Василенко, І. В. Колодій, О. С. Купрін, М. А. Тіхоновський, Г. М. Толмачева

Досліджуються покриття ZrN, що отримуються осадженням потоків плазми вакуумної дуги. Приведені результати досліджень впливу тиску азоту і потенціалу підкладки на швидкість осадження покриттів, їх механічні властивості, а також на структуру і фазовий склад. В області тиску 0,2—6,65 Па спостерігається істотне підвищення швидкості осадження покриттів, обумовлене гальмуванням електронного компоненту плазми при зіткненнях з молекулами азоту. Покриття володіють високими значеннями нанотвердості (до 30 ГПа) і модуля Юнга (до 400 ГПа). При збільшенні тиску азоту в покритті реалізується двофазний стан — разом з кубічним нітридом цирконію стехіометричного (або навіть сверхстехіометричного складу) в покритті присутній рентгеноаморфний нітрид, якому приписують склад Zr_3N_4.

Ключові слова: нітрид цирконію, вакуумна дуга, властивості покриттів.

STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ZrN COATINGS FORMED BY DEPOSITION OF VACUUM ARC PLASMA FLUXES

V. M. Khoroshikh, S. A. Leonov, V. A. Belous, R. L. Vasilenko, I. V. Kolodiy, A. S. Kuprin, V. A. Tikhonovskiy, G. N. Tolmacheva

ZrN coatings received by deposition of vacuum arc plasma fluxes are investigated. Results of researches of influence of nitrogen pressure and substrate potential for coatings deposition rate, their mechanical properties, and also on structure and phase structure are given. In pressures area of 0,2—6,65 Pa are observed substantial increase of coatings deposition rate, conditioned braking of electronic component of plasma at collisions with the molecules of nitrogen. Coatings possess the high values of nanohardness (≈30 GPa) and Young's modulus (≈400 GPa). At the increase of nitrogen pressure the diphasic state in coatings will be realized — along with cube stoichiometrical ZrN

© Хороших В. М., Леонов С. А., Белоус В. А., Василенко Р. Л., Колодий И. В., Куприн А. С., Тихоновский М. А., Толмачёва Г. Н., 2014

(or even superstoichiometrical composition) X-ray amorphous zirconium nitride which composition Zr_3N_4 is added is present in coating.

Keywords: zirconium nitride, vacuum arc, coatings properties.

ВВЕДЕНИЕ

Осаждение потоков плазмы вакуумной дуги в атмосфере азота является одним из наиболее распространенных методов получения нитридных покрытий [1]. Изучению процесса конденсации таких покрытий посвящено большое количество публикаций, основная часть которых выполнена для диапазона давлений азота ~0,001—1 Па.

В работах [2, 3] исследуется влияние геометрии подложек и рода газа на процесс осаждения покрытий, получаемых в области давлений ~0,001—10 Па.

В результате проведенных экспериментов установлено, что характер влияния давления газа на скорость осаждения таких покрытий на подложках размером $l << \Lambda$ (здесь l — диаметр подложки, Λ — характерный размер разрядного объема) отличается для различных газов.

При давлении азота 1,5—5 Па происходит увеличение скорости осаждения покрытий, существенным образом зависящее от размеров подложки. Для аргона и кислорода повышение скорости осаждения в данной области давлений не наблюдается.

Обнаруженные отличия в характере влияния различных газов на скорость осаждения покрытий вакуумно-дуговым методом могут быть связаны с тем, что вероятности упругих столкновений зависят от энергии электронов и отличаются для различных газов.

Так, для азота в области его энергий, характерных для вакуумной дуги (1—2 эВ [4]) наблюдается остро выраженный максимум вероятности столкновения электрона с молекулами данного газа P_c.

Для аргона, а также для кислорода при таких энергиях электронов, данные вероятности имеют существенно меньшие значения.

Резкое торможение электронного компонента плазмы в азоте, приводит к увеличению отрицательного объемного заряда, обусловливающее появление потенциальной ямы для ионов и их накоплению в объеме разрядного промежутка. Данное обстоятельство приводит к автофокусировке плазменного потока и к повышению скорости осаждения на лицевую и, в особенности, на обратную поверхность подложек, размещенных в плазме разряда.

Представляет интерес изучение особенностей получения покрытий в азоте для дуги с циркониевым катодом, нитриды которого находят широкое применение для решения различных практических задач. В настоящей работе приведены результаты исследований влияния давления азота и потенциала подложки на скорость осаждения покрытий, их механические свойства, а также на структуру и фазовый состав.

УСЛОВИЯ ЭКСПЕРИМЕНТА И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Эксперименты по получению покрытий проводили на ионно-плазменной установке, снабженной источником плазмы с магнитным удержанием катодного пятна [5]. В качестве катодного материала использовали циркониевый сплав Э110. Диаметр катода — 60 мм.

Индукция магнитного поля, создаваемого стабилизирующей магнитной катушкой, составляла 15 мТ. Ток дугового разряда в источнике плазмы был равен 100 А. Источник плазмы подсоединяли к фланцу цилиндрической вакуумной камеры диаметром и длиной 500 мм. Покрытия получали на прямоугольных образцах из нержавеющей стали размером 10 ×10 × 1 мм, подвешенных на проволочках на оси камеры на расстоянии 250 мм от катода источника плазмы.

Для оценки особенностей осаждения покрытий на обратную сторону образцов использовали два образца, плотно прижатых друг к другу. Скорость конденсации в граммах на единицу поверхности в единицу времени оценивали по привесу материала, конденсируемого на образцах за время 60 мин.

Морфологию поверхности получаемых конденсатов изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа JSM 7001 *F*.

Оценка механических свойств конденсатов осуществлялась с использованием техники наноиндентирования, позволяющей измерять нанотвердость и модуль Юнга. Наноиндентирование проводилось с использованием прибора Nano Indenter G200, снабженного алмазной пирамидой Берковича.

Дифрактометрические исследования проводились на рентгеновском дифрактометре ДРОН-4,07 в медном Cu-*K*α излучении с применением никелевого селективно поглощающего фильтра. Отраженные лучи регистрировались сцинтилляционным детектором.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Скорость осаждения покрытий

Зависимости скорости конденсации нитрида циркония, осаждаемого на образцы из сплава Э110 в присутствии азота, представлены на рис. 1. Измерения проводили при потенциале образцов — 300 В.

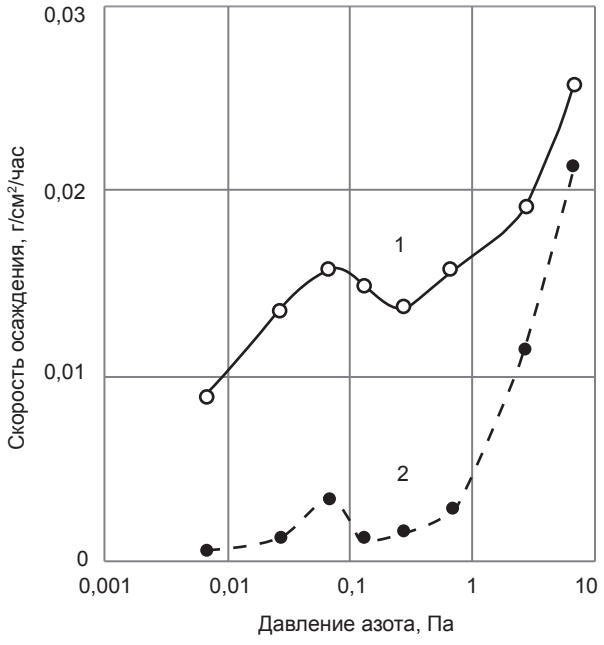


Рис. 1. Влияние давления азота на скорость осаждения покрытий на лицевую (1) и обратную (2) поверхности образцов при потенциале образцов — 300 В

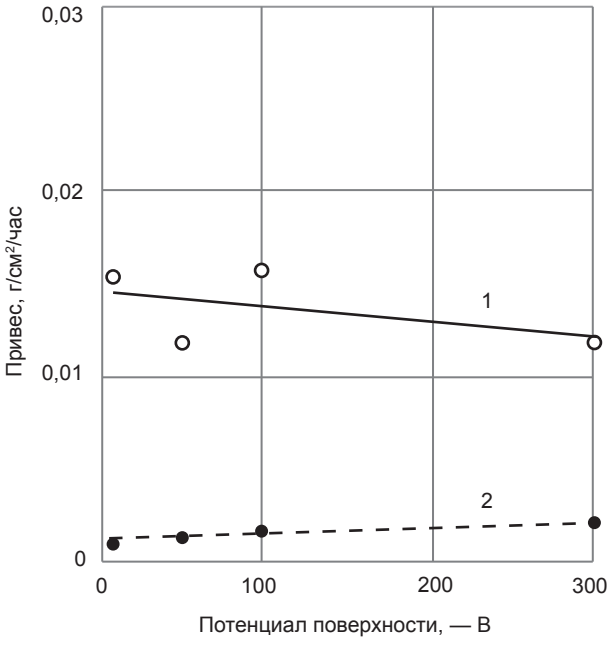
В области давлений ~0,01—0,2 Па для лицевой и обратной поверхности образца наблюдается монотонный рост скорости осаждения покрытий. Это может быть связано со следующими факторами. Первый — понижение кратности заряда ионов циркония при их перезарядке в газе, приводящее к уменьшению их энергии и, следовательно, распыляющей способности при ударе о поверхность конденсации.

Второй фактор — уменьшение скорости распыления конденсата при увеличении в нем содержания нитридной фазы [6]. Снижение скорости осаждения на лицевую и обратную поверхность образцов в области давлений ~0,05—0,2 Па связано с упругим рассеянием ионов и нейтральных атомов металла на частицах газа.

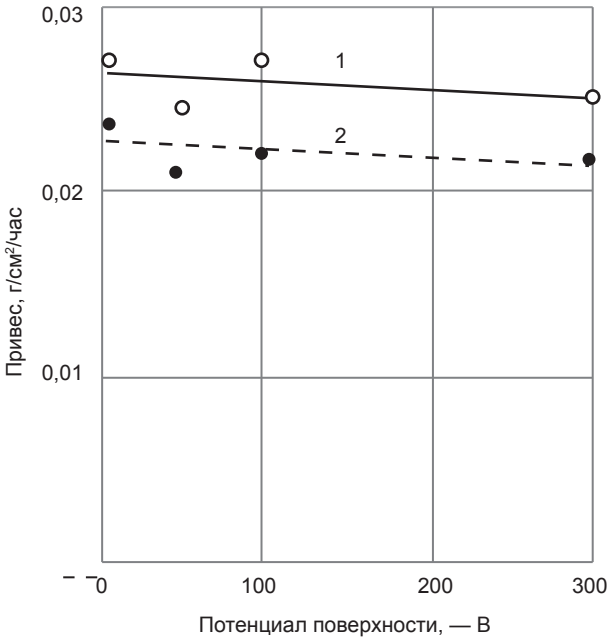
Повышение скорости осаждения на обе поверхности образцов обусловлено торможением электронов плазмы (см. выше). Повышение давления азота выше 6,65 Па приводило к значительному ухудшению стабильности горения дуги. В связи с этим эксперименты при более высоком давлении азота не проводились.

Ухудшение стабильности горения дуги связано с образованием на поверхности анода пленки нитрида циркония с повышенным содержания азота. По литературным данным [7] такие пленки обладают на 3 порядка более высоким удельным сопротивлением по сравнению с пленками стехиометрического состава.

Изменение потенциала образцов в пределах от плавающего (–6 В) до –300 В не оказывает существенного влияния на скорость осаждения покрытий (рис. 2).



а



б

Рис. 2. Влияние потенциала образцов на скорость осаждения покрытий на лицевую — 1 и обратную — 2 поверхность при давлении азота 0,665 (*а*) и 6,65Па (*б*)

Однако, влияние потенциала образцов на структуру и свойства покрытий (см. ниже) весьма существенно.

Морфология поверхности покрытий

Микрофотографии поверхности образцов, полученные с помощью растрового электронного микроскопа, представлены на рис. 3. Макродефекты покрытий на образцах, полученных при давлении 0,665 Па, можно идентифицировать как капли катодного материала [8].

Их количество уменьшается с ростом потенциала подложки. Данное обстоятельство связано с тем, что большая часть капель, как и любое тело, помещенное в плазму, приобретает отрицательный (плавающий) потенциал и отталкивается поверхностью образца, на которую подан отрицательный потенциал.

Однако, некоторые капли, двигаясь от катода к поверхности конденсации, могут нагреваться до температуры, при которой возникает термоэлектронная эмиссия [9, 10] и они приобретают положительный потенциал.

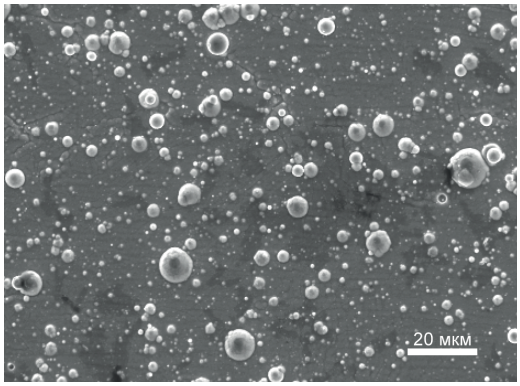
Это приводит к увеличению потока плазменных электронов на каплю и, как следствие, резкому росту ее температуры. При этом, [10] унос тепла за счет испарения атомов и излучения уже не компенсирует поток тепла из плазмы на каплю, и температура капли растет до температур порядка 5000—7000 К, пока поток тепла на каплю не уравновесится уносом тепла эмитированными с капли электронами.

Эффект нагрева капель можно ожидать для материалов, сочетающих относительно малую работу выхода электронов $e\varphi$ и высокую температуру плавления $T_{пл}$.

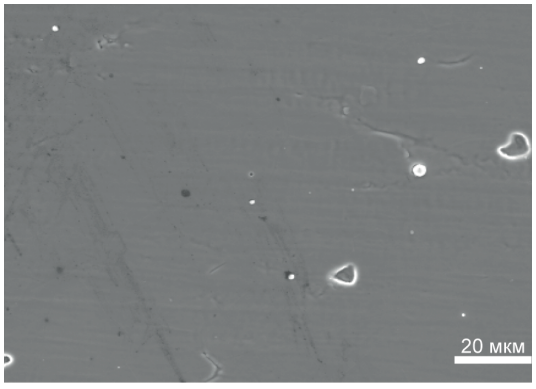
К таким материалам относится цирконий ($e\varphi$ = 3,9 эВ, $T_{пл}$ = 2125 К). Ускоряясь в слое объемного заряда на границе плазма — поверхность, положительно заряженные капли за счет термического и механического воздействия приводят к возникновению на лицевой поверхности образца с покрытием образований в виде кратеров, представленных на рис. 4.

При плавающем потенциале поверхности такие образования не наблюдаются.

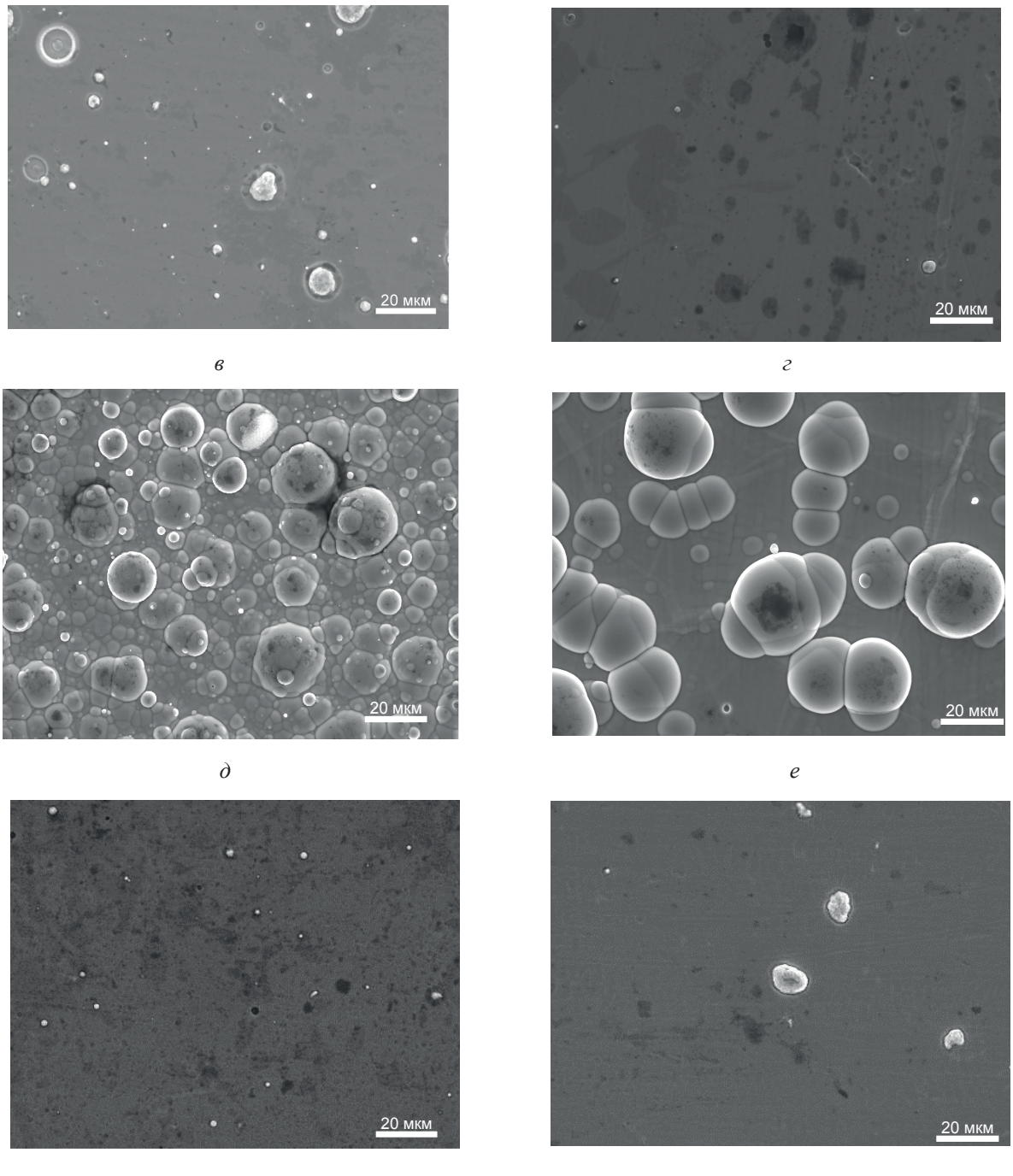
На лицевой и обратной поверхностях образцов с покрытиями, получаемыми при давлении азота 6,65 Па и плавающем потенциале, образуется глобулярная пленка, состоящая из более мелких глобул. Размер крупных глобул достигает нескольких десятков



а



б



в *г* *д* *е* *ж* *з*

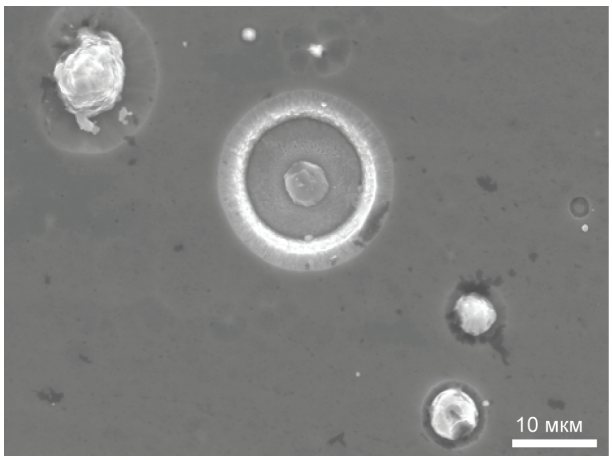
Рис. 3. Микрофотографии поверхности покрытий, полученных на лицевой (*а*, *в*, *д*, *ж*) и обратной (*б*, *г*, *е*, *з*) поверхностях образцов при давлении азота 0,66 Па (*а* — *г*) и 6,65 Па (*д* — *з*). Потенциал поверхности: — 6 В (плавающий) *а*, *б*, *д*, *е*; — 300 В *в*, *г*, *ж*, *з*. Увеличение ×1000

микрон (рис. 3 *д*, *е*). При подаче на поверхность образца отрицательного потенциала количество и размер глобул резко уменьшается (рис. 3 *ж*, *з*). Фиксируемые глобулы приобретают некоторую огранку (рис. 5). Глобулярные пленки подобного типа образуются на внутренних конструкционных элементах термоядерных установок при осаждении на них продуктов эрозии компонентов установки, контактирующих с плазмой [11].

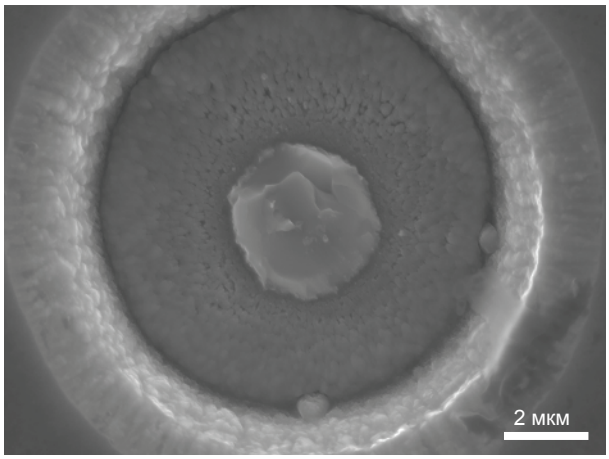
Здесь же рассматриваются два подхода к объяснению образования таких структур.

В первом подходе рост структуры рассматривается как результат непосредственного осаждения и прилипания частиц к поверхности.

Во втором подходе считается, развитие структуры является следствием роста дендритов в результате диффузионной подвижности частиц на поверхности. Для выяснения



а



б

Рис. 4. Фрагменты поверхности покрытий, полученных на лицевой поверхности образца при давлении азота 0,66 Па. Потенциал поверхности — 300 В. Увеличение ×3000 — *а* ×10000 — *б*

механизма роста глобулярной пленки в наших условиях необходимы дополнительные экспериментальные и теоретические исследования.

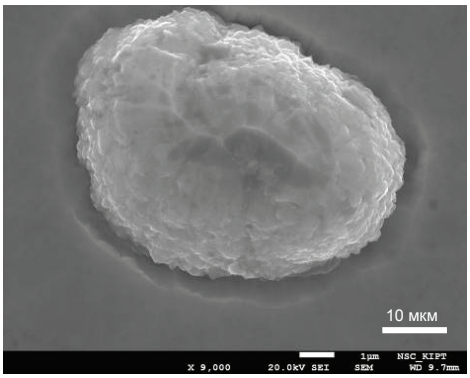
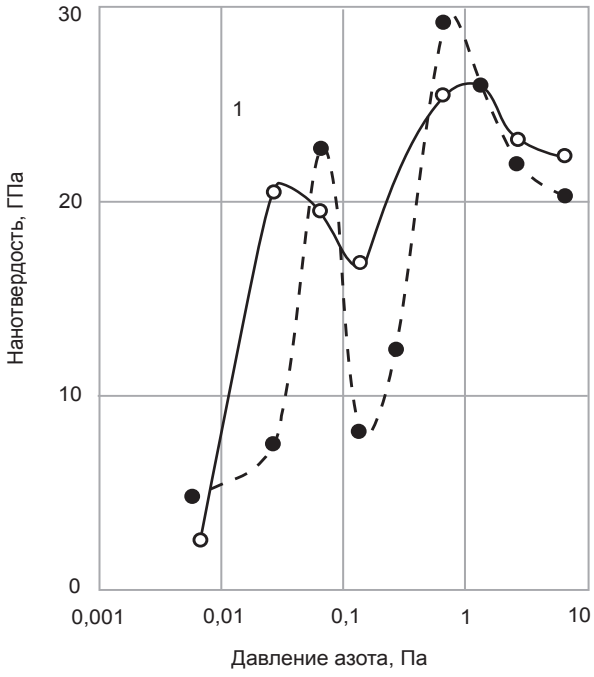


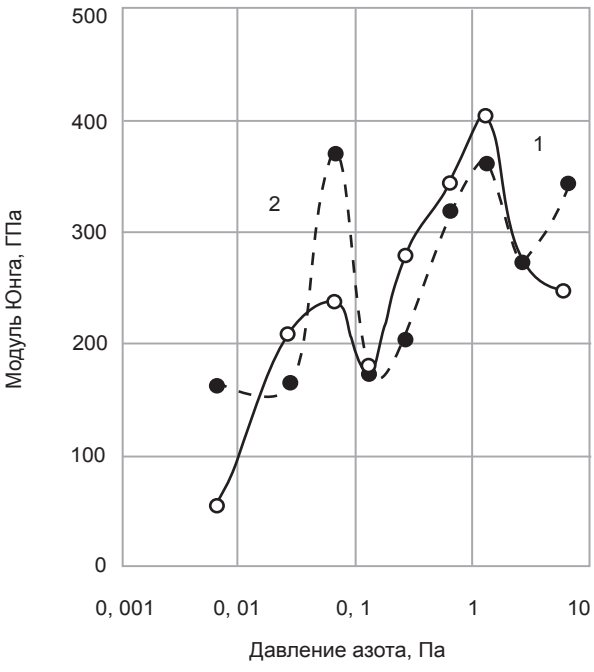
Рис. 5. Фрагмент поверхности покрытия, полученного на обратной поверхности образца при давлении азота 6,65 Па. Потенциал поверхности — 300 В. Увеличение ×9000

Механические свойства

На рис. 6 приведены зависимости нанотвердости и модуля Юнга от давления азота. При наноиндентировании твердость и модуль упругости измеряли, используя метод непрерывного измерения жесткости (CSM). В качестве эталонного образца для начальной калибровки использовался плавленый кварц.



а



б

Рис. 6. Зависимости нанотвердости (*а*) и модуля Юнга (*б*) от давления азота для лицевой 1, и обратной 2 поверхности. Потенциал поверхности — 300 В

В настоящей работе типичный эксперимент по индентированию состоит из семи последовательных этапов: приближение к поверхности; определение контактной точки; нагружение до пиковой нагрузки; выдержка пирамиды при пиковой нагрузке в течение 10 с; разгрузка до 90 % от пиковой нагрузки; выдержка пирамиды в течение 100 с при нагрузке 10 % от пиковой для устранения теплового дрейфа; и, наконец, полное снятие нагрузки. Из диаграмм нагружения с использованием методики Оливера—Фарра [12] определяли твердость и модуль Юнга. Наноиндентирование выполнялось для лицевой и обратной поверхности образцов с покрытием ZrN.

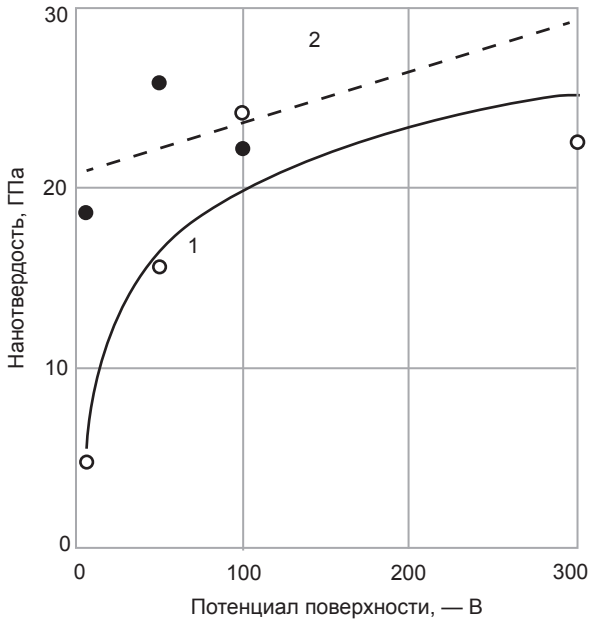
Характер зависимости нанотвердости от давления азота для циркония аналогичен зависимости микротвердости от давления азота для титана [13]. Авторы работы [13] объясняют наблюдаемый характер зависимости изменениями фазового состава конденсатов. Максимумы микротвердости соответствует конденсатам, обладающим максимальной гетерофазностью состава.

Можно предположить, что и для циркония, получаемого в близких условиях, характер зависимости нанотвердости и модуля Юнга от давления также связан с изменением фазового состава конденсатов.

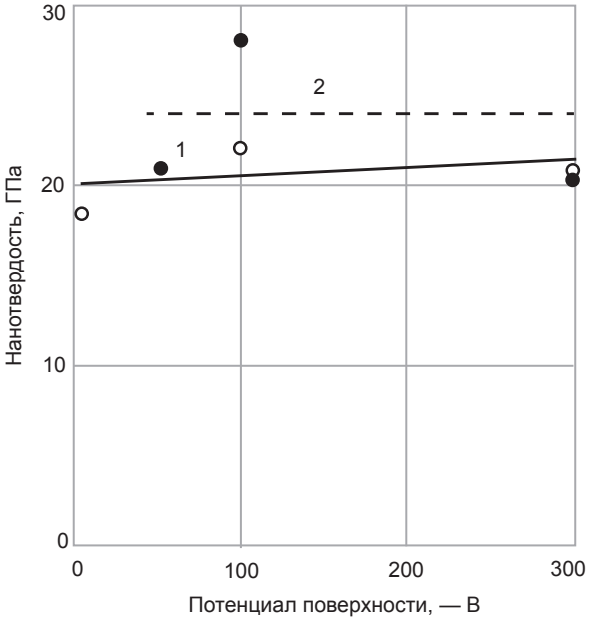
Отличая в характере зависимостей нанотвердости от напряжения смещения, полученные при различном давлении газа связаны с изменением состояния азота, который поступает в зону реакции (на подложку) [13]. Так при давлении 0,665 Па на подкладку поступает молекулярный азот, а при 6,65 Па атомарный или частично диссоциированный азот. В первом случае для протекания реакции синтеза нужно подведение энергии, необходимой для атомизации, поскольку энергии ионов в плазме оказывается недостаточно.

Подведение дополнительной энергии осуществляется за счет подачи отрицательного напряжения смещения на подложку.

При большем давлении дополнительная энергия для атомизации азота не нужна и зависимость нанотвердости от напряжения смещения отсутствует. Однако, изменение напряжения при таком давлении оказывает существенное влияние на структуру и другие физические свойства конденсатов.



а



б

Рис. 7. Зависимости нанотвердости от потенциала подложки для лицевой — 1 и обратной — 2 поверхности при давлении азота 0,665 (*а*) и 6,65 Па (*б*)

Дифрактометрические исследования

Для дифрактометрических исследований были взяты следующие образцы с покрытиями, полученные на лицевой (образцы № 4 и 8) обратной (образцы № 4*а* и 8*а*) поверхностей при давлении 6,65 Па и при потенциалах поверхности — 6 В (плавающий потенциал) — № 8 и 8*а* и — 300 В — № 4 и 4*а*.

Для определения характеристик дифракционных максимумов (угловое положение 2θ, интенсивность I, интегральная полуширина B) проводилась стандартная обработка дифрактограмм: 1) удаление фона; 2) сглаживание; 3) выделение $K_{\alpha 1}$ — дублета; 4) аппроксимация дифракционного пика функцией псевдо-Фойгта.

Анализ субструктурных характеристик (размер областей когерентного рассеяния ОКР и уровня микродеформаций) проводился по интегральной ширине дифракционных линий (метод Вильямсона-Холла).

Исследование макронапряжений в образцах проводилось $\sin^2\psi$-методом. В основе метода лежит тот факт, что зональные напряжения однородно смещают положение дифракционного пика, следовательно, так же меняются и межплоскостные расстояния d.

Анализ макронапряжений проводился по линии (511), критерием выбора служило то, что пик находится в прецизионной области углов ($2\theta \approx 122°$) и имеет достаточную интенсивность и острую форму профиля для точного определения межплоскостного расстояния d.

Погрешность определения параметра решетки при этом составляет $\Delta d = 2 \cdot 10^{-4}$Å. Значения текстурных коэффициентов для плоскостей (hkl) рассчитывались по формуле:

$$T_c = \frac{I(hkl)/I_0(hkl)}{\frac{1}{n}\sum_1^n I(hkl)/I_0(hkl)},$$

где $I(hkl)$ — интенсивность от плоскостей (hkl) для текстурированного образца; $I_0(hkl)$ — интенсивность от плоскостей (hkl) для порошкового образца (расчетные значения); n — измеренное количество рефлексов на дифрактограмме.

Значения текстурных коэффициентов T_c для плоскостей пропорциональны количеству зерен, которые ориентированы соответствующей кристаллографической плоскостью параллельно поверхности образца.

Дифрактограммы образцов представлены на рис. 8, значения текстурных коэффициентов T_c сведены в табл. 1. Во всех образцах присутствует кубический нитрид циркония ZrN (база данных ICDD PDF-2 № 35-0753, пр. группа 225, литературное значение параметра решетки равно a = 4,57756 Å).

На дифрактограммах образцов, полученных при плавающем потенциале, присутствует небольшое гало в области углов $2\theta = 26º—36º$. Это свидетельствует о наличии в них рентгеноаморфной фазы.

Параметр решетки ZrN в образце, полученном при потенциале — 300 В, (№ 4 лицевая поверхность) равен $a = 4{,}593 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ Å, что существенно больше литературного значения a = 4,57756 Å.

Распределение интенсивностей отличается от порошкового, интенсивность линии (311) значительно выше (см. табл. 1), что свидетельствует о преимущественной ориентации кристаллов плоскостью (311) параллельно поверхности образца.

Уровень макронапряжений составляет $\sigma_\varphi = -4{,}5$ ГПа, то есть в поверхностном слое образца действуют значительные сжимающие напряжения. О больших сжимающих напряжениях в покрытиях ZrN сообщалось ранее в работах [14, 15]. Субструктурные характеристики этого образца были следующими: размер ОКР (средневзвешенный по объему) составил L = 73,0 нм при уровне микродеформаций $\varepsilon = 2{,}56 \cdot 10^{-3}$ (искажения решетки составляют ≈0,25 %).

Аналогичная ситуация наблюдается и для образца № 4*a* (обратная поверхность) потенциал — 300 В). Параметр решетки ZrN равен $a = 4{,}595 \pm 1 \cdot 10^{-3}$ Å. Как и образце № 4, кристаллиты преимущественно ориентированы плоскостью (311) параллельно поверхности.

В поверхностном слое образца реализуются значительные сжимающие напряжения $\sigma_\varphi = -5$ ГПа, что превышает значения для образца № 4. Размер ОКР (средневзвешенный по объему) несколько больше, чем в образце № 4, и составляет L = 84,6 нм при уровне микродеформаций $\varepsilon = 3{,}01 \cdot 10^{-3}$.

Для образцов, полученных при плавающем потенциале (№ 8 и № 8*a*) распределение интенсивностей в большей мере соответствует порошковому состоянию, хотя интенсивность линии (200) немного завышена. Это свидетельствует о слаботекстурированном состоянии в данных образцах, с

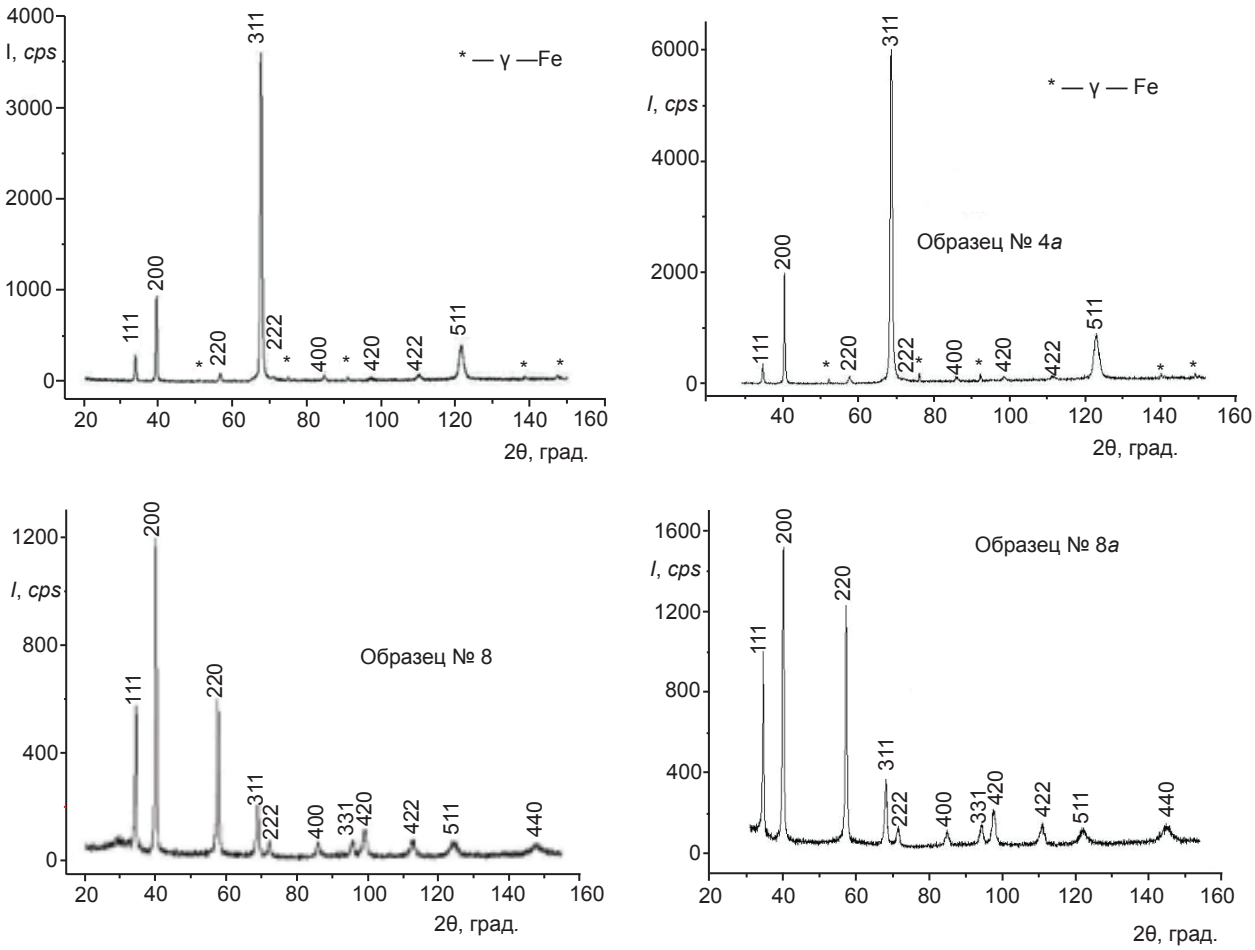


Рис. 8. Дифрактограммы образцов с покрытиями ZrN, полученными на лицевой (образцы № 4 и 8) и обратной (4*a* и 8*a*) поверхностях. Давление азота 6,65 Па. Потенциал поверхности: — 300 В — образцы № 4 и 4*a*; — 6 В (плавающий) — образцы № 8 и 8 *a*

преимущественной ориентацией зерен плоскостью (200) параллельно поверхности. Параметры решетки значительно меньше, чем у двух предыдущих образцов, и составляют: $a = 4{,}5490 \pm 6 \cdot 10^{-4}$ Å и $a = 4{,}5477 \pm 6 \cdot 10^{-4}$ Å, соответственно для образца № 8 и № 8*a*. Напряжения в данных образцах являются растягивающими.

Так в образце №8 уровень растягивающих напряжений в поверхностном слое составляет $\sigma_\varphi = 0{,}43$ ГПа, а для образца № 8*a* немного больше — $\sigma_\varphi = 0{,}58$ ГПа.

По-видимому, наблюдаемое уменьшение параметра решетки в этих образцах обусловлено изменением знака и величины напряжений.

Субструктурные характеристики рассматриваемых образцов имеют практически одинаковые значения. Так, в образце № 8 размер ОКР (средневзвешенный по объему) составил $L = 74{,}1$ нм при уровне микродеформаций $\varepsilon = 4{,}45 \cdot 10^{-3}$ (искажения решетки ≈0,45 %). В образце № 8*a* размер ОКР (средневзвешенный по объему) равен $L = 73{,}4$ нм

Таблица 1

Текстурные коэффициенты T_c отражений {*hkl*} для исследуемых образцов

№ \ {*hkl*}	111	200	220	311	331	420	422	511
4	0,13	0,54	0,07	5,39	–	0,07	0,17	1,62
4a	0,10	0,71	0,06	5,39	–	0,10	0,11	2,12
8	0,91	2,19	1,88	0,85	0,63	0,82	0,60	0,63
8a	1,24	2,19	3,10	1,12	0,89	1,17	0,72	0,75

при уровне микродеформаций $\varepsilon = 4{,}51 \cdot 10^{-3}$ (искажения решетки ≈0,45 %).

ВЫВОДЫ

1. В области давлений 0,2—6,65 Па наблюдается существенное повышение скорости осаждения покрытий на основе нитрида циркония, обусловленное торможением электронного компонента плазмы при столкновениях с молекулами азота.
2. Изменение напряжения смещения не оказывает существенного влияния на скорость осаждения конденсатов, однако, влияет на их структурные особенности и механические свойства.
3. Покрытия нитрида циркония обладают высокими значениями нанотвердости (до 30 ГПа) и модуля Юнга (до 400 ГПа).
4. Повышение отрицательного напряжения смещения ведет к уменьшению содержания капельной фазы эрозии катода в конденсатах. При давлении 0,66 Па на лицевой поверхности образцов присутствуют образования (кратеры), связанные, по-видимому, с воздействием положительно заряженных капель на поверхность получаемого покрытия. При давлении 6,65 Па на лицевой и обратной поверхности образцов образуются глобулярные пленки [11]. Количество, форма и размер глобул зависят от потенциала подложки.
5. Дифрактометрические исследования образцов показали, что покрытия состоят в основном из кубического нитрида циркония ZrN. Однако, в образцах, получаемых при плавающем потенциале, на дифрактограммах присутствует слабое гало, что говорит о наличии в них некоторого количества рентгеноаморфной фазы. Покрытия, получаемые на лицевых и обратных поверхностях, имеют близкие структурные характеристики. Размер ОКР в образцах имеет практически одинаковые значения (≈73—74 нм), за исключением покрытия, полученного на обратной поверхности при потенциале — 300 В, для которого размер ОКР составил L = 84,6 нм. При этом уровень микродеформаций при плавающем потенциале составляет $\varepsilon \approx 4{,}5 \cdot 10^{-3}$, что несколько выше, чем при потенциале — 300 В для лицевой и обратной поверхности ($\varepsilon = 2{,}56 \cdot 10^{-3}$ и $\varepsilon = 3{,}01 \cdot 10^{-3}$, соответственно).
6. В образцах, полученных при потенциале — 300 В, действуют значительные сжимающие напряжения (σ_φ = –4,5 ГПа и σ_φ = –5 ГПа для лицевой и обратной поверхности, соответственно). В образцах, полученных при плавающем потенциале, наоборот, действуют растягивающие напряжения (σ_φ = 0,43 ГПа и σ_φ = 0,58 ГПа для лицевой и обратной поверхности, соответственно).
7. Обнаружены существенные различия в текстуре исследуемых образцов, полученных при различном потенциале. Так, при потенциале — 300 В присутствует сильная текстура, характеризующаяся преимущественной ориентацией зерен плоскостью (311) параллельно поверхности. При плавающем потенциале наблюдается слаботекстурированное состояние с преимущественной ориентацией зерен плоскостью (200) параллельно поверхности.
8. Из сравнения экспериментальных результатов с литературными данными [15, 16] для образцов, полученных различными методами, можно сделать вывод, что увеличения давления азота приводит к формированию покрытия с повышенным содержанием азота. При этом в покрытии реализуется двухфазное состояние — наряду с кубическим нитридом циркония стехиометрического (или даже сверхстехиометрического состава) в покрытии присутствует рентгеноаморфный нитрид, которому приписывают состав Zr_3N_4 [7]. Изменения фазового состава покрытий приводит к изменению их оптических характеристик (цвета), электропроводности и уровня макронапряжений в них.

ЛИТЕРАТУРА

1. Аксенов И. И., Андреев А. А., Романов А. А., Падалка В. Г., Толок В. Т., Хороших В. М. и др., Покрытия, полученные конденсацией плазменных потоков в вакууме (способ конденсации с ионной бомбардировкой) // УФЖ. — 1979. — Т. 24, № 4. — С. 515—525.

2. Хороших В. М., Леонов С. А, Белоус В. А. Влияние геометрии подложки на процесс конденсации ионно-плазменных покрытий // Вопросы атомной науки и техники. Серия: Вакуум, чистые материалы, сверхпроводники (17). — 2008. — № 1, С. 72—76.
3. Хороших В. М., Леонов С. А. О характере влияния различных газов на процесс конденсации покрытий из плазмы вакуумной дуги // Физическая инженерия поверхности. — 2009. — Т. 7, № 3. — С. 268—272.
4. Хороших В. М. Плазма вакуумной дуги в присутствие газа в разрядном промежутке // Физическая инженерия поверхности. — 2005. — Т. 3, № 1—2. — С. 82—96.
5. Саблев Л. П., Долотов Ю. И., Ступак Р. И., Осипов В. А. Электродуговой испаритель металлов с магнитным удержанием катодного пятна // ПТЭ. — 1976. — № 4. — С. 247—298.
6. Хороших В. М. Эрозия катода и расход массы катодного материала в стационарной дуге низкого давления // Физическая инженерия поверхности. — 2004. — Т. 2, № 4. — С. 184—199.
7. Norouzia Shahab, Mojtahedzadeh Larijani Majid, Reza Afzalzaden D. Effect of nitrogen flow ratio on structure and properties of zirconium nitride films on Si (100) prepared by ion beam sputtering. Bull. Mater. Sci. — 2012. — Vol. 35, No. 5. — P. 885—887.
8. Хороших В. М. Капельная фаза эрозии катода стационарной вакуумной дуги // Физическая инженерия поверхности. — 2004. — Т. 2, № 4. — С. 200—213.
9. Cheng Zhongyuan, Wang Min, Zou Jiyan. Thermal analysis of macroparticles during vacuum arc deposition of TiN. Surface & Coating Technology . — 1997. — Vol. 92. — P. 50—55.
10. Козырев А. В., Шишков А. Н. Два режима теплообмена металлической макрочастицы в неравновесной плазме // Письма в ЖТФ. — 2002. — Т. 28, № 12. — С. 33—39.
11. Крауз В. И., Мартыненко Ю. В., Свечников Н. Ю., Смирнов В. П., Станкевич В. Г., Химченко Л. Н. Наноструктуры в установках управляемого термоядерного синтеза // УФН. — 2010. — Т. 180, № 10. — С. 1055—1080.
12. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res., 1992, 7(6). — P. 1564—1583.
13. Аксенов И. И., Антуфьев Ю. П., Брень В. Г., Хороших В. М. Влияние давления газа в реакционном объеме на процесс синтеза нитридов при конденсации плазмы металлов // Химия высоких энергий. — 1986. — Т. 20, № 1. — С. 82—86.
14. Koutsokeras L. E. and Abadias G. Intrinsic stress in ZrN thin films: Evaluation of grain boundary contribution from in situ wafer curvature and ex situ x-ray diffraction techniques // J. Appl. Phys. — 2012. — Vol. 111. — P. 093509.
15. Chiou S. Y. and Bing Hwang Bing H. Residual stress and strains of highly textured ZrN films examined by x-ray diffraction methods // J. Phys. D.: Appl. Phys. — 1998. — Vol. 31. — P. 349—354.
16. Beniaa H. M., Guemmaza M., Schmerberb G., Mosserb A., Parlebas J. C. Optical properties of non-stoichiometric sputtered zirconium nitride films. // Applied Science. — 2003. — Vol. 211. — P. 146—155.

LITERATURA

1. Aksenov I. I., Andreev A. A., Romanov A. A., Padalka V. G., Tolok V. T., Horoshih V. M. i dr., Pokrytiya, poluchennye kondensaciej plazmennyh potokov v vakuume (sposob kondensacii s ionnoj bombardirovkoj) // UFZh. — 1979. — Vol. 24, No. 4. — P. 515—525.
2. Horoshih V. M., Leonov S. A, Belous V. A. Vliyanie geometrii podlozhki na process kondensacii ionno-plazmennyh pokrytij // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. Seriya: Vakuum, chistye materialy, sverhprovodniki (17). — 2008. — No. 1. — P. 72—76.
3. Horoshih V. M., Leonov S. A. O haraktere vliyaniya razlichnyh gazov na process kondensacii pokrytij iz plazmy vakuumnoj dugi // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2009, Vol. 7, No. 3. — P. 268—272.
4. Horoshih V. M. Plazma vakuumnoj dugi v prisutstvie gaza v razryadnom promezhutke // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2005. — Vol. 3, No. 1—2. — P. 82—96.
5. Sablev L. P., Dolotov Yu. I., Stupak R. I., Osipov V. A. Elektrodugovoj isparitel' metallov s magnitnym uderzhaniem katodnogo pyatna // PTE. — 1976. — No. 4. — P. 247—298.
6. Horoshih V. M. Eroziya katoda i rashod massy katodnogo materiala v stacionarnoj duge nizkogo davleniya // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2004. — Vol. 2, No. 4. — P. 184—199.
7. Norouzia Shahab, Mojtahedzadeh Larijani Majid, Reza Afzalzaden D. Effect of nitrogen flow ratio on structure and properties of zirconium nitride films on Si (100) prepared by ion beam

sputtering. Bull. Mater. Sci. — 2012. — Vol. 35, No. 5. — P. 885—887.
8. Horoshih V. M. Kapel'naya faza erozii katoda stacionarnoj vakuumnoj dugi // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2004. — Vol. 2, No. 4. — P. 200—213.
9. Cheng Zhongyuan, Wang Min, Zou Jiyan. Thermal analysis of macroparticles during vacuum arc deposition of TiN. Surface & Coating Technology. — 1997. — Vol. 92. — P. 50—55.
10. Kozyrev A. V., Shishkov A. N. Dva rezhima teploobmena metallicheskoj makrochasticy v neravnovesnoj plazme // Pis'ma v ZhTF. — 2002. —Vol. 28, No. 12. — P. 33—39.
11. Krauz V. I., Martynenko Yu. V., Svechnikov N. Yu., Smirnov V. P., Stankevich V. G., Himchenko L. N. Nanostruktury v ustanovkah upravlyaemogo termoyadernogo sinteza // UFN. — 2010. — Vol. 180, No. 10. — P. 1055—1080.
12. Oliver W. C., Pharr G. M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments // J. Mater. Res., 1992, 7(6). — P. 1564—1583.
13. Aksenov I. I., Antuf'ev Yu. P., Bren' V. G., Horoshih V. M. Vliyanie davleniya gaza v reakcionnom obeme na process sinteza nitridov pri kondensacii plazmy metallov // Himiya vysokih energij. — 1986. — Vol. 20, No. 1. — P. 82—86.
14. Koutsokeras L. E. and Abadias G. Intrinsic stress in ZrN thin films: Evaluation of grain boundary contribution from in situ wafer curvature and ex situ x-ray diffraction techniques // J. Appl. Phys. — 2012. — Vol. 111. — P. 093509 .
15. Chiou S. Y. and Bing Hwang Bing H. Residual stress and strains of highly textured ZrN films examined by x-ray diffraction methods // J. Phys. D.: Appl. Phys. — 1998. — Vol. 31. — P. 349—354.
16. Beniaa H. M., Guemmaza M., Schmerberb G., Mosserb A., Parlebas J. C. Optical properties of non-stoichiometric sputtered zirconium nitride films. Applied Science. — 2003. — Vol. 211. — P. 146—155.

УДК 539.2

МИГРАЦИЯ ПРИМЕСЕЙ В ДВУМЕРНОЙ ГЕКСАГОНАЛЬНОЙ СТРУКТУРЕ ПРИ НАЛИЧИИ ПРОТЯЖЕННЫХ НЕОДНОРОДНОСТЕЙ

А. С. Долгов, Ю. Л. Жабчик,
Национальный Аэрокосмический Университет им. Н. Е. Жуковского «ХАИ», Харьков, Украина
Поступила в редакцию 3. 02. 2014

Рассматриваются закономерности миграции примесных атомов в двумерной структуре с гексагональной симметрией. В условиях наличия протяженных искажений для варианта Hollow-позиционирования субъектов миграции записываются уравнения кинетики перескоков мигрирующих атомов и изучаются свойства решений этих уравнений. Находится изменение главных моментов функций распределения частиц в процессе эволюции первоначального распределения. Показывается, что линейная неоднородность параметров структуры, обусловленная неоднородным нагревом, сохраняет форму зависимости среднего квадрата смещений от времени, характерную для чисто диффузионного процесса. Однако, искажение деформационной природы может существенно модифицировать названную зависимость, приближая рассматриваемый процесс к свойствам аномальной диффузии. Оба вида воздействия могут рассматриваться как средство перестроек распределений примесных атомов и, следовательно, соответствующего изменения характеристик объекта.
Ключевые слова: графен, примеси, миграция, производящая функция, неоднородность.

МІГРАЦІЯ ДОМІШОК В ДВОВИМІРНІЙ ГЕКСАГОНАЛЬНІЙ СТРУКТУРІ ПРИ НАЯВНОСТІ ПРОТЯЖНИХ НЕОДНОРІДНОСТЕЙ

А. С. Долгов, Ю. Л. Жабчик

Розглядаються закономірності міграції домішкових атомів в двовимірній структурі з гексагональною симетрією. В умовах наявності протяжних неоднородностей для варіанту Hollow-позиціонування суб'єктів міграції записуються рівняння кінетики перескоків мігруючих атомів і вивчаються властивості рішень цих рівнянь. Знаходиться зміна головних моментів функцій розподілення часток в процесі еволюції первісного розподілення. Показується, що лінійна неоднорідність параметрів структури, обумовлена неоднорідним нагрівом, зберігає форму залежності середнього квадрата зміщень від часу, характерну для чисто дифузійного процесу. Однак, неоднорідність деформаційної природи може істотно модифікувати названу залежність, наближаючи процес, що розглядається, до властивостей аномальної дифузії. Обидва види впливу можуть розглядатися як засіб перебудов розподілень домішкових атомів і, отже, відповідної зміни характеристик об'єкта.
Ключові слова: графен, домішки, міграція, генеруючи функція, неоднорідність.

IMPURITIES MIGRATION IN TWO-DIMENSIONAL HEXAGONAL STRUCTURE WITH EXTENSIVE DISTORTIONS

A. S. Dolgov, Yu. L. Zhabchyk

Regularities of impurity atoms migration in two-dimensional structure with hexagonal symmetry are considered. On conditions that extensive distortions exist the kinetics equations of migrating atoms' jumps for version of migration subjects' Hollow-positioning are written and characteristics of these equations solutions are studied. The change of the main moments of functions for particles distribution in the course of evolution of initial distribution is found. There is shown that linear irregularity of structure parameters, which is caused by non-uniform heating, saves a form of dependence of shifts mean square on time, which is characteristic for diffusive process. However, distortion of the deformation nature can significantly modify the called dependence by means of considered process

© Долгов А. С., Жабчик Ю. Л., 2014

approaching to properties of abnormal diffusion. Both types of influence can be considered as means of restructuring of impurity atoms' distributions and therefore as corresponding change of object characteristics.

Keywords: graphene, impurities, migration, generating function, distortion.

ВВЕДЕНИЕ

Миграция атомов в твердом теле и по его поверхности — важная составляющая большого числа явлений более общего вида, существенно влияющая на наблюдаемые свойства как всего образца, так и его поверхности [1, 2].

Ясно, что механизм миграции обусловлен особенностями кристаллической структуры образца. В то же время, ряд исследований переноса атомов по поверхности, ориентированных на отыскание макрохарактеристик процессов, оставляет вне обсуждения микроскопические особенности картины миграции, полагая достаточным использование некоторых осредненных характеристик явлений.

Во многих случаях такой подход обеспечивает потребности трактовок важных особенностей процессов. С другой стороны, игнорирование или искажение микроскопической структуры миграционных процессов оставляет ощущение незавершенности анализа, чреватого утратой существенных сторон процессов.

Одним из ярких, хотя и косвенных свидетельств, в пользу высказанного элементарного соображения является открытие графена [3, 4], что стимулировало появление большого числа работ по изучению как самого графена, так и родственных объектов (например, [5]) и, в качестве побочного эффекта, сформировало обостренный интерес к двумерным гексагональным структурам.

К таковым относится не только графен как таковой, но и поверхности трехмерных гексагональных кристаллов, «правильно» ориентированных относительно кристаллографических плоскостей, и моноатомные поверхностные покрытия некоторых видов (свойства графитовых пленок на поверхностях других материалов изучались задолго до обнаружения графена ([6] и др.)).

Серьезного внимания, в частности, требует вопрос о существовании и особенностях примесей на поверхности. Об актуальности такой проблемы свидетельствует, например, экспериментально зафиксированное значительное изменение наблюдаемых характеристик графена при весьма умеренном уровне примесного загрязнения [7—9].

Появилось немалое число теоретических работ, где изучается эффект адсорбции примесей на графене (например, [10, 11]), а также новое значение приобрели некоторые более ранние разработки, относящиеся либо применимые к углеродным наноструктурам [12, 13].

Не вызывает сомнения, что роль наличия примесей в тех или иных проявлениях связана не только с общим количеством дефектов, но и с их пространственным распределением, как в макроскопических масштабах, так и на уровне микрокорреляций.

Тем самым возникает потребность анализа закономерностей перераспределения атомов примеси по поверхности структуры. Эффект миграции предопределяется равноправием возможных позиций примесных атомов, что в объектах с совершенной структурой приобретает особое значение.

Как установлено [14—15], строгий учет геометрии размещения дефектов относительно гексагональной сетки определяет ряд особенностей общей картины миграции не только на микроскопическом, но и на макроскопическом уровне и задает несколько вариантов диффузионного процесса, связанных с характером позиционирования атомов примеси относительно узлов матрицы.

В настоящей работе на основе схемы микроперескоков рассматривается миграция в структуре с протяженными искажениями, которые могут быть созданы макроскопическими воздействиями различной природы.

Проводимые построения могут быть отнесены к разным гексагональным объектам. При этом, разумеется, обсуждаемые поверхностные эффекты приобретают наибольшее значение для наноструктур малых размеров.

Графен, в этом смысле, — эталонная структура. В постановочном плане работа сближается с направлением исследований авторов недавних работ [16, 17].

СХЕМА АНАЛИЗА

К изучению принят вариант миграции примесных атомов, когда номинальные позиции примесных атомов связываются с центрами гексагонов структуры.

Разумеется, это не единственный способ размещения, согласующийся с особенностями гексагональной симметрии, но, по-видимому, наиболее простой, причем общее число разрешенных позиций здесь минимально.

Миграцию по набору таких позиций можно квалифицировать как «ячеечную» (также употребляется термин Hollow-позиция).

Целью расчетов является предсказание эволюций распределения атомов в данной структуре.

Ограничиваемся случаем невысокой плотности примесной компоненты, что позволяет исключить из обсуждения взаимодействие между субъектами миграции.

Положение каждой позиции задается двумя целыми числами m, n, причем направление «m» нормально сторонам шестиугольников, а направление «n» к нему ортогонально.

Перескоки в соседнюю позицию (другое не обсуждается) соответствуют либо изменению на единицу каждого из двух индексов, либо сдвигу одного «m» на две единицы.

Макроскопические неоднородности связаны с протяженными и достаточно медленными изменениями вероятностей перескоков в пространстве.

Эти пространственные зависимости считаются линейными, что охватывает хотя бы приблизительно потребности анализа широкого круга реальных ситуаций, причем в рамках предположения о линейном изменении возможны неидентичные варианты уравнений и поведения миграционной компоненты, рассмотренные ниже особо.

Уравнения миграции содержат величины φ_{mn} — вероятности заполнения соответствующих позиций. Используемая ниже техника построений содержит операции с функциями вида (производящие функции).

$$G(s_1, s_2, t) \equiv \sum_{m,n} \varphi_{mn} e^{i(ms_1 + ns_2)}. \qquad (1)$$

Отыскание явного вида таких функций позволяет достаточно простыми операциями возвратиться к точечным вероятностям φ и, что не менее важно, дает возможность непосредственно определить макроскопические характеристики перераспределения частиц (моменты функции распределения) по правилам

$$\overline{m} = -i \frac{\partial G}{\partial s_1}(0,0,t), \qquad (2)$$

$$\overline{n} = -i \frac{\partial G}{\partial s_2}(0,0,t), \qquad (3)$$

$$\overline{m^2} = -i \frac{\partial^2 G}{\partial s_1^2}(0,0,t) \qquad (4)$$

и т. д. Ввиду того, что согласно (2—4) определение средних характеристик предполагает процедуры в близкой окрестности значений $s_1 = 0$, $s_2 = 0$, использование асимптотических форм G достаточно для точного определения указанных величин.

Техника анализа близка к той, что применялась [14—15] для изучения миграции в неискаженной структуре.

НЕОДНОРОДНОСТЬ ТЕМПЕРАТУРЫ

Если в рассматриваемой области температура изменяется только в направлении «m», то вероятность перескока в расчете на единицу времени аппроксимируется выражением

$$\omega(m,n) = \omega_0 + \alpha m, \quad \alpha \ll \omega_0. \qquad (5)$$

Форма (5) вводит медленное пространственное изменение индивидуальной подвижности без изменения свойств матрицы. Уравнения кинетики миграции при этом таковы

$$\begin{aligned} \frac{d\varphi_{mn}}{dt} = {} & (\omega_0 + \alpha(m-2))\varphi_{m-2,n} + \\ & + (\omega_0 + \alpha(m+2))\varphi_{m+2,n} + \\ & + (\omega_0 + \alpha(m-1))(\varphi_{m-1,n-1} + \varphi_{m-1,n+1}) + \\ & + (\omega_0 + \alpha(m+1))(\varphi_{m+1,n-1} + \varphi_{m+1,n+1}) - \\ & - 6(\omega_0 + \alpha m)\varphi_{mn}. \end{aligned} \qquad (6)$$

Умножая каждое из равенств (6) на $expi(ms_1 + ns_2)$ и суммируя, получаем уравнение для функции G (1)

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \omega_0 f - iaf \frac{\partial G}{\partial s_1}, \qquad (7)$$

причем

$$f\left(s_1, s_2\right) = 4\cos^2 s_1 + 4\cos s_1 \cos s_2 - 8\,. \qquad (8)$$

Уравнению (7) удовлетворяет выражение

$$G = e^{-i\frac{\omega_0}{\alpha}s_1} R\left(u + i\alpha t\right), \qquad (9)$$

где R — символ произвольной дифференцируемой функции

$$u \equiv -\int^{s_1} \frac{ds_1}{f\left(s_1, s_2\right)}\,. \qquad (10)$$

Функция R должна быть такой, чтобы удовлетворялось начальное условие для G. Приняв для определенности, что в начальный момент частица локализуется в ячейке (0,0), получаем требование

$$R\left(u\right) = e^{i\frac{\omega_0}{\alpha}s_1}. \qquad (11)$$

Упростить выражение для переменной u (10) не удается, что, в свою очередь, не позволяет записать точное выражение для R и G (9, 11). Однако, как указывалось выше, для определения средних характеристик можно воспользоваться выражениями для u, R редуцированными к виду, достаточному для выполнения операций вида (2—4).

Интересуясь величинами $\overline{m}$, $\overline{m^2}$ и т. д., следует представить функцию $f(s)$ в виде, справедливом для малых значений s_1. При этом величину s_2 нет необходимости отличать от нуля. С учетом требования (11) получается

$$G = \exp\left(-\frac{6\omega_0 s_1^2 t}{1 - 6i\alpha s_1 t}\right). \qquad (12)$$

Выражение (12) обращается в единицу, как при $t = 0$, что соответствует строгой локализации в узле (0, 0), так и для произвольных t при $s_1 \to 0$, что согласно определению (1) есть отражение неизменности числа частиц во всем пространстве. Применяя операцию (2), находим, что $\overline{m} = 0$.

Это значит, что линейное изменение вероятностей перескоков не разрушает баланс общего числа переходов в двух направлениях («вперед» и «назад»).

Средний квадрат смещения — главная характеристика хаотического расползания вдоль направления «m» — в соответствии с правилом (4) оказывается таким

$$\overline{m^2} = 12\omega_0 t,$$

что не зависит от α и, значит, не отличается от такой же величины в отсутствие искажения. Однако, величина

$$\overline{m^3} = i\frac{\partial^3 G}{\partial s_1^3}\left(0,0,t\right) = 216\omega_0 \alpha t^2,$$

прямо следует масштабу искажения. Отличие $\overline{m^3}$ от нуля свидетельствует о нарастающей со временем асимметрии распределения, соответствующей преобладанию уровней заполнения в зоне больших положительных значений m над такими же величинами в удаленной отрицательной области.

Для отыскания средних характеристик диффузионного распределения, связанных с ориентацией в направлении «n», следует воспользоваться редуцированными формами выражения (8), где не требуется отличать от нуля уже s_1.

После соответствующих выкладок получается

$$G = \exp\left(-2\omega_0 s_2^2 t\right). \qquad (13)$$

Выражение (13) обладает теми же предельными характеристиками, что оговорены выше в отношении формулы (12). Отсутствие зависимости от α свидетельствует об обособлении закономерностей диффузионного перераспределения для двух взаимноортогональных направлений.

Нетрудно установить, что

$$\overline{n} = 0,\ \overline{n^2} = 4\omega_0 t,\ \overline{n^3} = 0,...$$

Отличие значения $\overline{n^2}$ от величины $\overline{m^2}$ связано с различием ступеней индексации в двух направлениях: тройное различие записанных

величин соответствует макроскопическому равноправию направлений.

ДЕФОРМАЦИОННАЯ НЕОДНОРОДНОСТЬ

При деформациях разных видов изменяются удаления между равновесными позициями мигрирующих атомов, и происходит соответствующая модификация формы потенциального рельефа поверхности.

Таким образом, искажения вероятностей перескоков связываются с межпозиционными промежутками, а не с самими позициями, как имеет место при неоднородном температурном воздействии.

Впрочем, если принять во внимание тепловое расширение, то и температурная неоднородность должна включать в себя эффект межпозиционных искажений как поправочный. Уравнения кинетики перескоков при линейной (линеаризованной) неоднородности таковы

$$\begin{aligned}\frac{d\varphi_{mn}}{dt} = \omega_0 \big(&\varphi_{m-2,n} + \varphi_{m+2,n} + \varphi_{m-1,n-1} + \varphi_{m-1,n+1} + \\ &+\varphi_{m+1,n-1} + \varphi_{m+1,n+1} - 6\varphi_{mn}\big) + \\ &+\alpha\big(m-1\big)\big(\varphi_{m-2,n} - \varphi_{mn}\big) + \\ &+\alpha\big(m+1\big)\big(\varphi_{m+2,n} - \varphi_{mn}\big) + \\ &+\alpha\Big(m-\tfrac{1}{2}\Big)\big(\varphi_{m-1,n-1} + \varphi_{m-1,n+1} - 2\varphi_{mn}\big) + \\ &+\alpha\Big(m+\tfrac{1}{2}\Big)\big(\varphi_{m+1,n-1} + \varphi_{m+1,n+1} - 2\varphi_{mn}\big).\end{aligned} \tag{14}$$

Математическим эквивалентом неограниченной совокупности уравнений (14) является соотношение

$$\frac{\partial G}{\partial t} = \omega_0 f G - i\alpha\left(\frac{1}{2}\frac{\partial f}{\partial s_1}G + f\frac{\partial G}{\partial s_1}\right). \tag{15}$$

Общая форма решения уравнения (15) такова

$$G = e^{-i\frac{\omega_0}{\alpha}s_1} f^{-\frac{1}{2}}\big(s_1, s_2\big) R\big(u + i\alpha t\big), \tag{16}$$

где смысл функции R и выражений для f и обозначены выше (8—10). Упрощенная форма (16), сохраняющая возможность точного вычисления средних по «m» характеристик, имеет вид

$$G = \frac{e^{-\frac{6\omega_0 s_1^2 t}{1-6i\alpha s_1 t}}}{1-6i\alpha s_1 t}. \tag{17}$$

Применяя к выражению (17) операции вида (2, 4), получаем

$$\bar{m} = 6\alpha t, \tag{18}$$

$$\overline{m^2} = 12\omega_0 t + 72\alpha^2 t^2. \tag{19}$$

Выражения (18—19) определяют качественное отличие случая деформационного искажения от варианта температурной неоднородности. Согласно (18) средняя координата «центр тяжести» распределения равномерно смещается в сторону возрастания эффективной частоты перескоков. Разумеется, при реальных масштабах внешнего деформационного воздействия скорость дрейфа не может быть высокой.

Преобладающим фактором остается ненаправленное хаотическое расползание, количественная мера которого (19) представлена двумя слагаемыми, где первое не отличается от указанного в предшествующем пункте, а второе соответствует усилению интегрального эффекта в результате увеличения интенсивности перескоков в области больших положительных значений m. Роль второго слагаемого (19) растет со временем.

Вследствие того, что линейная аппроксимация вероятностей перескоков может быть использована на участках пространства, общая длина которых в поузельном исчислении заведомо уступает отношению констант ω_0/α, возникает временное ограничение применимости формул (18, 19)

$$t \ll \frac{\omega_0}{\alpha^2},$$

что приблизительно соответствует требованию малости изменения частоты перескоков на участке дрейфа центра тяжести диффузионного распределения.

Заметим, что в последние годы внимание ряда исследователей привлекают усложненные формы кинетических процессов, квалифицируемые как «субдиффузия», «квазидиффузия», «аномальная диффузия», «супердиффузия» ([18—20] и др).

Одним из отличительных признаков этих вариантов является нарушение диффузионного правила

$$\overline{x^2} \sim t.$$

Как видим, в рассматриваемом случае эта зависимость также нарушена (19). Таким образом, обсуждаемый вариант миграционных процессов, существенно отличный от механизмов указанных форм диффузии, тем не менее, обнаруживает признаки сходства с последними. Кроме того, можно видеть, что искажение матрицы влечет за собой проявления, сходные с тем, что обусловлено взаимодействием между субъектами миграции [21].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведенное рассмотрение выявляет влияние простейших форм внешних воздействий на особенности миграции примесей в двумерной гексагональной структуре. Показано, что в определенных случаях (линейная температурная неоднородность) влияние искажений, даже достаточно сильных, слабо изменяет общую картину диффузионного распределения, сохраняя главные моменты функции распределения.

Деформационное искажение структуры сопоставимого масштаба приводит к более значительным изменениям, продуцируя дрейф в сторону повышенных значений вероятностей перескоков и общее усиление ненаправленного перемещения.

Все построения выполнены в предположении об одноосной линейной неоднородности, что, разумеется, содержит ограничения возможностей количественного сопоставления результатов работы с экспериментальными наблюдениями. С другой стороны, принятые к изучению особенности искажения свойств структуры хотя бы на ограниченных участках аппроксимационно присутствуют в широком круге разнообразных ситуаций, включая самые вычурные, что существенно расширяет сферу возможного применения наблюдений качественного характера. Таким образом, деформационные воздействия, включая искривления, свертывание в трубки, локальные растяжения-сжатия должны наряду с другими эффектами рассматриваться и в качестве инструмента перераспределения ассоциированной с наноструктурой примесной компоненты.

Тепловое воздействие — фактор ускорения диффузионных перестроек, а температурная неоднородность — дополнительное средство управления этими перестройками.

Быстрое охлаждение структуры — способ замораживания распределений, созданных при более высоких температурах или иными средствами.

ЛИТЕРАТУРА

1. Старк Дж. Диффузия в твердых телах. — Пер. с англ. М.: «Энергия», 1980. — 239 с.
2. Гегузин Я. Е., Кагановский Ю. С. Диффузионные процессы на поверхности кристалла. — М.: «Энергоатомиздат», 1984. — 124 с.
3. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of graphene // Nat. Mater. — 2007. — Vol. 6, No. 3. — P. 183—191.
4. Елецкий А. В., Искандарова И. М., Книжник А. А., Красиков Д. Н. Графен: методы получения и теплофизические свойства // УФН. — 2011. — Т. 181, Вып. 3. — С. 233—268.
5. Сорокин П. Б., Чернозатонский Л. А. Полупроводниковые наноструктуры на основе графена // УФН. — 2013. — Т. 183, Вып. 2. — С. 113—132.
6. Shelton J. C., Patil H. R., Blakely J. M. Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: a surface phase transition // Surf. Sci. — 1974. — Vol. 43, No. 2. — P. 493—520.
7. Huang B., Li Z. Y., Liu Z. R., Zhou G., Hao S. G., Wu J., Gu B. L., Duan W. H. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor // J. Phys. Chem. C — 2008. — Vol. 112. — P. 13442—13446.
8. Chen J. H., Jang C., Adam S., Williams E. D., Fuhrer M. S., Ishigami M. Charged-impurity scattering in graphene // Nat. Phys. — 2008. — Vol. 4, No. 5. — P. 377—381.
9. Каверин М. В., Krause-Rehberg R., Бересневв В. М., Постольный Б. А., Колесников Д. А., Якущенко И. В., Билокур М. А., Жоллыбеков Б. Р. Влияние дефектов и примесных атомов на физико-механические свойства наноструктурных покрытий в области границах раздела // ФИП. — 2013. — Т. 11, Вып. 2. — С. 160—184.
10. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic

properties of graphene // Rev. Mod. Phys. — 2009. — Vol. 81, No. 1. — P. 109—162.
11. Давыдов С. Ю., Сабирова Г. И. Модель адсорбции на графене // ФТТ. — 2011. — Т. 53, Вып. 3. — С. 608—616.
12. Браун О. М., Медведев В. К. Взаимодействие между частицами, адсорбированными на поверхности металлов // УФН. — 1989. — Т. 157, Вып. 4. — С. 631—666.
13. Нечаев Ю. С., Алексеева О. К. Методологический, прикладной и термодинамический аспекты сорбции водорода графитом и родственными углеродными наноструктурами // Усп. хим. — 2004. — Т. 73. Вып. 12. — С. 1308—1337.
14. Долгов А. С., Жабчик Ю. Л. Миграция примесей в структуре графена // Ж. Нано-Электрон. Физ. — 2012. — Т. 4, Вып. 3. — С. 03021 (5).
15. Долгов А. С., Жабчик Ю. Л. К вопросу о миграции примесных атомов в графене // Ж. Нано- Электрон. Физ. — 2013. — Т. 5, Вып. 3. — С. 03039(4).
16. Израилева Л. К., Руманов Э. Н. Кинетика процессов в системе «внедренные атомы — кристалл» с учетом протяженных дефектов // Поверхность. Рентген., синхротр. и нейтрон. исслед. — 2010. — Т. 2. — С. 83—84.
17. Магомедов М. Н. О самодиффузии и поверхностной энергии при сжатии или растяжении кристалла железа // ЖТФ. — 2013. — Т. 83, Вып. 3. — С. 71—78.
18. Учайкин В. В. Автомодельная аномальная диффузия и устойчивые законы // УФН. — 2003. — Т. 173, Вып. 8. — С. 847—876.
19. Шкилев В. П. Описание бимолекулярной субдиффузионно-контролируемой реакции на макроскопическом уровне // ЖТЭФ. — 2009. — Т. 136, Вып. 5. — С. 984—992.
20. Дворецкая О. А., Кондратенко П. С., Матвеев Л. В. Аномальная диффузия в обобщенной модели Дыхне // ЖЭТФ. — 2010. — Т. 137, Вып. 1. — С. 67—76.
21. Долгов А. С., Валуйская А. В. Миграция взаимодействующих атомов в поверхностном монослое // ФИП. — 2013. — Т. 11, Вып. 2. — С. 144—153.

LITERATURA

1. Stark Dzh. Diffuziya v tverdyh telah. — Per. s angl. M.: «Energiya», 1980. — 239 p.
2. Geguzin Ya. E., Kaganovskij Yu. S. Diffuzionnye processy na poverhnosti kristalla. — M.: «Energoatomizdat», 1984. — 124 p.
3. Geim A. K., Novoselov K. S. The rise of grapheme // Nat. Mater. — 2007. — Vol. 6, No. 3. — P. 183—191.
4. Eleckij A. V., Iskandarova I. M., Knizhnik A. A., Krasikov D. N. Grafen: metody polucheniya i teplofizicheskie svojstva // UFN. — 2011. — Vol. 181, Vyp. 3. — P. 233—268.
5. Sorokin P. B., Chernozatonskij L. A. Poluprovodnikovye nanostruktury na osnove grafena // UFN. — 2013. — Vol. 183, Vyp. 2. — P. 113—132.
6. Shelton J. C., Patil H. R., Blakely J. M. Equilibrium segregation of carbon to a nickel (111) surface: a surface phase transition // Surf. Sci. — 1974. — Vol. 43, No. 2. — P. 493—520.
7. Huang B., Li Z. Y., Liu Z. R., Zhou G., Hao S. G.,Wu J., Gu B. L., Duan W. H. Adsorption of gas molecules on graphene nanoribbons and its implication for nanoscale molecule sensor // J. Phys. Chem. S — 2008. — Vol. 112. — P. 13442—13446.
8. Chen J. H., Jang C., Adam S., Williams E. D., Fuhrer M. S., Ishigami M. Charged-impurity scattering in graphene // Nat. Phys. — 2008. — Vol. 4, No. 5. — P. 377—381.
9. Kaverin M. V., Krause-Rehberg R., Beresnev V. M., Postol'nyj B. A., Kolesnikov D. A., Yakuschenko I. V., Bilokur M. A., Zhollybekov B. R. Vliyanie defektov i primesnyh atomov na fiziko-mehanicheskie svojstva nanostrukturnyh pokrytij v oblasti granic ih razdela // FIP. — 2013. — Vol. 11, Vyp. 2. — P. 160—184.
10. Castro Neto A. H., Guinea F., Peres N. M. R., Novoselov K. S., Geim A. K. The electronic properties of graphene // Rev. Mod. Phys. — 2009. — Vol. 81, No. 1. — P. 109—162.
11. Davydov S. Yu., Sabirova G. I. Model' adsorbcii na grafene // FTT. — 2011. — Vol. 53, Vyp. 3. — P. 608—616.
12. Braun O. M., Medvedev V. K. Vzaimodejstvie mezhdu chasticami, adsorbirovannymi na poverhnosti metallov // UFN. — 1989. — Vol. 157, Vyp. 4. — P. 631—666.
13. Nechaev Yu. S., Alekseeva O. K. Metodologicheskij, prikladnoj i termodinamicheskij aspekty sorbcii vodoroda grafitom i rodstvennymi uglerodnymi nanostrukturami // Usp. him. — 2004. — Vol. 73. Vyp. 12. — P. 1308—1337.
14. Dolgov A. S., Zhabchik Yu. L. Migraciya primesej v strukture grafena // Zh. Nano- Elektron. Fiz. — 2012. — Vol. 4, Vyp. 3. — P. 03021 (5).
15. Dolgov A. S., Zhabchik Yu. L. K voprosu o migracii primesnyh atomov v grafene // Zh. Nano- Elektron. Fiz. — 2013. — Vol. 5, Vyp. 3. — P. 03039(4).

16. Izraileva L. K., Rumanov E. N. Kinetika processov v sisteme «vnedrennye atomy-kristall» s uchetom protyazhennyh defektov // Poverhnost'. Rentgen., sinhrotr. i nejtron. issled. — 2010. — Vol. 2. — P. 83—84.
17. Magomedov M. N. O samodiffuzii i poverhnostnoj energii pri szhatiiili rastyazhenii kristalla zheleza // ZhTF. — 2013. — Vol. 83, Vyp. 3. — P. 71—78.
18. Uchajkin V. V. Avtomodel'naya anomal'naya diffuziya i ustojchivye zakony // UFN. — 2003. — Vol. 173, Vyp. 8. — P. 847—876.
19. Shkilev V. P. Opisanie bimolekulyarnoj subdiffuzionno-kontroliruemoj reakcii na makroskopicheskom urovne // ZhTEF. — 2009. — Vol. 136, Vyp. 5. — P. 984—992.
20. Dvoreckaya O. A., Kondratenko P. S., Matveev L. V. Anomal'naya diffuziya v obobschennoj modeli Dyhne // ZhETF. — 2010. — Vol. 137, Vyp. 1. — P. 67—76.
21. Dolgov A. S., Valujskaya A. V. Migraciya vzaimodejstvuyuschih atomov v poverhnostnom monosloe // FIP. — 2013. — Vol. 11, Vyp. 2. — P. 144—153.

УДК 021.315.592

СТРУКТУРА, ОПТИЧНІ ТА ЕЛЕКТРИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ ПАРОФАЗНИХ КОНДЕНСАТІВ PbTe:Bi НА СЛЮДІ

Д. М. Фреїк[1], І. С. Биліна[1], Г. Д. Матеїк[2], В. В. Бачук[1], Т. С. Люба[3]
[1]*Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ, Україна*
[2]*Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу, Івано-Франківськ, Україна*
[3]*Кам'янець-Подільський національний університет імені Івана Огієнка, Кам'янець-Подільський, Україна*
Надійшла до редакції 15. 01. 2014

Представлено результати дослідження процесів структуроутворення у парофазних конденсатах PbTe: 0,1 ат. % Bi, отриманих випаровуванням наважок із синтезованих сполук у відкритому вакуумі та осадженням їх пари на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА. Встановлено особливості їх зародження і росту за різних температур $T_П$ = (420—470) К і часу τ = (240—1200) с осадження. Досліджено спектральні оптичні властивості у діапазоні частот (225—6000) см$^{-1}$, а також електричні параметри структур. Вияснено механізми донорного впливу домішок вісмуту на електричні властивості конденсатів.
Ключові слова: парофазні конденсати, плюмбум телурид, структура, фізичні властивості.

СТРУКТУРА, ОПТИЧЕСКИЕ И ЭЛЕКТРИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПАРОФАЗНЫХ КОНДЕНСАТОВ PbTe:Bi НА СЛЮДЕ

Д. М. Фрейк, И. С. Былина, Г. Д. Матэйк, В. В. Бачук, Т. С. Люба

Представлены результаты исследования процессов структурообразования в парофазных конденсатах PbTe: 0,1 ат. % Bi, полученных испарением навесок из синтезированных соединений в открытом вакууме и осаждением их пары на свежие сколы (0001) слюды-мусковит марки СТА. Установлены особенности их зарождения и роста при различных температурах $T_П$ = (420—470) К и времени τ = (240—1200) с осаждения. Исследованы спектральные оптические свойства в диапазоне частот (225—6000) см$^{-1}$, а также электрические параметры структур. Выяснено механизмы донорного влияния примесей висмута на электрические свойства конденсатов.
Ключевые слова: парофазные конденсаты, теллурид свинца, структура, физические свойства.

THE STRUCTURE, OPTICAL AND ELECTRICAL PROPERTIES OF VAPOR-PHASE CONDENSATES PbTe:Bi ON MICA

D. M. Freik, I. S. Bylina, G. D. Mateik, V. V. Bachuk, T. S. Luba

Presented by results of the study of structure formation processes in vapor-phase condensates PbTe: 0,1 at. % Bi, obtained by evaporation sample of the synthesized compounds in open vacuum and deposition of vapor on fresh chips (0001) mica-muscovite brand STA. Established features their nucleation and growth at different temperatures T_S = (420—470) K and time τ = (240—1200) s deposition. Investigated spectral optical properties in the frequency range (225—6000) cm^{-1} and the electrical parameters of the structure. Clarified the mechanisms of donor influence impurities of bismuth on the electrical properties of condensates.
Keywords: vapor-phase condensates, lead telluride, structure, physical properties.

ВСТУП

Плюмбум телурид PbTe — перспективний термоелектричний матеріал для середньої області температур (500—750) К та пристроїв, що функціонують в інфрачервоній області оптичного спектру [1, 2].

Легування PbTe гетеровалентними домішками п'ятої групи (Bi, Sb) Періодичної таблиці зумовлює модифікацію електронної та фононної підсистем кристалу, що впливає на цілий комплекс фізико-хімічних властивостей [2—5].

© Фреїк Д. М, Биліна І. С., Матеїк Г. Д., Бачук В. В., Люба Т. С., 2014

В останній час різко зріз інтерес до тонкоплівкового стану цих матеріалів, який значно розширює спектр практичного використання в мікро- та наноелектроніці [6—10].

Так, зокрема, малі ефективні маси носіїв заряду і високі значення діелектричної проникності забезпечують реалізацію умов локалізації носіїв і розмірного квантування.

Для отримання тонкоплівкових парофазних конденсатів на основі сполук IV—VI, до яких відноситься і PbTe, широко використовують вакуумні методи, які вигідно відрізняються своєю технологічністю [11, 12].

Однак, ще зараз залишаються до кінця не розв'язаними як особливості формування конденсатів, їх властивості, так і проблеми стабільності у часі їх електричних параметрів.

Так, зокрема, при контакті із киснем на поверхні конденсатів утворюється шар *p*-типу провідності, який впливає, у тому числі, і на інтегральні електричні характеристики.

У даній роботі досліджено процеси формування, оптичні та електричні властивості тонких плівок PbTe:Bi, осаджених у відкритому вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Плівки для дослідження отримували осадженням пари у вакуумі на свіжі сколи (0001) слюди-мусковіт марки СТА із наперед синтезованої сполуки PbTe:Bi із 0,1 ат. % Bi. Температура випарника складала $T_В$ = 970 К, а температура підкладок під час осадження $T_П$ = (420—470) К.

Товщину плівок задавали часом осадження в межах τ = (240—1200) с та вимірювали за допомогою мікроінтерферометра МИИ-4.

Отриманий конденсат досліджували на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) марки Nanoscope 3a Dimention 3000 (DigitalInstruments USA) у режимі періодичного контакту.

Вимірювання проведені в центральній частині взірців з використанням серійних кремнієвих зондів NSG-11 із номінальним радіусом закруглення вістря до 10 нм (NT0MDT, Росія).

За результатами АСМ-досліджень, крім морфології поверхні та профілограм, у програмі Gwyddion визначені розміри нанокристалів у латеральному напрямку, їх висоту та шорсткість поверхні, а також середні значення полярних (ρ) і азимутальних (φ) кутів окремих наноутворень (рис. 1).

Технологічні умови отримання та деякі морфологічні параметри парофазних конденсатів PbTe:Bi на слюді наведено у таблиці.

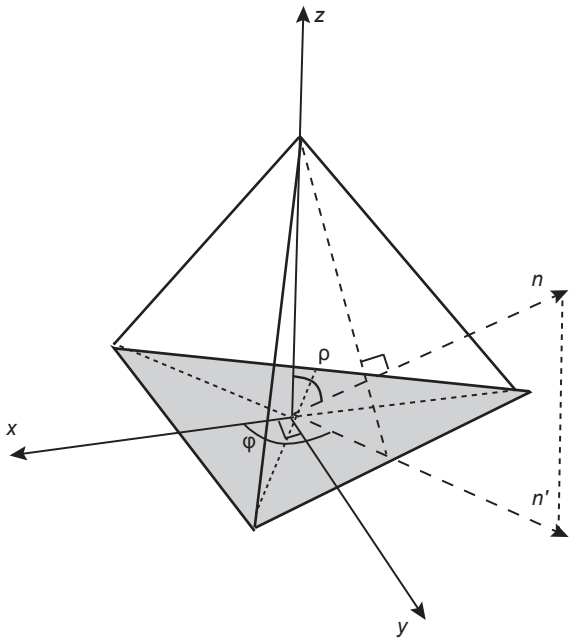


Рис. 1. Полярний (ρ) і азимутальний (φ) кути граней тригональної піраміди для нанокристалів у структурах PbTe:Bi/(0001) слюда

Інфрачервоні спектри реєструвалися ІЧ-Фур'є спектрометром Nexus (Thermo Nicolet, США) з приставкою дзеркального відображення під кутом 20 градусів в діапазоні частот (225—6000) $см^{-1}$, з роздільною здатністю 2 $см^{-1}$ при числі сканувань 128.

Вимірювання електричних параметрів плівок проводилося на повітрі при кімнатних температурах у постійних магнітних полях. Вимірюваний зразок мав чотири холлівські і два струмові контакти.

В якості омічних контактів використовувалися плівки срібла. Струм через зразки складав ~1 мА.

Магнітне поле було напрямлене перпендикулярно до поверхні плівок при індукції 1,5 Тл.

Таблиця 1

Технологічні фактори та основні структурні параметри деяких конденсатів PbTe/(0001) слюда. Температура випаровування $T_в$ = 970 К

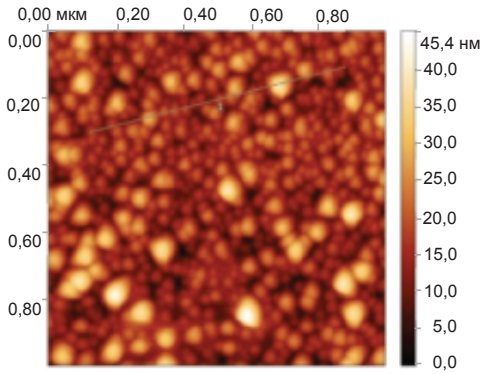
№ зразка	Температура підкладки, $T_п$, К	Час напилення, τ, *с*	h_c, нм	D_c, нм	R_a, нм
1	470	240	12	28	1,4
2	470	300	16	41	1,8
3	470	420	17	48	1,9
4	470	900	47	62	2,3
5	470	1200	60	68	3,1
6	420	300	18	55	1,0
7	420	900	35	63	1,2

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕННЯ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

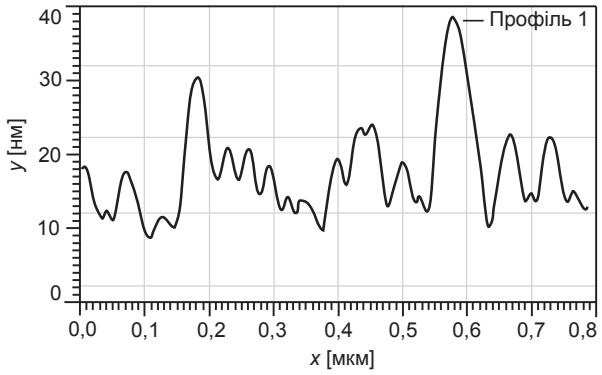
Структура плівок

АСМ-зображення та профілограми конденсатів PbTe:Bi, а також результати їх аналізу наведено на рис. 1—5.

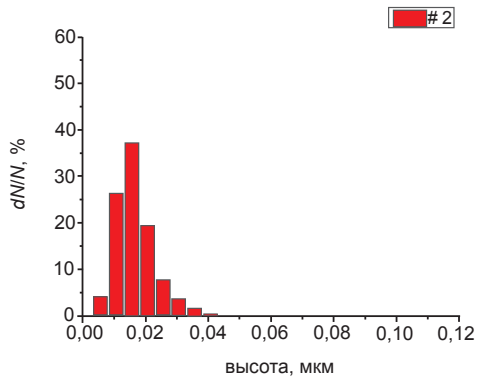
Видно (рис. 2, 3, 5), що одержані структури сформовані з нанорозмірних кристалітів пірамідальної форми. Середні розміри кристалітів у нормальному до поверхні напрямку у залежності від технологічних факторів складають h_c = (12—60) нм, а у латеральному D_c = (28—68) нм (рис.1, 2; табл. 1). Зауважимо, що при парофазному рості, як правило, мають місце морфологічні зміни поверхні шарів за рахунок механічних напружень, які



а

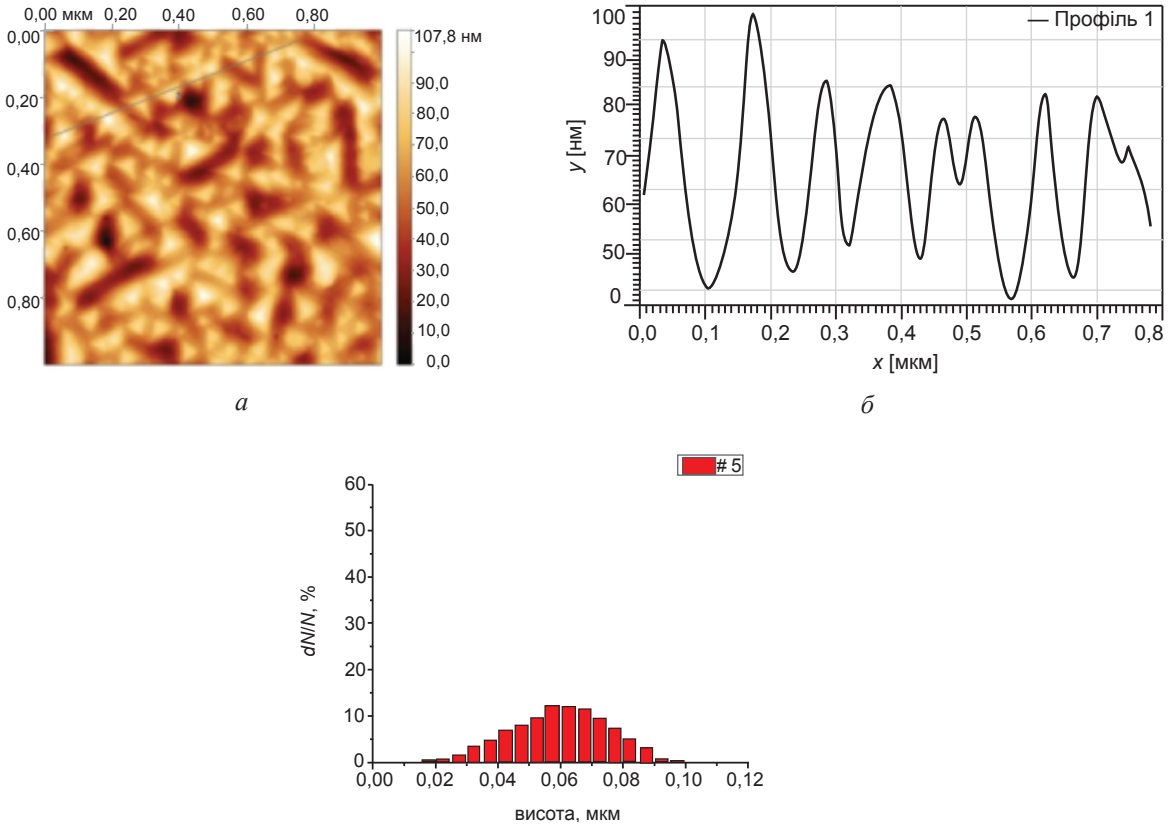


б



в

I



а *б* *в*

II

Рис. 2. 2*D* АСМ-зображння (*а*) і профілограми (*б*) поверхні та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (*в*) у конденсатах PbTe:Bi/(0001) слюда, одержаних при часі осадження τ, с: 300 — I (зразок № 2), 1200 — II (зразок № 5); температура випарування $T_В$ = 970 К, температура підкладки $T_П$ = 470 К (табл.)

зумовлені невідповідностями у сталих граток, коефіцієнтів лінійного розширення конденсатів та підкладок, на які вони наносяться. При цьому фронт росту залишається плоским лише до досягнення деякої критичної товщини шару (приблизно в декілька моношарів (ML)).

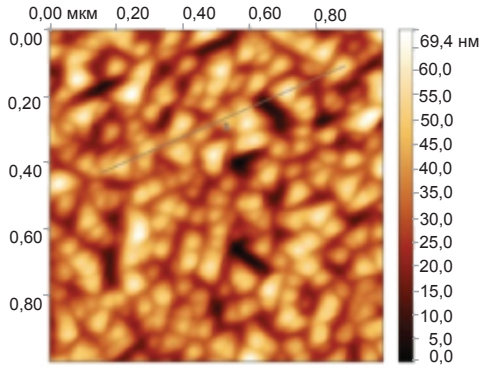
Після чого наступають умови, за яких відбувається поява хвилястого фронту або навіть деяких виступів (у вигляді пірамід, що мають нанорозміри (рис. 2, 3, 5)).

Вони забезпечують зменшення пружньої енергії системи «конденсат-підкладка» і появляється можливість процесів самоорганізації. Саме цими обставинами забезпечується перехід від 2*D*- до 3*D*-наноутворень у механізмі росту за Странскі- Крастанова [13].

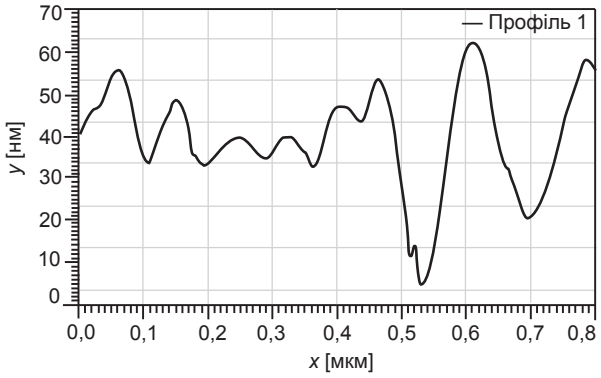
Розмір, форма і густина пірамід на поверхні залежать від температури підкладки й умов, що забезпечують формування тільки 2 *D*-(Франка-Ван дер Мерве) або 3 *D*-(Фольмера—Вебера) структур відповідно [13]. Загальною характерною рисою формування наноструктур із збільшенням часу осадження τ (рис. 2, 4; табл. 1) та температури осадження $T_П$ (рис. 3; табл. 1) є зростання як нормальних до поверхні, так і латеральних розмірів окремих нанокристалітів. Середня шорсткість R_a поверхонь конденсату адекватно змінюється із розмірами наноутворень і знаходиться у межах R_a = (1,0—3,1) нм (рис. 4; табл. 1).

Слід зауважити, що найбільш сформовану кристалічну структуру мають окремі нанокристаліти, осаджені за високих температур підкладок $T_П$ = 470 К на пізніх етапах осадження пари τ = (900—1200) с (рис. 2 — II; рис. 3 — II). При цьому окремі нанокристаліти мають класичну пірамідальну форму із бічними гранями {100} і основою {111} паралельною до поверхні підкладки — сколів (0001) монокристалів слюди.

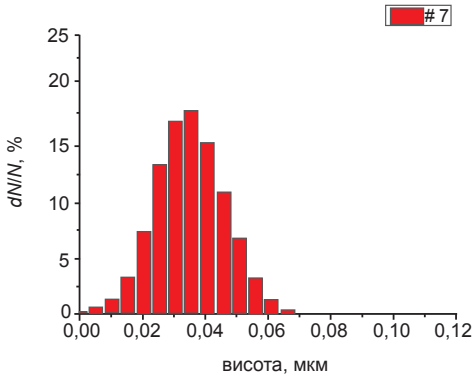
Зауважимо, що взаємне розміщення тригранних пірамід наноутворень PbTe:Bi на поверхні підкладки визначається орієнтаційним впливом трьох симетричних напрямків



а

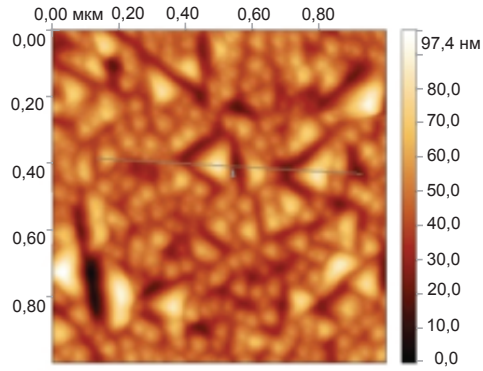


б

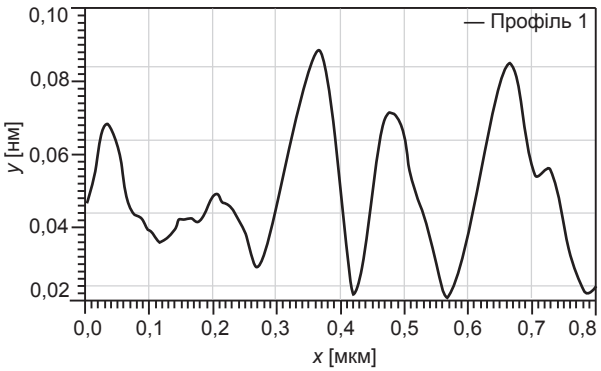


в

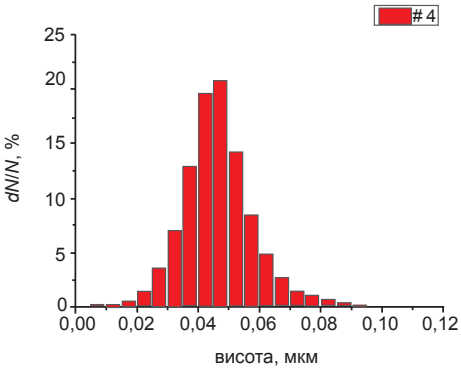
I



а



б



в

II

Рис. 3. 2 *D* АСМ-зображення (*а*) і профілограми (*б*) поверхні та гістограми розподілу нанокристалітів за висотою (*в*) у конденсатах PbTe:Bi/(0001) слюда, одержаних при температурах підкладки $T_{П}$, К: 420 — I (зразок № 7), 470 — II (зразок № 4); температура випарування $T_{В}$ = 970 К, час осадження τ = 900 с (табл. 1)

у площині сколу (0001) слюди—мусковіт — [$2\bar{1}\bar{1}0$], [$\bar{1}2\bar{1}0$], [$\bar{1}\,\bar{1}20$].

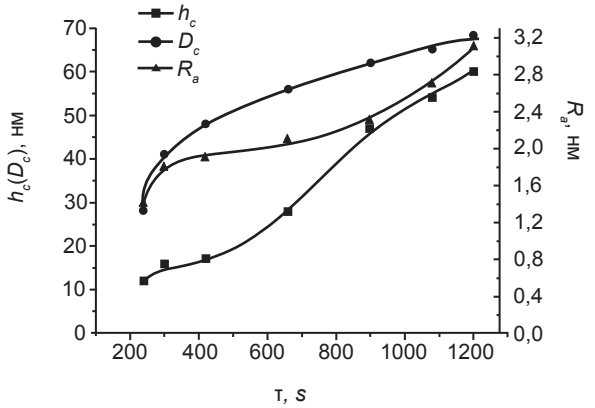


Рис. 4. Залежності середніх висот (h_c), латеральних розмірів (D_c) та шорсткості (R_a) парофазних конденсатів PbTe:Bi/(0001) слюда від часу осадження τ, за температури випаровування $T_В$ = 970 К, температури осадження $T_П$ = 470 К (табл.)

Відзначений орієнтаційний характер розміщення нанокристалітів підтверджується як АСМ-зображенням (рис. 2; 3 — *а*), так і розподілом азимутальних кутів нахилу φ (рис. 5: I, II — *б*, *г*).

Відзначена кристалічна форма нанокристалітів відповідає мінімальній вільній поверхневій енергії, яка є характерною для кристалів із структурою NaCl, у якій кристалізується плюмбум телурид.

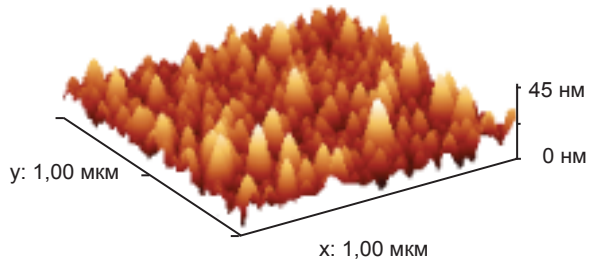
Для аналізу азимутального кута φ (рис.1) використано як колові діаграми (рис. 5: I, II — *б*), так і зображення їх розподілу за кутами (рис. 5: I, II — *г*). Видно, що при температурі підкладки $T_П$ = 470 К та значному часі осадження τ = 1200 с характерними є кути кратні φ ≈ 60º (рис. 5: II — *б*, *г*).

Що стосується початкових етапів осадження, за сталої температури осадження $T_П$, то тут не спостерігається такої залежності (рис. 5: I — *б*, *г*). Дещо аналогічна залежність має місце за середніх часів осадження (τ = 900 с) при підвищенні температури осадження $T_П$.

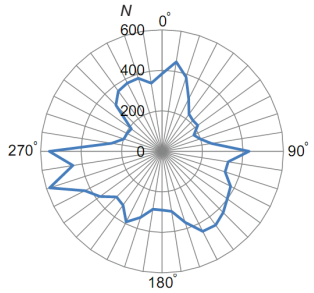
Таким чином, за відзначених умов формуються нанокристали з тригональною симетрією у перерізі, паралельному до підкладки, що є характерним для структур кубічної сингонії.

Із представлених розподілів полярних кутів ρ (рис.1) поверхонь нанокристалів (рис. 5: I, II — *в*). видно, що із збільшенням часу осадження максимум розподілу для $T_П$ = 470 К, зміщується в область більших значень кутів.

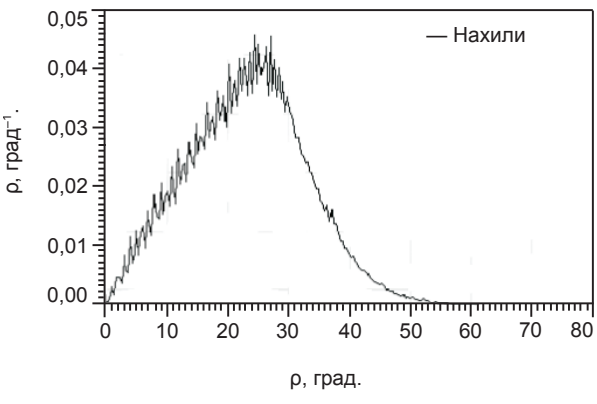
Така ж сама поведінка у зміні полярного кута ρ має місце і при підвищенні температури осадження $T_П$ за сталого часу τ осадження, що вказує на зростання стрімкості граней



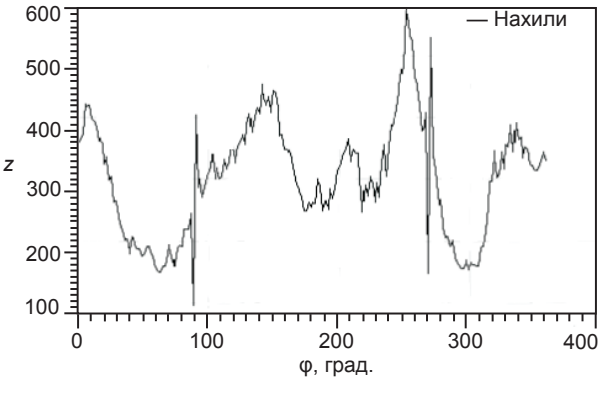
а



б

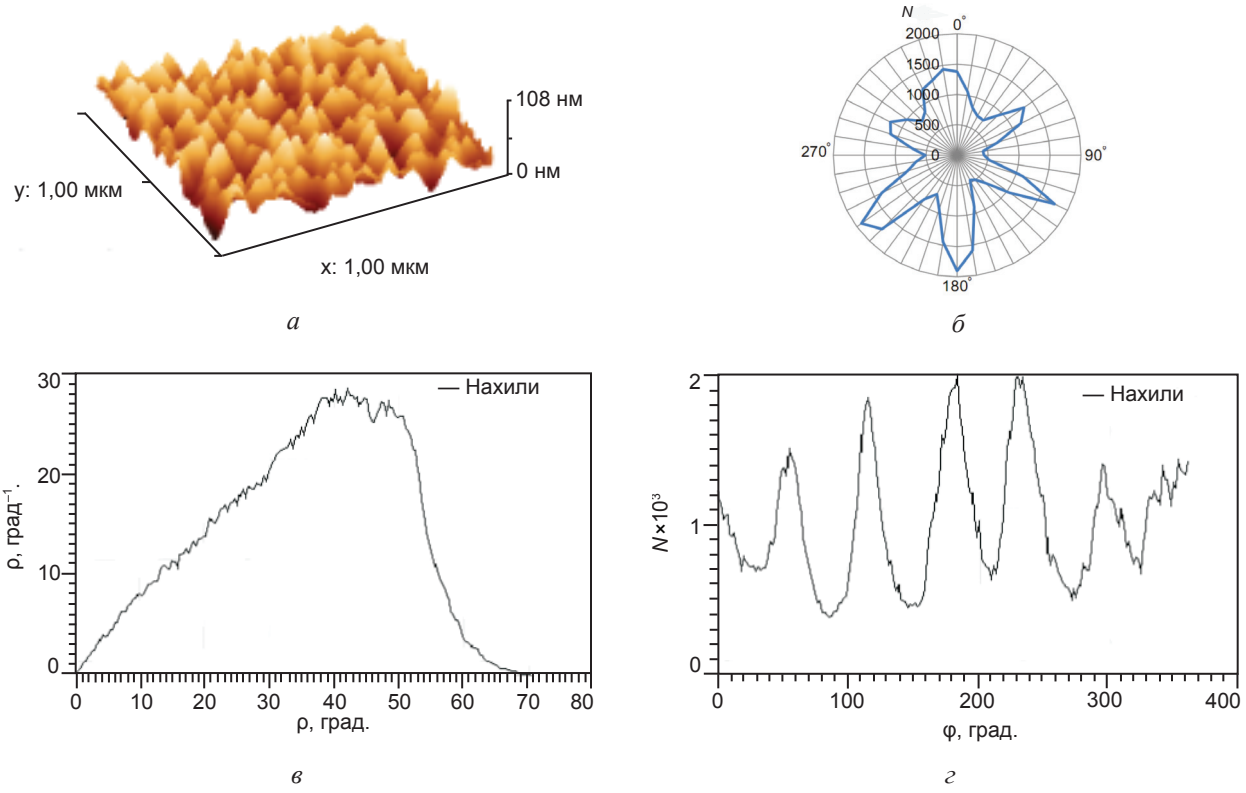


в



г

I



а *б* *в* *г*

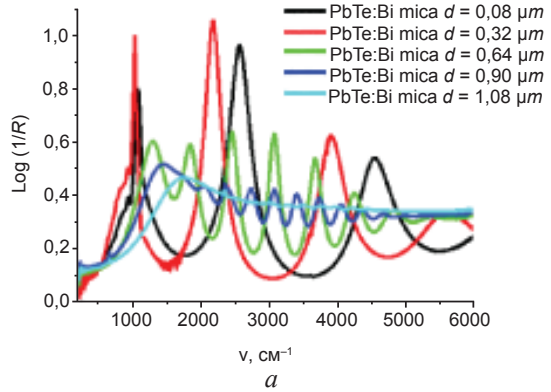
II

Рис. 5. 3*D* АСМ-зображння (*а*), колові діаграми (*б*) та розподіли азимутального φ (*г*) і полярного ρ (*в*) кутів структур PbTe:Bi/(0001) слюда, одержаних при часі осадження τ, с: 300 — I (зразок № 2), 1200 — II (зразок № 5); температура випарування $T_В$ = 970 К, температура підкладки $T_П$ = 470 К (табл.)

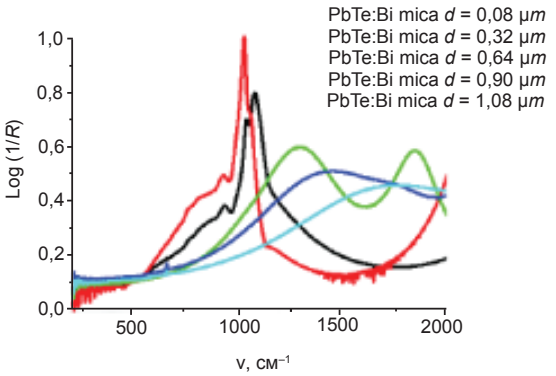
нанокристалітів відносно поверхні підкладок. Останнє є характерним для огранених кристалічних структур із тригональною симетрією, що, між іншим, підтверджується збільшенням величини шорсткості поверхонь (рис. 4, табл. 1), яка адекватно зростає із ростом величини нанокристалітів.

Спектральні характеристики

Оптичні спектри ряду досліджуваних конденсатів, як видно із рис. 6, а, мають інтенсивні інтерференційні смуги. Для конденсатів найменшої товщини d = (0,08—0,90) мкм, крім сигналу безпосередньо від плівок, у спектрі також спостерігаються лінії



а



б

Рис. 6. ІЧ спектри «поглинання—відбивання» конденсатів PbTe:Bi/(0001) слюда різної товщини у всьому (*а*) та обмеженому (*б*) діапазоні частот

відбивання слюди (ν ≈ 1030 см$^{-1}$), що відповідає коливанням зв'язків Si-O [14]. З ростом товщини конденсату інтенсивність цієї лінії зменшується і при товщині d ≈ 1,08 мкм вона спостерігається тільки у вигляді слабкого плеча (рис. 6, *б*).

У зв'язку із вище відзначеним для таких конденсатів оптичні спектри слід кваліфікувати, як «поглинання-відбивання». Ширина забороненої зони визначена із таких спектрів

«поглинання-відбивання» у залежності від товщини конденсатів складає E_g = (0,11—0,14) еВ (рис. 7). В якості закономірності можна відзначити, що значення E_g, отримані для конденсатів PbTe:Bi на слюді , виявилися більшими, ніж для аналогічних плівок на підкладках зі скла.

Цей факт може бути пояснений впливом теплопровідності підкладок на процес формування конденсатів, а також взаємозв'язком досконалості їх структури і крутизни краю власного поглинання.

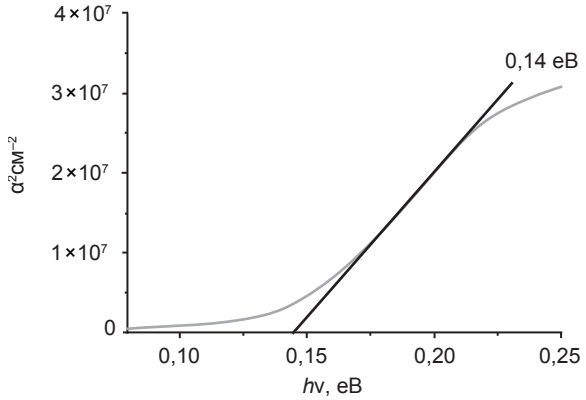


Рис. 7. Залежність квадрата коефіцієнта поглинання (α^2) від енергії падаючого випромінювання ($h\nu$) для конденсатів PbTe:Bi/(0001) слюда товщиною 2,43 мкм

Чим вища теплопровідність підкладки, тим більша швидкість охолодження на ній осадженого конденсату, і, як наслідок, тим гірші умови для утворення нанокристалів — структура буде менш досконалою [12], а край довгохвильового поглинання більш пологим, і значення ширини забороненої зони менше (за інших рівних умов) відповідно.

Це узгоджується з меншим значенням теплопровідності для слюди (χ = 0,24 Вт/м К) у порівнянні із скляними підкладками (χ = 0,92 Вт/м К) [10]. Зауважимо, що отримані значення ширини забороненої зони досліджуваних структур у 2—3 рази менші, ніж значення E_g нелегованих кристалів плюмбум телуриду (0,32 еВ [1]).

Електричні властивості

Залежності питомої провідності (σ), коефіцієнта Холла (R_n) і рухливості (μ) носіїв струму структур PbTe:Bi різної товщини від часу витримки на повітрі зображено на рис. 8.

Видно, що питома електропровідність σ тонких структур (0,08 — 0,64) мкм (рис. 8, *а* — криві 1—3) на два порядки вища ніж товстих (0,9—1,75) мкм (рис. 8, *а* — криві 4—7).

При цьому з часом витримки провідність перших дещо зменшується, а других — практично не змінюється.

Холлівська концентрація носіїв струму, навпаки, для тонких структур практично не змінюється, а для товстих дещо зменшується з часом (рис. 8, *б*).

Рухливість носіїв при цьому для тонких структур на початкових етапах витримки більша ніж для товстих і дещо зменшується з часом (рис. 8, *в*). Коефіцієнт Зеебека для більшості структур є сталим у часі, і для структур товщиною ~0,32 мкм досягає максимальних значень ~200 мкВ/К (рис. 8, *г* — крива 2). Аналізуючи отримані результати досліджень електричних властивостей конденсатів PbTe:Bi (рис. 8) слід відзначити наступні особливості.

Легування вісмутом зумовлює активну донорну дію у плюмбум телуриді, яка виявляється у значному зростанні концентрації електронів, аж до значень $6 \cdot 10^{20}$ см$^{-3}$. Зауважимо, що у плівках чистого PbTe вона, як правило, лежить у межах (10^{17}—10^{18}) см$^{-3}$ [4]. Витримка і відпал на повітрі легованих *n*-PbTe:Bi конденсатів суттєво не впливає на зміну концентрації носіїв і не веде до зміни типу провідності з *n*- на *p*-тип, як це має місце для нелегованого тонкоплівкового матеріалу PbTe [4].

Крім того холлівська рухливість носіїв заряду тонких наноструктур у декілька разів вища ніж у товстих, а кисень призводить до змін у електричних параметрах тільки у при поверхневих шарах товщиною ~0,01 мкм.

Відзначені факти можна пояснити тим, що трьохвалентна домішка атома бісмуту (конфігурація валентних електронів $6s^2 6p^3$), заміщуючи йони Pb^{2+} у кристалічній ґратці плюмбум телуриду ($Bi^{3+} \rightarrow Bi^{+}_{Pb}$) віддає вільний від хімічного зв'язку електрон у зону провідності, що є причиною її донорної дії та великої концентрації носіїв, яку важко компенсувати акцепторним впливом кисню.

Високі значення коефіцієнта Зеебека у поєднанні із значною електропровідністю і їх стабільність у часі роблять тонкоплівковий матеріал *n*- PbTe:Bi перспективним для

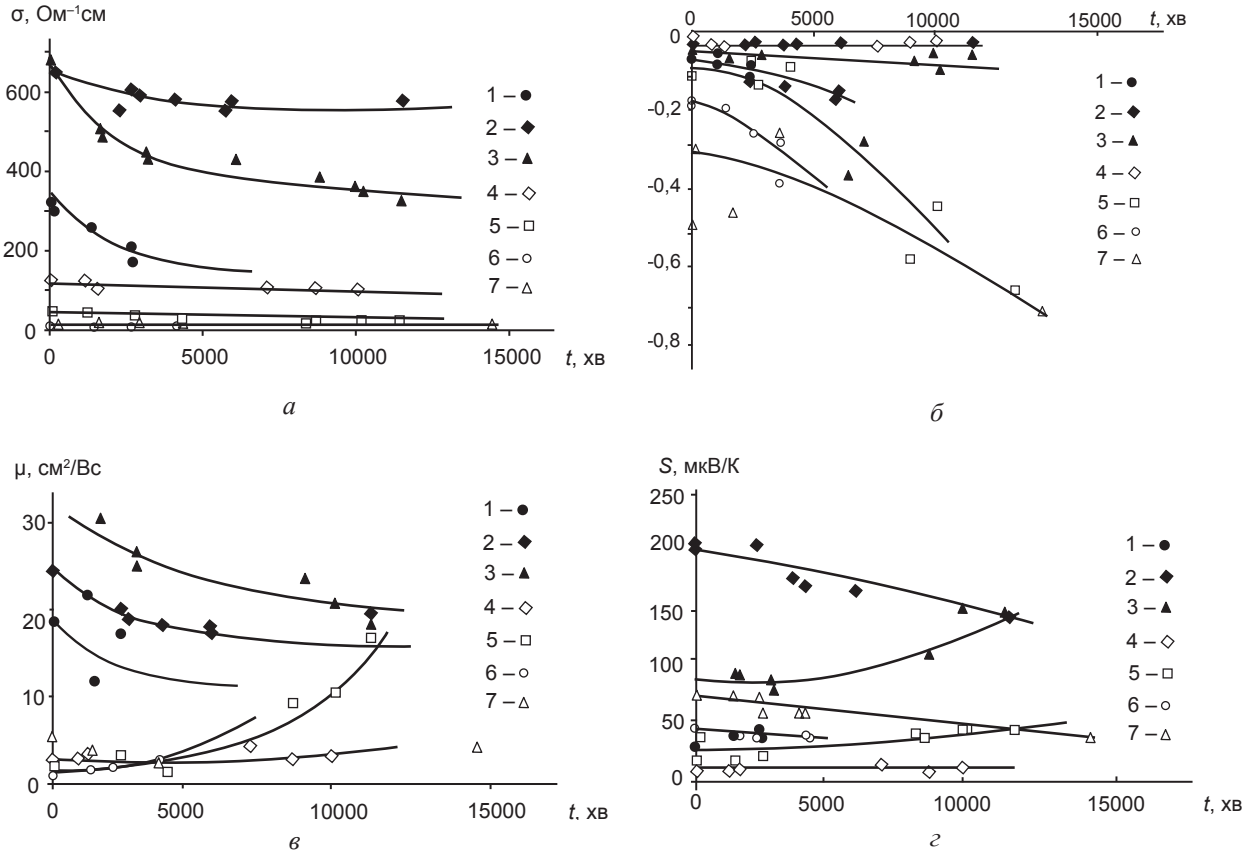


Рис. 8. Залежність питомої провідності σ (*а*), коефіцієнта Холла (*б*), рухливості носіїв струму μ (*в*), коефіцієнт Зеебека *S* (*г*) від часу витримки на повітрі конденсатів PbTe:Bi/(0001) слюда-мусковіт різної товщини *d*, мкм: 1—0,08; 2—0,32; 3—0,64; 4—0,9; 5—1,08; 6—1,62; 7—1,75

використання у пристроях термоелектричного перетворення енергії.

ВИСНОВКИ

1. Досліджено процеси формування, структура та оптичні і електричні властивості парофазних конденсатів PbTe: 0,1 ат. % Bi на свіжих сколах (0001) слюди-мусковіт.
2. Показано, що конденсат представлений нанокристалітами пірамідальної форми із переважною орієнтацією, яка визначається кристалографічною симетрією площини (0001) сколів підкладки із монокристалів слюди.
3. Представлено ІЧ-спектри «поглинання-відбивання» і визначена ширина забороненої зони та встановлено зміни у електричних параметрах конденсатів різної товщини при їх витримці на повітрі.
4. Показано, що *n*-тип провідності і висока концентрація електронів конденсатів зумовлена донорним впливом домішки вісмуту, яка заміщає атоми плюмбуму основної сполуки PbTe ($Bi^{3+} \rightarrow Bi^{+}_{Pb}$).

Робота виконана згідно комплексного наукового проекту МОН України (державний реєстраційний номер 0113U000185), та ДФФД України (державний реєстраційний номер 0113U003689) та у рамках програми «Наука заради миру» Відділу Публічної Дипломатії НАТО (NUKR.SFPP984536).

ЛІТЕРАТУРА

1. Равич Ю .И., Ефимова Б. А., Смирнов И. А. Методы исследования полупроводников в применении к халькогенидам свинца PbTe, PbSe и PbS. — М.: «Наука», 1968. — 384 с.
2. Абрикосов Н. Х., Шелимова Л. Е. Полупроводниковые материалы на основе соединений A^4B^6. — М.: «Наука», 1975. — 195 с.
3. Шперун В. М., Фреїк Д. М., Запухляк Р. І. Термоелектрика телуриду свинцю та його аналогів. — Івано-Франківськ: «Плай», 2000. — 202 с.
4. Рогачева Е. И., Лаптев С. А., Плоская В. С. Твердые растворы на основе PbTe в системе Pb-Bi-Te // Изв. АН СССР. Неорг. Матер. — 1984. — Т. 20, № 8. — С. 1350—1353.
5. Фреїк Д. М., Дзундза Б. С., Яворський Я. С.,

Межиловська Л. Й. Вплив поверхні та міжзеренних меж на розсіювання носіїв струму у парофазних конденсатах твердих розчинів $PbTe–Sb_2(Bi_2)Te_3$ // ФХТТ. — 2013. — Т. 14, № 1. — С. 82—85.

6. Атакулов Ш. Б., Отажонов С. М., Расулов Р. Т., Розиохунова Н., Илхомхужаева Х. Термоэлектрическая эффективность пленок теллурида свинца при легировании елементами V группы. // ФИП. — 2009. — Т. 7, № 1—2. — С. 119—122.
7. Шик А. Я., Бакуева Л. Г., Мусихин С. Ф., Рыков С. А. Физика низкоразмерных систем. — М.: «Наука», 2001. — 156 с.
8. Zemel J. N. Recent developments in epitaxial IV—VI films // J. Luminescence. — 1973. — No. 7. — P. 524—534.
9. Зимин С. П., Горлачев Е. С. Наноструктурированые халькогениды свинца. — Я.: «ЯрГУ», 2011. — 230 с.
10. Андриевский Р. А. Основы наноструктурного материаловедения. Возможности и проблемы. — М.: «БИНОМ. Лаборатория знаний», 2012. — 256 с.
11. Бубнов Ю. З., Лур'є М. С., Старос Ф. Г., Филаретов Г. А. Вакуумное нанесение пленок в квазизамкнутом объеме. — Л.: «Энергия», 1975. — 161 с.
12. Фреик Д. М., Галущак М. А., Межиловская Л. И. Физика и технология полупроводниковых пленок. — Л.: «Вища школа», 1988. — 152 с.
13. Волков С. В., Ковальчук Є. П., Огенко В. М., Решетняк О. В. Нанохімія, наносистеми, наноматеріали. — К.: «Наукова думка», 2008. — 672 с.
14. Шишелова Т. И., Созинова Т. В. Практикум по спектроскопии. Вода в минералах: учебное пособие. — М.: «Академия естествознания», 2010. — 210 с.

LITERATURA

1. Ravich Yu .I., Efimova B. A., Smirnov I. A. Metody issledovaniya poluprovodnikov v primenenii k hal'kogenidam svinca PbTe, PbSe i PbS. — M.: «Nauka», 1968. — 384 p.
2. Abrikosov N. H., Shelimova L. E. Poluprovodnikovye materialy na osnove soedinenij A^4B^6. — M.: «Nauka», 1975. — 195 p.
3. Shperun V. M., Freïk D. M., Zapuhlyak R. I. Termoelektrika teluridu svincyu ta jogo analogiv. — Ivano-Frankivs'k: «Plaj», 2000. — 202 p.
4. Rogacheva E. I., Laptev S. A., Ploskaya V. S. Tverdye rastvory na osnove PbTe v sisteme Pb-Bi-Te // Izv. AN SSSR. Neorg. Mater. — 1984. — Vol. 20, No. 8. — P. 1350—1353.
5. Freïk D. M., Dzundza B. S., Yavors'kij Ya. S., Mezhilovs'ka L. J. Vpliv poverhni ta mizhzerennih mezh na rozsiyuvannya nosiïv strumu u parofaznih kondensatah tverdih rozchiniv $PbTe-Sb_2(Bi_2)Te_3$ // FHTT. — 2013. — Vol. 14, No. 1. — P. 82—85.
6. Atakulov Sh. B., Otazhonov S. M., Rasulov R. T., Roziohunova N., Ilhomhuzhaeva H. Termoelektricheskaya effektivnost' plenok tellurida svinca pri legirovanii elementami V gruppy. // FIP. — 2009. — Vol. 7, No. 1—2. — P. 119—122.
7. Shik A. Ya., Bakueva L. G., Musihin S. F., Rykov S. A. Fizika nizkorazmernyh sistem. — M.: «Nauka», 2001. — 156 p.
8. Zemel J. N. Recent developments in epitaxial IV—VI films // J. Luminescence. — 1973. — No. 7. — P. 524—534.
9. Zimin S. P., Gorlachev E. S. Nanostrukturirovanye hal'kogenidy svinca. — Ya.: «YarGU», 2011. — 230 p.
10. Andrievskij R. A. Osnovy nanostrukturnogo materialovedeniya. Vozmozhnosti i problemy. — M.: «BINOM. Laboratoriya znanij», 2012. — 256 p.
11. Bubnov Yu. Z., Lur'є M. S., Staros F. G., Filaretov G. A. Vakuumnoe nanesenie plenok v kvazizamknutom obeme. — L.: «Energiya», 1975. — 161 p.
12. Freik D. M., Galuschak M. A., Mezhilovskaya L. I. Fizika i tehnologiya poluprovodnikovyh plenok. — L.: «Vischa shkola», 1988. — 152 p.
13. Volkov S. V., Koval'chuk Є. P., Ogenko V. M., Reshetnyak O. V. Nanohimiya, nanosistemi, nanomateriali. — K.: «Naukova dumka», 2008. — 672 p.
14. Shishelova T. I., Sozinova T. V. Praktikum po spektroskopii. Voda v mineralah: uchebnoe posobie. — M.: «Akademiya estestvoznaniya», 2010. — 210 p.

УДК 541.136.2

ГІБСИТ І БЕМІТ ЯК НОВІ МАТЕРІАЛИ — ГОСПОДАРІ З СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЮ АРХІТЕКТУРОЮ ДЛЯ LI^+-ІНТЕРКАЛЯЦІЙНОГО СТРУМОУТВОРЕННЯ

Р. Я. Швець

Національний університет «Львівська політехніка»,

м. Львів,

Надійшла до редакції 25. 02. 2014

Експериментально обгрунтована можливість безпосереднього застосування природних мінералів гібситу ($Al(OH)_3$) і беміту (AlOOH) для ефективного Li^+-інтеркаляційного струмоутворення. Проаналізовано залежності зміни вільної енергії Гіббса та кінетичних параметрів реакції інтеркалювання від ступеня «гостьового» літієвого навантаження. Показано, що відмінною особливістю літій-інтеркаляційного струмоутворення в досліджених структурах є вплив на нього молекулярно-ситового ефекту, який виступає потужним «інструментом» для покращення енергетичних спроможностей катодів літієвих джерел струму.

Ключові слова: гібсит, беміт, супрамолекулярна структура, інтеркаляція, енергія Гіббса, діаграма Найквіста, коефіцієнт дифузії.

ГИБСИТ И БЕМИТ — НОВЫЕ МАТЕРИАЛЫ — ХОЗЯЕВА С СУПРАМОЛЕКУЛЯРНОЙ АРХИТЕКТУРОЙ ДЛЯ LI^+-ИНТЕРКАЛЯЦИОННОГО ТОКООБРАЗОВАНИЯ

Р. Я. Швец

Экспериментально обоснована возможность непосредственного применения природных минералов гибсита ($Al(OH)_3$) и бемита (AlOOH) для эффективного Li^+-интеркаляционного токообразования. Проанализированы зависимости изменения энергии Гиббса и кинетических параметров реакции интеркалирования от степени «гостевой» литиевой нагрузки. Показано, что отличительной особенностью литий-интеркаляционного токообразования в исследованных структурах является влияние на него молекулярно-ситового эффекта, выступающего мощным «инструментом» для улучшения энергетических возможностей катодов литиевых источников тока.

Ключевые слова: гибсит, бемит, супрамолекулярная структура, интеркаляция, энергия Гиббса, диаграмма Найквиста, коэффициент диффузии.

GIBSITE AND BOEHMITE AS NOVEL HOST — MATERIALS WITH SUPRAMOLECULAR ARCHITECTURE FOR LI^+-INTERCALATION CURRENT GENERATION

R. Shvets

The possibility of a direct application of natural gibsite and boehmite minerals in effective Li^+ — intercalation current generation is experimentally grounded. The dependences of Gibbs energy change and kinetic parameters of intercalation on Li guest load degree are analyzed. The influence of molecular sieve effect on process of Li^+-intercalation in investigated minerals was shown. This effect is an instrument of improvement in energy and power parameters of cathode materials of Li power sources.

Keywords: gibsite, boehmite, supramolecular structure, intercalation, Gibbs energy, Niquist diagram, diffusion coefficient.

ВСТУП

Сьогодні переважна більшість відомих електрохімічних систем генерування і фарадеєвського накопичення енергії в якості як катодно-, так і анодно — активних матеріалів містять речовини, запаси яких на стадії виснаження [1]. Водночас застосовувані нині синтетичні структури уже не можуть забезпечити всезростаючі вимоги сучасної техніки: отримані значення питомої ємності (для

© Швець Р. Я., 2014

елементів, що є на ринку) не перевищують 200 мА*год/г, що становить тільки ~1/20 від теоретично можливої по відношенню до електрохімічного еквіваленту літію.

Враховуючи жорсткі вимоги ринку щодо вартості однієї ват-години електричної енергії та екологічної безпеки неодмінно постає задача пошуку нової ресурсної бази для пристроїв автономної енергетики з розряду дешевих, екологічно безпечних, широко розповсюджених в природі речовин. Очевидно, що найперспективнішим підходом є її формування з природних мінералів, запаси яких є достатніми для використання в досяжному майбутньому.

Для цього вони повинні володіти структурою з наявною системою гостьових позицій і певною енергією впровадження катіонів літію, добрими дифузійними характеристиками, відповідною будовою енергетичного спектру [2], хімічною і електрохімічною стійкістю. Цим вимогам повною мірою можуть відповідати природні мінерали з шаруватою чи канальною структурою.

В роботах [2, 3] була показана принципова можливість реалізації літій — катіонної струмоутворюючої реакції в шаруватому тальку та його модифікатах. В природі широко розповсюджений ще один клас мінералів, які володіють не тільки шаруватою структурою, але і містять додаткову систему гостьових позицій, локалізованих в шарах матриці. Це — гібсит — $Al(OH)_3$ та беміт — AlOOH, кристалічні структури яких показані на вставках до рис. 1 [4].

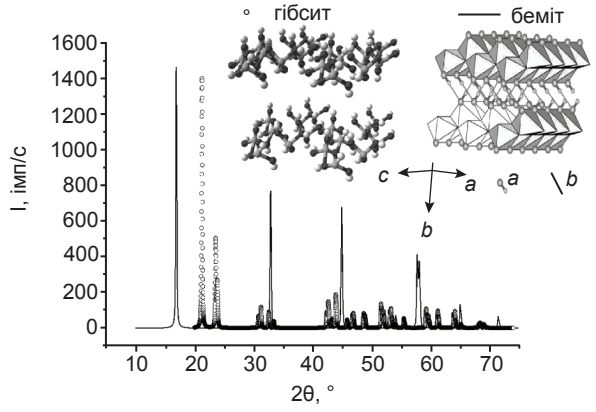


Рис. 1. Рентгенодифрактограми вихідного гібситу та синтезованого з нього беміту. На вставці — схематичні зображення структур гібситу і беміту

Беручи до уваги значення відстані між шарами (2,548 Å — для гібситу і 1,862 Å — для беміту) та розмір гостьових позицій всередині шару (R = 0,6—0,7 Å) такі структури можна представити як ансамбль паралельних гігантських макромолекул неорганічного краун — ефіру.

Саме в таких структурах слід очікувати можливості прояву раніше не спостережуваного молекулярно — ситового ефекту під час інтеркаляції в шаруваті матриці. Молекулярно—ситовий ефект для такого неорганічного краун — ефіру по відношенню до катіонів невеликого розміру, особливо літію, виражений в більшій степені, ніж у його органічних аналогів [5].

Переважний масив робіт з інтеркаляції гідроксиду алюмінію був присвячений, головним чином, вивченню його реакційної здатності при взаємодії з солями літію [6—9], проте на сьогоднішній день за нашими даними відсутні публікації щодо застосування таких унікальних об'єктів для Li^+-інтеркаляційних струмоутворюючих реакцій. Власне останньому і присвячена дана робота.

МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Вихідний гібсит монодиспергувався до розміру частинок ~42 ± 3 мкм. Беміт нами був отриманий з тригідроксиду алюмінію $Al(OH)_3$ шляхом фазового перетворення при його обробці плавиковою кислотою з наступною термовакуумною обробкою при 110 ºС та залишковому тиску ~10^{-1} мм рт. ст. впродовж чотирьох годин.

Для електрохімічних досліджень формувалися електроди площею 0,45 $см^2$ на нікелевій сітці.

Склад електроду визначався співвідношенням: активний матеріал — струмопровідна добавка (ацетиленова сажа) — в'яжучий агент як 85 %: 10 %: 5 %. Маса активного матеріалу не перевищувала 8 мг.

Термодинамічні закономірності літієвої інтеркаляції досліджувалися в трьохелектродній електрохімічній комірці з одномолярним розчином $LiBF_4$ в γ-бутиролактоні, літієвим протиелектродом і хлор-срібним електродом порівняння з органічним електролітом.

Кінетика процесів інтеркаляційного струмоутворення вивчалася методом імпедансної спектроскопії в діапазоні частот 10^{-3}—10^{6} Гц за допомогою вимірювального комплексу «AUTOLAB» фірми «ECO CHEMIE» (Нідерланди), укомплектованого комп'ютерними програмами FRA-2 та GPES. Рентгеноструктурний аналіз виконувався в Co-Kα — випромінюванні на дифрактометрі ДРОН-3М.

РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

На рис. 1 наведені рентгенограми гібситу (Aldrich) і синтезованого з нього беміту, які співпали з відповідними еталонними рентгенограмами бази даних CSM.

На рис. 2 наведені залежності змін енергій Гіббса ($\Delta G(x)$) Li-інтеркаляційної струмоутворюючої реакції гібситу (*а*) та беміту (*б*) від ступеня гостьового навантаження x (x — кількість впроваджених катіонів літію, що припадає на одну формульну одиницю відповідно $Al(OH)_3$ чи AlOOH).

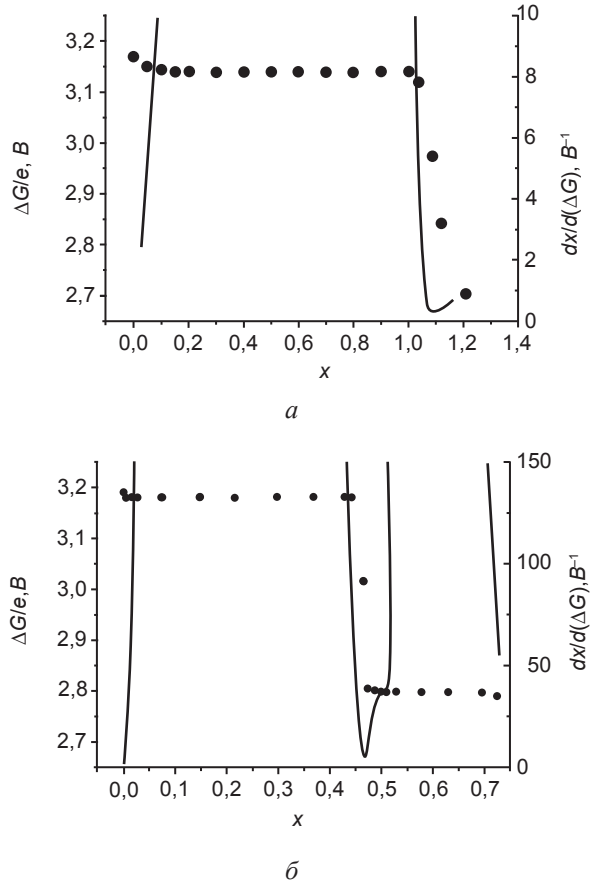


Рис. 2. Зміна енергії Гіббса процесу літієвої інтеркаляції $Li_xAl(OH)_3$ (*а*) і Li_xAlOOH (*б*) — (точки) та диференціальної ємності як функцій ступеня гостьового навантаження — (суцільна крива)

Бачимо, що на концетраційній x — осі гостьового навантаження Li_x AlOOH наявні інтервали сталості зміни вільної енергії Гіббса реакції впровадження Li^+ ($0 < x < 0{,}45$; $0{,}5 < x < 0{,}7$) для яких похідні $\partial x/\partial(\Delta G)$ прямують до безмежності (суцільна крива).

Це вказує на фазові переходи першого роду, тобто на існування в зазначених інтервалах двохфазних областей. Поява двохфазної області в багатьох випадках обумовлена сильною взаємодією «гостьових» катіонів з аніонами «господаря», при якій може виникати далекосяжний порядок аж до утворення сполуки постійного складу.

І у випадку, коли нова фаза буде знаходитися в рівновазі з попередньою, отримаємо гетерофазну систему з відповідним плато на x — $\Delta G(x)$ діаграмі. Поява другої двохфазної області при $0{,}5 < x < 0{,}7$ ($x = 1$ відповідає заповненості усіх октаедричних позицій між шарами) найімовірніше викликана перезаселенням гостьового літію у внутрішарові октаедричні позиції задля мінімізації енергії відштовхування.

Окіл точки мінімуму $x \approx 0{,}475$ на концентраційних залежностях диференціальної ємності найчастіше пов'язується з упорядкуванням гостьової підсистеми [10].

В концентраційному інтервалі «гостьового» навантаження $0{,}45 < x < 0{,}5$ утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання Li_xAlOOH — відповідні хронопотенціограми для кожного виміряного значення x представляли собою паралельні прямі до часової осі, зміщені у від'ємну сторону по відношенню до потенціалу хлорсрібного електрода порівняння на величину, пропорційну до кількості пропущеної електрики [11]. Рентгеноструктурний аналіз показав, що після інтеркаляції беміту появляється широкий дифракційний рефлекс в околі $2\theta = 23{,}345^\circ$.

Водночас спостерігається зміна положень дифракційних максимумів: при $2\theta = 16{,}79^\circ$ і $44{,}80^\circ$ вони зсуваються у великокутову область, відповідно до $2\theta = 16{,}98^\circ$ і $45{,}41^\circ$, а при $2\theta = 32{,}87^\circ$ — у малокутову на $2\theta = 0{,}25^\circ$ (рис. 3). Порівнюючи ці дані з результатами, отриманими для гібситу приходимо до висновку, що:

- перезаселення літію в гостьові позиції всередині шарів $Li_xAl(OH)_3$ відбувається при вищих значеннях $x = 1$. Це свідчить про те, що означені позиції всередині шарів беміту є більш енергетично вигідними, ніж в гібситі;
- молекулярно — ситовий ефект в беміті супроводжується утворенням і накопиченням стехіометричної (дальтонідної) фази, в той час, як $Li_xAl(OH)_3$ при $x > 1$ є сильно скорельованими бертолітними системами. З практичної точки зору даний механізм забезпечує збільшення питомої ємності (при розряді до 2,7 В) від ~300 мАгод/г (для беміту) до ~425 мАгод/г (для гібситу);
- структура розрядної кривої $Li_xAl(OH)_3$ є суттєво кращою, ніж Li_xAlOOH.

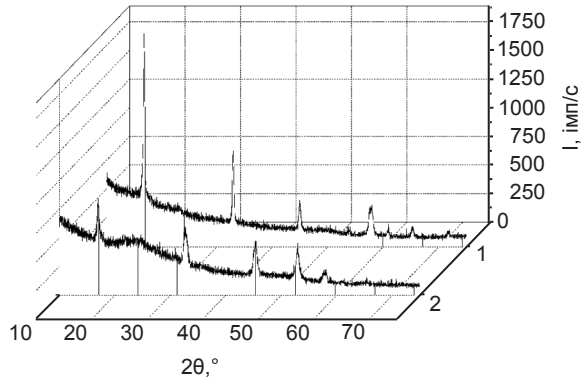
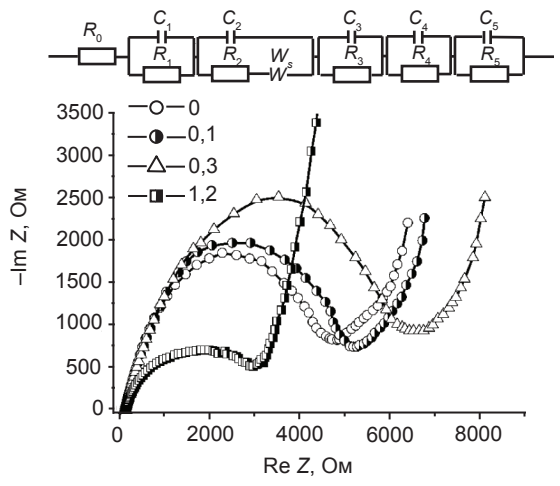


Рис. 3. Рентгенодифрактограми беміту до (1) і після (2) інтеркаляції літієм

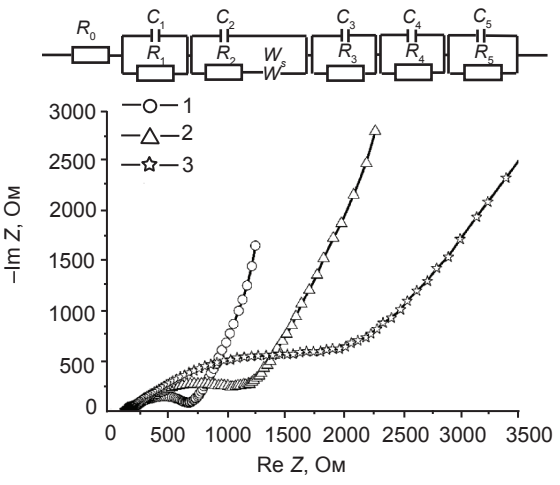
Кінетика процесів Li^+-інтеркаляційного струмоутворення при кімнатній температурі ні у $Li_xAl(OH)_3$, ні у Li_xAlOOH (рис. 4) не може бути описана класичною моделлю Рендлса-Ершлера [12], оскільки центри високочастотних дуг не лежать на осі дійсної складової комплексного імпедансу, а кут нахилу низькочастотних віток діаграм до цієї осі відрізняється від 45^0.

Найімовірнішою причиною останнього є те, що дифузія катіонів літію в об'ємі частинок досліджуваних гідроксидів алюмінію не описується ідеальним законом Фіка.

Це, в свою чергу, передбачає при побудові імпедансної моделі застосування в якості структурного дифузійного елементу кінечного імпедансу Варбурга. Моделювання отриманих залежностей здійснювалося



а



б

Рис. 4, *а* — діаграми Найквіста процесу літієвої інтеркаляції гібситу при різних значеннях *x*. На вставці — еквівалента електрична схема; *б* — діаграми Найквіста процесу літієвої інтеркаляції беміту для концентраційних інтервалів гостьового навантаження: 1 — першого фазового переходу I роду; 2 — нестехіометричних фаз впровадження; 3 — другого фазового переходу I роду. На вставці — еквівалента електрична схема

графо-аналітичним методом в середовищі програмного пакету ZView 2.3 (Scribner Associates). Як з'ясувалося, імпедансні моделі, які адекватно відповідають пакету експериментальних даних, є однотипними для обидвох матриць і представляються електричною схемою, наведеною на вставках до рис. 4. В ній опір R_0 — це опір електроліту, паралельна $R_1 \| C_1$ ланка відображає струмопроходження через пасиваційні плівки катоду і аноду, серія послідовно під'єднаних до модифікованої ланки Рендлса—Ершлера $C_2 \| (R_2—W_s)$ паралельних $R_3 \| C_3$, $R_4 \| C_4$ і $R_5 \| C_5$ ланок

моделює перенесення заряду відповідно через міжзеренні бар'єри, область просторового заряду у частинці беміту або гібситу та відображає потенціальний бар'єр для перезаселення катіонів з гостьових позицій між шарами до октаедричних позицій всередині шару.

Перевірка адекватності побудованої моделі пакету експериментальних даних показала добрі результати: коефіцієнт Крамерса—Кроніга не перевищував $3 \cdot 10^{-5}$, різницеві частотні залежності першого порядку мали повністю випадковий характер. Комп'ютерна параметрична ідентифікація отриманих імпедансних залежностей дала змогу визначити кінетичні параметри процесу для усіх значень x.

Її результати для принципово важливих для потужнісних характеристик джерел живлення параметрів даної схеми (крім параметрів, які цілковито залежать від технологічних режимів формування електродів) наведені на рис. 5.

Порівнюючи ці дані з результатами термодинамічного аналізу беміту та гібситу (рис. 2), бачимо відмінну кореляцію для першого з них, яка може служити підтвердженням припущення щодо природи фазового перетворення при $0{,}5 < x < 0{,}7$, оскільки при фіксації катіонів літію всередині шару і слід було очікувати суттєвого зменшення як коефіцієнту його дифузії (обернено пропорційного до W_S), так і супутнього росту опору стадії перенесення заряду з електроліту в матрицю беміту.

Для гібситу концентраційна поведінка є дещо іншою, а саме наведені на рис. 5 параметри, як видно, практично не міняються в результаті перезаселення гостьового літію у внутрішарові позиції. Це означає, що останній процес не є лімітуючим для кінетики інтеркаляції $Li_xAl(OH)_3$.

Таким чином молекулярно — ситовий ефект суттєво може впливати на процеси Li^+-інтеркаляційного струмоутворення і виступати потужним «інструментом» для покращення енергетично — потужнісних спроможностей літієвих джерел струму з катодами на основі шаруватих мінералів з ієрархічною архітектурою гостьових позицій.

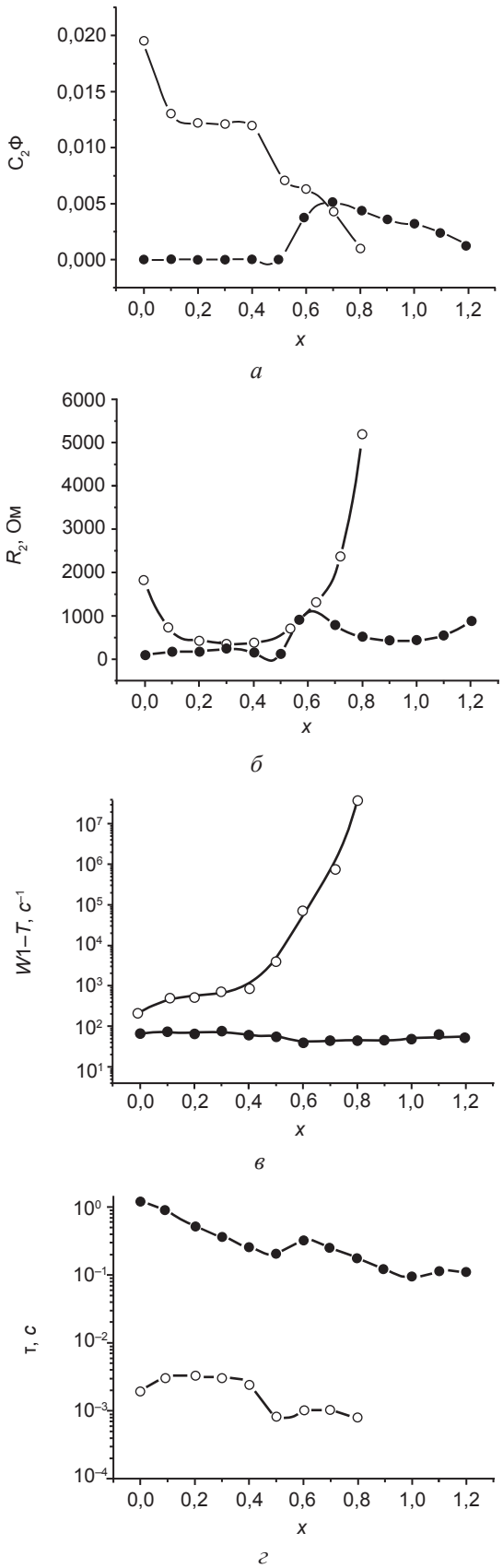


Рис. 5. Ємності подвійного електричного шару межі розділу з електролітом (*а*), опору стадії перенесення заряду з електроліту в тверду фазу (*б*), імпеданса Варбурга (*в*) та сталої часу релаксаційного процесу перезаселення катіонів у внутрішарові гостьові позиції (*г*) для $Li_xAl(OH)_3$, (темні кружечки) та Li_xAlOOH (світлі кружечки)

На закінчення наводимо таблицю порівняльних даних з питомої ємності катодних матеріалів літієвих джерел живлення [13], що є на ринку і запропонованих природних мінералів.

Таблиця 1

Питома ємність катодних матеріалів літієвих джерел струму при розряді до 2, 75 В

Катодний матеріал	Питома ємність катоду (мА*год/г)
CF_x (в елементах BR)	150
MnO_2 (в елементах CR)	160
Беміт	300
Гібсит	425

ВИСНОВКИ

1. Вперше доведена можливість безпосереднього застосування природних мінералів гібситу і беміту для ефективного Li^+-інтеркаляційного струмоутворення. Їх питома ємність складає відповідно 425 мАгод/г та 300 мАгод/г при розряді до напруги 2,7 В, що більш, ніж в 2 рази перевищує відповідні значення для катодних матеріалів, що є на ринку.
2. Процес інтеркаляції катіонів літію для $Li_xAl(OH)_3$ супроводжується утворенням двохфазних станів в інтервалі $0 < x < 1$. Для беміту наявні дві концентраційні області фазових переходів $0 < x < 0{,}45$ та $0{,}5 < x < 0{,}7$). При $0{,}45 < x < 0{,}5$ утворюється ряд нестехіометричних сполук інтеркалювання Li_xAlOOH.
3. Перезаселення літію в гостьові позиції всередині шарів $Li_xAl(OH)_3$ відбувається при вищих значеннях ($x = 1$), ніж для беміту ($x = 0{,}5$). При цьому молекулярно-ситовий ефект в беміті супроводжується утворенням і накопиченням стехіометричної (дальтонідної) фази, в той час, як $Li_xAl(OH)_3$ при $x > 1$ є бертолітними системами.
4. Кінетика процесу інтеркаляції беміту і гібситу характеризується кінетично-дифузійним контролем. Імпедансна модель є однотипною для обидвох матриць і включає дифузійний імпеданс Варбурга для неідеальної дифузії.
5. На термодинаміку і кінетику літій — інтеркаляційного струмоутворення в досліджених структурах суттєво впливає молекулярно — ситовий ефект, виступаючи потужним «інструментом» для покращення енергетично — потужнісних спроможностей катодів літієвих джерел струму.

ЛІТЕРАТУРА

1. Онищенко Д. В., Цветников А. К., Попович А. А. и др. Синтез новых катодных материалов для литиевых химических источников тока // Электронный научный журнал «Исследовано в России». — 2007. — № 118. — С. 1232—1242.
2. Пидлужна А. Ю., Григорчак И. И., Никипанчук М. В., Остафийчук Б. К., Будзуляк И. М., Мицов М. М., Яблонь Л. С. Интеркаляционное токообразование в тальке, легированном кислородом и серой // Электрохимия. — 2012. — Т. 48, № 5. — С. 598—602.
3. Григорчак. І. І. Тальк, як новий матеріал — «господар» в інтеркаляційних нанотехнологіях // Доповіді НАН України. — 2002. — № 6. — С. 110—113.
4. Солодкий Н. Ф., Шамриков А. С., Погребенков В. М. Минерально-сырьевая база Урала для керамической, огнеупорной и стекольной промышленности. Справочное пособие / Под ред. проф. Г. Н. Масленниковой. — Томск: Изд-во ТПУ, 2009. — 332 с.
5. Исупов В. П. Интеркаляционные соединения гидроксида алюминия // Журнал структурной химии. — 1999. — Т. 40, № 5. — С. 832—848.
6. Исупов В. П., Немудрый А. П., Коцупало Н. П., Самсонова Т. И. О взаимодействии гидроокиси алюминия с водными растворами хлорида лития. // Химия и технология редких, цветных металлов и солей. Тез. Докладов. — Фрунзе: Илим, 1982. — С. 336.
7. Немудрый А. П., Исупов В. П., Коцупало Н. П. К вопросу о механизме взаимодействия гидраргиллита с водными растворами хлорида лития // Тезисы Докладов VI Всесоюзной конференции по химии и технологий

редких щелочных элементов. — М.: Наука, 1983. — С. 9—10.
8. Патент № 4348295 (USA) / Crystalline lithium aluminates. Burba J. L. — РЖХим, 1983. — 12Л49П.
9. Isupov V. P., Chupakhina L. E. Intercalation Method for the Production of Active Aluminium Hydroxide // Chemistry for Sustainable Development. — 1994. — Vol. 2, No. 2—3. — P. 535—539.
10. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // Modern Aspects of Electrochemistry. — 1983. — No. 15. — P. 235—261.
11. Кабанов Б. Н., Чекавцев А. В., Петухова П. И., Томашова Н. Н., Киселев И. Г. Катодное внедрение лития в графит, стеклоуглерод и алюминий // Электрохимия. — 1986. — Т. 22, № 3. — С. 415—417.
12. Стойнов З. Б., Графов Б. М., Саввова-Стойнова Б. С., Елкин В. В. Электрохимический импеданс. — М.: Наука, 1991. — 336 с.
13. Tuck, Clive D. S. Modern battery technology. — N. Y.: Ellis Horwood, 1991. — P . 579.

LITERATURA

1. Onischenko D. V., Cvetnikov A. K., Popovich A. A. i dr. Sintez novyh katodnyh materialov dlya litievyh himicheskih istochnikov toka // Elektronnyj nauchnyj zhurnal «Issledovano v Rossii». — 2007. — No. 118. — P. 1232—1242.
2. Pidluzhna A. Yu., Grigorchak I. I., Nikipanchuk M. V., Ostafijchuk B. K., Budzulyak I. M., Micov M. M., Yablon' L. S. Interkalyacionnoe tokoobrazovanie v tal'ke, legirovannom kislorodom i seroj // Elektrohimiya. — 2012. — Vol. 48, No. 5. — P. 598—602.
3. Grigorchak. I. I. Tal'k, yak novij material — «gospodar» v interkalyacijnih nanotehnologiyah // Dopovidi NAN Ukraïni. — 2002. — No. 6. — P. 110—113.
4. Solodkij N. F., Shamrikov A. S., Pogrebenkov V. M. Mineral'no-syr'evaya baza Urala dlya keramicheskoj, ogneupornoj i stekol'noj promyshlennosti. Spravochnoe posobie / Pod red. prof. G. N. Maslennikovoj. — Tomsk: Izd-vo TPU, 2009. — 332 p.
5. Isupov V. P. Interkalyacionnye soedineniya gidroksida alyuminiya // Zhurnal strukturnoj himii. — 1999. — Vol. 40, No. 5. — P. 832—848.
6. Isupov V. P., Nemudryj A. P., Kocupalo N. P., Samsonova T. I. O vzaimodejstvii gidrookisi alyuminiya s vodnymi rastvorami hlorida litiya. // Himiya i tehnologiya redkih, cvetnyh metallov i solej. Tez. Dokladov — Frunze: Ilim, 1982. — P. 336.
7. Nemudryj A. P., Isupov V. P., Kocupalo N. P. K voprosu o mehanizme vzaimodejstviya gidrargillita s vodnymi rastvorami hlorida litiya // Tez. Dokladov VI Vsesoyuznoj konferencii po himii i tehnologij redkih schelochnyh elementov. — M.: Nauka, 1983. — P. 9—10.
8. Patent № 4348295 (USA) / Crystalline lithium aluminates. Burba J. L. — RZhHim, 1983. — 12L49P.
9. Isupov V. P., Chupakhina L. E. Intercalation Method for the Production of Active Aluminium Hydroxide // Chemistry for Sustainable Development. — 1994. — Vol. 2, No. 2—3. — P. 535—539.
10. McKinnon W. R., Haering R. R. Physical mechanisms of intercalation // Modern Aspects of Electrochemistry. — 1983. — No. 15. — P. 235—261.
11. Kabanov B. N., Chekavcev A. V., Petuhova P. I. Tomashova N. N., Kiselev I. G. Katodnoe vnedrenie litiya v grafit, steklouglerod i alyuminij // Elektrohimiya. — 1986. — Vol. 22, No. 3. — P. 415—417.
12. Stojnov Z. B., Grafov B. M., Savvova-Stojnova B. S., Elkin V. V. Elektrohimicheskij impedans. — M.: Nauka, 1991. — 336 p.
13. Tuck, Clive D. S. Modern battery technology. — N. Y.: Ellis Horwood, 1991. — P . 579.

УДК 539.2

ВЛИЯНИЕ ВЫСОКОЭНЕРГЕТИЧЕСКОГО ПРОТОННОГО ОБЛУЧЕНИЯ НА СТРУКТУРУ И НАПРЯЖЕННО-ДЕФОРМИРОВАННОЕ СОСТОЯНИЕ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫХ ПОКРЫТИЙ КВАЗИБИНАРНОЙ СИСТЕМЫ TIC-WC

О. В. Соболь[1], О. А. Шовкопляс[2]

[1]*Национальный технический университет «Харьковский политехнический институт», Украина,*

[2]*Сумской государственный университет, Украина*

Поступила в редакцию 04. 03. 2014

Методами широкоугловой рентгеновской дифрактометрии в сочетании с тензометрией изучено влияние облучения протонами ионно-плазменных покрытий квазибинарной системы TiC-WC на изменение их характеристик в триаде фазовый состав — структура (субструктура) — напряженно-деформированное состояние. Установлено, что используемая квазибинарная система является устойчивой по своим фазово-структурным характеристикам к облучению протонами с энергией 200 кэВ до дозы $6{,}5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$. Существенные изменения под действием облучения происходят только в напряженно-деформированном состоянии. Обсуждены физические причины наблюдаемых эффектов.

Ключевые слова: ионно-плазменные покрытия, квазибинарная система, фазовый состав, структура, субструктура, напряженно-деформированное состояние, облучение протонами.

ВПЛИВ ВИСОКОЕНЕРГЕТИЧНОГО ПРОТОННОГО ОПРОМІНЕННЯ НА СТРУКТУРУ ТА НАПРУЖЕНО-ДЕФОРМОВАНИЙ СТАН ЙОННО-ПЛАЗМОВИХ ПОКРИТТІВ КВАЗІБІНАРНОЇ СИСТЕМИ TIC-WC

О. В. Соболь, О. А. Шовкопляс

Методами ширококутової рентгенівської дифрактометрії у поєднанні з тензометрією вивчено вплив опромінення протонами йонно-плазмових покриттів квазібінарної системи TiC-WC на зміну їх характеристик у тріаді фазовий склад — структура (субструктура) — напружено-деформований стан. Установлено, що використовувана квазібінарна система є стійкою за своїми фазово-структурними характеристиками до опромінення протонами з енергією 200 кеВ до дози $6{,}5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$. Суттєві зміни під дією опромінення відбуваються тільки в напружено-деформованому стані. Обговорені фізичні причини спостережуваних ефектів.

Ключові слова: йонно-плазмові покриття, квазібінарна система, фазовий склад, структура, субструктура, напружено-деформований стан, опромінення протонами.

INFLUENCE HIGH ENERGY PROTON IRRADIATION ON STRUCTURE AND STRESS-STREIN STATE ION-PLASMA COATING QUASI-BINARY SYSTEM TIC-WC

O. V. Sobol', O. A. Shovkoplyas

Using wide angle X-ray diffraction methods in conjunction with tensometry studied the effect of proton irradiation of ion-plasma coatings quasi-binary system TiC-WC.na change their characteristics in the triad phase composition — structure (substructure) — stress-strain state. Found that used quasi-binary system is stable in its phase-structural characteristics to irradiation with protons with an energy of 200 keV to a dose of $6.5\cdot10^{17}$ cm^{-2}. Significant changes under irradiation occur only in

 © Соболь О. В., Шовкопляс О. А., 2014

stress-strain state. Physical reasons for the effects observed have been discussed.
Keywords: ion-plasma coatings, quasi-binary system, phase composition, structure, substructure, stress-strain state, proton irradiation.

ВВЕДЕНИЕ

Проблема надежности и долговечности материалов и приборов аэрокосмической техники стала особенно важной и актуальной в связи с их применением в космических аппаратах с длительными сроками эксплуатации (15—20 лет).

Главная трудность на пути решения данной проблемы — это недостаточный уровень фундаментальных знаний и физических представлений о природе, механизмах и закономерностях (на атомном и молекулярном уровнях) основных элементарных актов и процессов, которые происходят в конструкционных материалах при сильном воздействии на них многих факторов космического пространства. При этом необходимо отметить, что по степени влияния на структуру и свойства материалов наибольшее воздействие оказывает высокоэнергетическое облучение протонами и электронами. Для моделирования такого влияния используются комплексные имитаторы, в которых облучение осуществляется в смешанных пучках с помощью ускорителя протонов и электронов в рабочем диапазоне энергий 50—200 кэВ при величине суммарного тока 0,01—20 мкА и плотности потока $5{,}2\cdot10^{8}$—$1{,}0\cdot10^{12}$ част/см$^2\cdot$с [1].

К материалам со стойкими к радиационному воздействию функциональными свойствами относятся композиты из тяжелой матрицы и легкого наполнителя [2]. В качестве таких материалов хорошую перспективу имеют системы из твердого раствора в металлической матричной решетке и легкого элемента внедрения, такого как углерод, азот или бор [3—5].

В данной работе поставлена цель исследовать влияние облучения в скрещенных потоках протонов и электронов на фазовый состав, структуру, субструктуру и напряженное состояние покрытий квазибинарных систем на основе металлического твердого раствора из атомов титана и вольфрама в сочетании с элементом внедрения — углеродом. При этом следует отметить, что используемая в работе титан-вольфрамовая матрица уже априори является стойкой к действию электронного облучения с энергией 40 кэВ, т. к. для имеющих большие атомные массы титана и вольфрама облучение электронами приведет только к небольшому нагреву за счет увеличения амплитуды колебания атомов в узлах решетки [6].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Методом магнетронного распыления на постоянном токе в атмосфере Ar мишеней квазибинарной системы TiC-WC в широком диапазоне составов (от 90 мол. % до 10 мол. % TiC) (диаметр мишени равен 50 мм, толщина — 4 мм) получены ионно-плазменные конденсаты на подложках из монокристаллического кремния (111) толщиной около 300 мкм и бериллиевые ленты толщиной 20 мкм. Температура осаждения (T_S) составляла 570 К и 770 К. Давление аргона (p_{Ar}) в вакуумной камере в процессе распыления мишени составляло 0,1—0,2 Па. Скорость нанесения покрытия 0,3 нм/с.

Облучение проводилось пучком протонов и электронов, который был развернут на площадь 100 см^2 при общем токе протонов и электронов 5—20 мкА.

Принцип действия применяемого ускорителя протонов заключается в том, что с помощью высокочастотного источника питания происходит ионизация нейтрального водорода H_2 с образованием ионов H_1^+, H_2^+, H_3^+.

Из области ионизации с помощью вытягивающего электрода добываются заряженные частицы, которые проходят сквозь фокусирующую систему и направляются в магнитное поле масс-анализатора с углом поворота 60°. Подбирая соответствующую напряженность магнитного поля можно выделять ионы нужной массы и направлять их в ускорительную трубку, где за счет высокого напряжения (до 200 кВ) энергию ионов можно довести до 200 кэВ. Рабочий объем вакуумной камеры, где осуществляются испытания, откачивался турбомолекулярным

насосом, оборудованным также азотными ловушками и экранами. Время экспозиции составило 14,5 часов, что отвечает дозе облучения $6{,}5 \cdot 10^{17}$ см$^{-2}$. При облучении температура поверхности покрытия не превышала 370 К.

Рентгендифракционные исследования образцов осуществлялись на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu-K_α при регистрации рассеяния в дискретном режиме съемки с шагом сканирования, который задавался в интервале $\Delta(2\vartheta) = 0{,}01$—$0{,}05$ в зависимости от полуширины и интенсивности дифракционных линий. Время экспозиции в точке составляло 20—100 с.

Для поточечной регистрации использовались электронные блоки управления и передачи информации (БУИП-2), (БУИП-3М). Выделение дифракционных профилей для анализа субструктурных характеристик методом аппроксимации осуществлялось с использованием программных пакетов «New_profile» [7] и «ScecDec» [8]. 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.

Макронапряженно-деформированное состояние в ионно-плазменных конденсатах изучалось методом рентгеновской тензометрии путем проведения многократных наклонных съемок («a-$\sin^2\psi$»-метод).

В случае поликристаллических ионно-плазменных покрытий с кубической решеткой кристаллической фазы (квазибинарная система WC-TiC) использовалась стандартная схема съемки отражений от плоскости (511) при углах наклона 30, 45 и 60°.

Для сильнотекстурированных покрытий (с шириной кривой качания $\Delta\psi < 10°$) для съемки использовался модифицированный «a-$\sin^2\psi$»-метод, в котором производилась съемка дифракционных пиков от плоскости текстуры (333), а также от плоскостей (331), (420), (422) и (511) под соответствующими кристаллографическими углами к плоскости текстуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Энергия 200 кэВ, придаваемая в имплантационном ускорителе протонам определяет на уровне микрона расчетную глубину дефектообразования (с учетом страгглинга) при их бомбардировке покрытия [9], что сопоставимо с информативной глубиной для данных материалов рентгендифракционных исследований в Cu-K_α излучении.

Учитывая, что при облучении покрытия действует термический фактор, вначале отдельно было рассмотрено влияние температуры на фазово-структурное состояние покрытий. Для этого были получены покрытия при разной температуре подложки при осаждении.

На рис. 1 приведены дифракционные спектры покрытий квазибинарной системы TiC-WC с эквиатомным содержанием титана и вольфрама. Как видно из дифракционных спектров, увеличение температуры подложки при конденсации, что отвечает наиболее сильному проявлению термического фактора [10], не приводит к изменению фазового состава, а влияет на тип преимущественной ориентации роста кристаллитов (аксиальной текстуры). Видно, что при относительно невысокой температуре подложки при осаждении (спектр 1 на рис. 1) формируется преимущественная ориентация кристаллитов с плоскостью (111), параллельной поверхности роста.

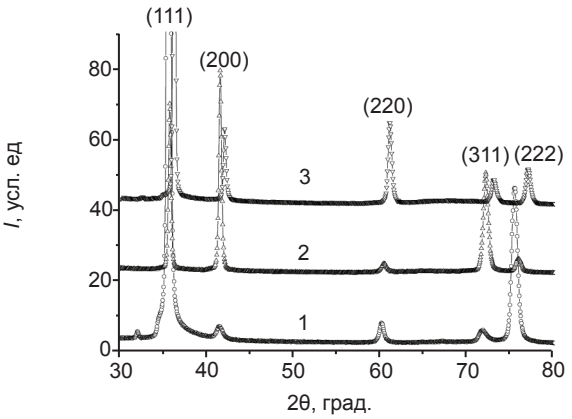


Рис. 1. Участки дифракционных спектров покрытий состава 50 мол % TiC — 50 мол. % WC, полученных при: 1 — 570 К, 2 — 770 К, 3 — 970 К

Повышение температуры при осаждении приводит к смене преимущественной ориентации роста (111) при низкой температуре

на (100) при =770 К и (110) при =970 К (спектры 2 и 3 на рис. 1 соответственно). Такое изменение преимущественного роста обусловлено повышением поверхностной подвижности осаждаемых частиц при увеличении температуры подложки при осаждении. Отметим, что степень совершенства такой текстуры роста повышается с увеличением толщины покрытия [11].

Облучение в скрещенных потоках определяет комплексное терморадиационное действие, где действие имплантации протонов высокой энергии является определяющим, что делало необходимым проведения полного комплекса исследований такого влияния, т. е. влияния на: 1 — фазовый состав, 2 — структуру и субструктурные характеристики, 3 — напряженно-деформированное состояние.

Как показал сравнительный анализ дифрактограмм, спектр дифракционных пиков до и после облучения не изменился. На рис. 2 и 3 приведены спектры для двух составов с диаметрально различным содержанием вольфрам/титан компонент.

Спектры на рисунке 2 соответствуют преимущественному содержанию атомов титана в металлической основе покрытия, а спектры на рисунке 3 — преимущественному содержанию атомов вольфрама.

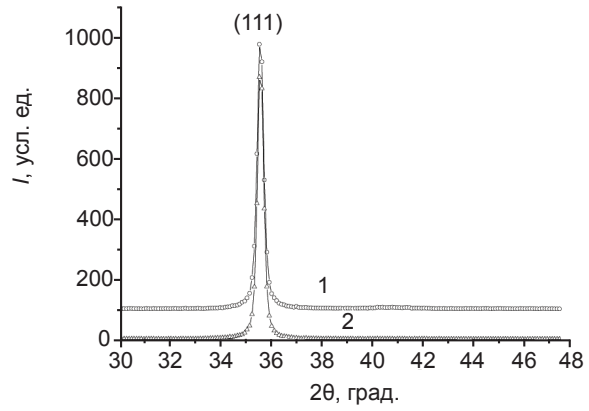


Рис. 2. Участки дифракционного спектра покрытия состава 90 мол. % TiC — 10 мол. % WC, полученного при T_s = 570 К; 1 — исходный, 2 — после облучения

Видно, что как для большого, так и для малого содержания TiC составляющей дифракционные спектры практически не изменили свой вид (образование новых фаз под действием облучения не выявляется), при этом сохранилось и соотношение интенсивностей дифракционных пиков от разных плоскостей.

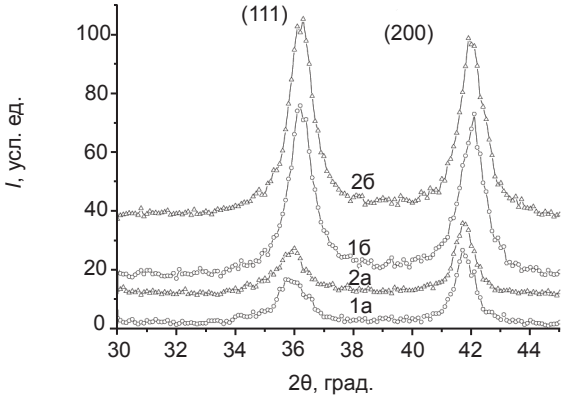


Рис. 3. Участки дифракционных спектров покрытий состава 20 мол. % TiC — 80 мол. % WC, полученных при T_s = 570 К (*а*) и T_s = 770 К (*б*), 1 — исходный, 2 — после облучения

Таким образом, можно считать стабильным к действию облучения имитирующего факторы открытого пространства фазовый состав и структуру (на уровне текстуры) покрытия карбидных квазибинарных систем.

Анализ субструктурных характеристик, проведенных по уширению дифракционных рефлексов покрытий до и после облучения показал, что размер кристаллитов практически не изменяется, оставаясь на уровне 28—31 нм в случае сильной текстуры [111] при большом содержании TiC составляющей (рис. 2), на уровне значительно меньшего размерного диапазона 8—9 нм при большом содержании WC составляющей и температуре осаждения 570 К (рис. 3*а*) и на уровне 10—12 нм при большом содержании WC составляющей и температуре осаждения 770 К (рис. 3*б*).

Отметим, что при малом содержании TiC составляющей в покрытиях кроме малого размера зерен-кристаллитов характерным является отсутствие текстурированности при температуре осаждения 570 К и появление слабой текстуры (111) с шириной кривой качания 23° при более высокой температуре осаждения 770 К (рис. 3*б*).

По данным [12] в TiC покрытиях переход к текстуре [111] наблюдается при повышении относительного содержания углерода в конденсате.

Таким образом, покрытия квазибинарной системы TiC-WC показали стойкость к облучению как на уровне фазового состава, так и на структурно-субструктурном уровне.

Для исследования напряженно-деформированного состояния в работе использовался «a-$\sin^2\psi$»-метод. Исследуемые покрытия находились под действием сжимающих напряжений, приводящих к деформации сжатия в плоскости роста покрытия. Это проявлялось в уменьшении периода решетки с увеличением угла наклона ψ от нормали к плоскости поверхности. Величина деформации сжатия кристаллической решетки в покрытиях с низким содержанием TiC составляющей (10—30 мол. %) в постконденсационном состоянии была –0,5…–1,4 %. При большом содержании TiC составляющей (70—90 мол. %) максимальное значение деформации сжатия в покрытии было выше и достигало –2,4…–2,5 %.

Высокие значения упругой деформации в покрытиях с большим содержанием TiC составляющей объясняются большей силой связи в TiC фазе по сравнению с WC (об этом можно судить, исходя из отрицательной энтальпии образования TiC, которая почти в 5 раз выше, чем WC [13]). В табл. 1 приведены результаты исследования макродеформированного состояния необлученной и облученной частей покрытия (для уменьшения ошибки при сравнении половина покрытия плотно закрывалась металлической фольгой, что позволяло оставаться пленке под фольгой в исходном (необлученном) состоянии).

В последней колонке таблицы приведены данные по периоду решетки в ненапряженном сечении, которые показывают непрерывное снижение периода при увеличении WC составляющей, что определяется меньшим радиусом атомов и ионов вольфрама в сравнении с атомами и ионами титана.

Как видно из табл. 1 наблюдается общая для всех исследованных образцов тенденция: облучение приводит к частичной релаксации исходной деформации сжатия.

При этом в покрытиях с наибольшей исходной упругой деформацией сжатия (что отвечает образцам с самым большим содержанием TiC составляющей) такая релаксация наименьшая по сравнению с исходной (колонка $\Delta\varepsilon/\varepsilon$ в таблице 1, где $\Delta\varepsilon$ — разница между деформацией в исходном состоянии и после облучения). Относительное изменение для состава 90 мол. % TiC — 10 мол. % WC при дозе облучения протонами $6{,}5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$ составляет 25 %. В облученном при тех же условиях покрытии состава 80 мол. % TiC — 20 мол. % WC относительное уменьшение упругой деформации сжатия составило 29,5 %.

Наибольшее относительное изменение исходной упругой деформации сжатия происходит в покрытиях наиболее обогащенных WC составляющей. Наблюдаемый характер релаксации структурной деформации сжатия в кристаллитах покрытия можно объяснить исходя из модели каскадообразования при облучении высокоэнергетичными протонами. При объяснении с этих позиций, в

Таблица 1

Результаты исследования макродеформированного состояния покрытий «a-$\sin^2\psi$»-методом

Состав покрытия	T_s, К	ε, %		Δε/ε, %	a_0, нм
		исходный	облученный		
90 мол. %TiC – 10 мол.% WC	570	–2,4	–1,8	25	0,4332
80 мол. %TiC – 20 мол.% WC	570	–2,2	–1,55	29,5	0,4327
30 мол. %TiC – 70 мол.% WC	570	–1,27	–0,65	49	0,4293
20 мол. %TiC – 80 мол.% WC	770	–0,95	–0,4	58	0,4287

материале с преобладанием карбида с малой отрицательной величиной энтальпии образования (в данном случае WC) каскадообразование облегчено, а соответственно, в большей степени становится возможным релаксация исходных напряжений сжатия, обусловленных избыточными межузельными атомами в исходном (непосредственно после получения) состоянии покрытия. В каскаде смещений происходит аннигиляция части избыточных межузельных атомов с вакансиями, радиационно-стимулированными в процессе облучения. Тем самым обеспечивается частичная релаксация исходной структурной упругой деформации сжатия, что и наблюдается в облученных покрытиях.

ВЫВОДЫ

1. Методами рентгеновской дифрактометрии в сочетании с тензометрией изучено влияние облучения протонами на фазовый состав, структуру, субструктуру и напряженно-деформированное состояние ионно-плазменных покрытий квазибинарной системы TiC-WC.
2. Установлено, что при высокодозном облучении (доза $6{,}5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$) протонами с энергией 200 кэВ ионно-плазменных покрытий квазибинарной системы TiC-WC с разным соотношением составляющих, в триаде: фазовый состав — структура (субструктура) — напряженно-деформированное состояние существенные изменения происходят только в напряженно-деформированном состоянии.
3. Под действием облучения происходит релаксация ростовой деформации сжатия, которая наиболее сильно проявляется в покрытиях обогащенных WC составляющей, достигая относительного изменения на 58 % при дозе облучения протонами 6, $5\cdot10^{17}$ см$^{-2}$.

ЛИТЕРАТУРА

1. Абраимов В. В., Негода А. А., Колыбаев Л. В. Комплексная имитация факторов космического пространства // Космічна наука і технологія. — 1995. —Т. 1, № 2—6. — С. 76—80.
2. Радиационное материаловедение / Под ред. Паршина А. М. и Тихонова А. Н. — СПб.: Изд-во СПбГПУ, 2003. — 331 с.
3. Wang W. Y., Dong X. M., Xu J., Xie J. P., G. L. and Li L. L. Influence of the TiC content on microstructure and wear resistance of laser surface alloying coatings // Rev. Adv. Mater. — 2013. — Sci. 33. — P. 102—105.
4. Dobrzański L. A., Żukowska L.W., Structure and properties of gradient PVD coatings deposited on the sintered tool materials // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering. — 2011. — Vol. 44/2. — P. 115—139.
5. Andrievski R. A. Radiation stability of nanomaterials. // Nanotechnologies in Russia 6. — 2011. — No. 5—6. — P. 357—369.
6. Комаров Ф. Ф. Ионная имплантация в металлы — М.: Металлургия, 1990. — 216 с
7. Решетняк М. В., Соболь О. В. Расширение возможностей анализа структуры и субструктурных характеристик нанокристаллических конденсированных и массивных материалов квазибинарной системы W_2B_5–TiB_2 при использовании программы обработки рентгендифракционных данных «New_profile» // Физическая инженерия поверхности. — 2008. — Т. 6, № 3—4. — С. 180—188.
8. Shovkoplyas O. A., Sobol' O. V. Regularities in Forming the Phase Composition, Structure, Substructure and Growth Morphology of Nanostructured Ion-plasma Coatings of Quasibinary Section Ti-W-B System // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties. — 2013. — Vol. 2, No. 1. — 01001(3PP).
9. Буренков А. Ф., Комаров Ф. Ф., Кумахов М. А., Темкин М. М.. Пространственные распределения энергии, выделенной в каскадах атомных столкновений в твердых телах. — М.: Энергоатомиздат, 1985. — 248 с.
10. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Clemens H. Self-organized Nanostructures in Hard Ceramic Coatings // Advanced Engineering Materials. — 2005. — Vol. 7, No. 12. — P. 1071—1082.
11. Sobol' O. V., Shovkoplyas O. A. On Advantages of X-Ray Schemes with Orthogonal Diffraction Vectors for Studying the Structural State of Ion-Plasma Coatings // Technical Physics Letters. — 2013.— Vol. 39, No. 6. — P. 536—539.
12. Li-Ying Kuo and Pouyan Shen On the condensation and preferred orientation of TiC nanocrystals — effects of electric field, substrate temperature and second phase // Materials Science and Engineering A. — 2000. — Vol. 276, No. 1—2. — P. 99—107.

13. Самсонов Г. В., Упадхая Г. Ш., Нешпор В. С., Физическое материаловедение карбидов. — Киев: Наукова думка, 1974. — 456 с.

LITERATURA

1. Abraimov V. V., Negoda A. A., Kolybaev L. V. Kompleksnaya imitaciya faktorov kosmicheskogo prostranstva // Kosmichna nauka i tehnologiya. — 1995. —T. 1, No. 2—6. — P. 76—80.
2. Radiacionnoe materialovedenie / Pod red. Parshina A. M. i Tihonova A. N. — SPb.: Izd-vo SPbGPU, 2003. — 331 p.
3. Wang W. Y., Dong X. M., Xu J., Xie J. P., G. L. and Li L. L. Influence of the TiC content on microstructure and wear resistance of laser surface alloying coatings // Rev. Adv. Mater. — 2013. — Sci. 33. — P. 102—105.
4. Dobrzański L. A., Żukowska L.W., Structure and properties of gradient PVD coatings deposited on the sintered tool materials // Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering — 2011. — Vol. — 44/2. — P. 115—139.
5. Andrievski R. A. Radiation stability of nanomaterials. // Nanotechnologies in Russia 6. — 2011. — No. 5—6. — P. 357—369.
6. Komarov F. F. Ionnaya implantaciya v metally — M.: Metallurgiya, 1990. — 216 p.
7. Reshetnyak M. V., Sobol' O. V. Rasshirenie vozmozhnostej analiza struktury i substrukturnyh harakteristik nanokristallicheskih kondensirovannyh i massivnyh materialov kvazibinarnoj sistemy W_2B_5-TiB_2 pri ispol'zovanii programmy obrabotki rentgendifrakcionnyh dannyh «New_profile» // Fizicheskaya inzheneriya poverhnosti. — 2008. Vol. 6, No. 3—4. — P. 180—188.
8. Shovkoplyas O. A., Sobol' O. V. Regularities in Forming the Phase Composition, Structure, Substructure and Growth Morphology of Nanostructured Ion-plasma Coatings of Quasibinary Section Ti-W-B System // Proceedings of the International Conference Nanomaterials: Applications and Properties — 2013. — Vol. 2, No. 1. — 01001(3PP).
9. Burenkov A. F., Komarov F. F., Kumahov M. A., Temkin M. M. Prostranstvennye raspredeleniya energii, vydelennoj v kaskadah atomnyh stolknovenij v tverdyh telah. — M.: Energoatomizdat, 1985. — 248 p.
10. Mayrhofer P. H., Mitterer C., Clemens H. Self-organized Nanostructures in Hard Ceramic Coatings // Advanced Engineering Materials. — 2005. —Vol. 7, No. 12. — P. 1071—1082.
11. Sobol' O. V., Shovkoplyas O. A. On Advantages of X-Ray Schemes with Orthogonal Diffraction Vectors for Studying the Structural State of Ion-Plasma Coatings // Technical Physics Letters. — 2013.— Vol. 39, No. 6. — P. 536—539.
12. Li-Ying Kuo and Pouyan Shen On the condensation and preferred orientation of TiC nanocrystals — effects of electric field, substrate temperature and second phase // Materials Science and Engineering A. — 2000. — Vol. 276, Issues 1—2. — P. 99—107.
13. Samsonov G. V., Upadhaya G. Sh., Neshpor V. S., Fizicheskoe materialovedenie karbidov. — Kiev: Naukova dumka, 1974. — 456 p.

УДК 535.32/58;539.216.2

ФОТОИНДУЦИРОВАННЫЕ СПЕКТРЫ ЭКСТИНКЦИИ В ТОНКИХ ВОЛНОВОДНЫХ ПЛЕНКАХ AgCl-Ag

В. К. Милославский, Л. А. Агеев, В. М. Резникова
Харьковский национальний университет имени В. Н. Каразина, Украина

Поступила в редакцию 28. 02. 2014

Приведены результаты экспериментального и теоретического исследования спектров экстинкции пленок AgCl-Ag с толщиной, необходимой для возбуждения предельной волноводной TE_0-моды при облучении поляризованным лазерным светом λ_0 = 407 нм. Последовательно были исследованы спектры до и после облучения пленок. В каждом из двух случаев рассчитаны спектры пропускания и поглощения пленки с помощью формул, использующих модель эффективной диэлектрической проницаемости. Установлено, что спектр экстинкции состоит из двух слагаемых: спектра поглощения и спектра рассеяния. Показано, что после облучения спектр поглощения распадается на две полосы, которые различаются по дисперсии и форме и определяют дихроизм. Объяснен низкочастотный сдвиг спектрального провала в спектре рассеяния относительно провала в экспериментальном спектре экстинкции.

Ключевые слова: фоточувствительная волноводная пленка; лазерный пучок; линейная поляризация; спектр экстинкции; спектр поглощения; дихроизм; эффективная диэлектрическая проницаемость.

ФОТОІНДУКОВАНІ СПЕКТРИ ЕКСТИНКЦІЇ В ТОНКИХ ХВИЛЕВОДНИХ ПЛІВКАХ AgCl-Ag

В. К. Милославський, Л. О. Агєєв, В. М. Рєзнікова

Приведені результати експериментального і теоретичного дослідження спектрів екстинкції плівок AgCl-Ag з товщиною, необхідною для збудження граничної хвилеводною TE_0-моди при опроміненні поляризованим лазерним світлом з λ_0 = 407 нм. Послідовно були досліджені спектри до і після опромінення плівок. У кожному з двох випадків розраховані спектри пропускання і поглинання плівки за допомогою формул, що використовують модель ефективної діелектричної проникності. Встановлено, що спектр екстинкції складається з двох доданків: спектру поглинання та спектру розсіяння. Показано, що після опромінення спектр поглинання розпадається на дві смуги, які розрізняються по дисперсії і формі і визначають дихроизм. Пояснено низькочастотний зсув спектрального провалу в спектрі розсіяння відносно провалу в експериментальному спектрі екстинкції.

Ключові слова: фоточутлива хвилеводна плівка; лазерній пучок; лінійна поляризація; спектр екстинкції; спектр поглинання; дихроїзм; ефективна діелектрична проникність.

PHOTOINDUCED EXTINCTION SPECTRA IN THE THIN WAVEGUIDE AgCl-Ag FILMS

V. K. Miloslavsky, L. A. Ageev, V. Rieznikova

The results of experimental and theoretical research of extinction spectra of the AgCl-Ag films with thickness required for the excitation of marginal TE_0-mode when irradiated with polarized laser light with λ_0 = 407 nm. The spectra were investigated before and after irradiation of the films correspondingly. In each of the two cases the absorbance and transmittance spectra of the film were calculated by the formula using the model of the effective dielectric permittivity. It is established that the range of extinction consists of two components: the absorption and scattering spectra. It is shown that after the radiation the absorption spectrum is divided into two bands, which differ by the dispersion and the form and they determine the dichroism. The low-frequency spectral shift of the minimum of the scattering spectrum is explained relative to the minimum of the experimental spectra of extinction.

Keywords: photosensitive wavequide film; laser beam; linear polarisation; spectrum of extinction; absorbtion spectrum; dichroism; effective dielectric permittivity.

© Милославский В. К., Агеев Л. А., Резникова В. М., 2014

ВВЕДЕНИЕ

В последние десятилетия возник интерес к изучению оптических свойств тонкопленочных периодических наноструктур металлов и полупроводников, содержащих дырки субмикронного размера, чему способствовала техника электроннолучевой литографии.

При исследовании спектров таких структур [1—3] обнаружено аномально высокое пропускание резонансного типа, находящееся в противоречии с ранней теорией дифракции света на субмикронных отверстиях [4].

Разнообразие спектров и их резонансный характер вызвал дискуссию в научной литературе относительно причин аномального пропускания. По одним данным основной причиной является возбуждение поверхностных поляритонов на границах металлического слоя [3], по другим — аномальное пропускание связано с формированием регулярных эваносцентных дифракционных волн периодическими структурами [5].

Изучению спектров периодических наноструктур в поляризованном свете уделено меньше внимания. Отметим работу [6], в которой исследованы структуры, состоящие из дырок эллиптической формы.

С другой стороны поляризованные спектры и связанный с ними дихроизм были обнаружены в начале прошлого столетия Вейгертом [7] в галогенидах серебра, окрашенных гранулярным Ag и облученных поляризованным светом.

Традиционно возникновение анизотропных структур также связывалось с формированием гранул в виде сфероидов, однако, микрофотографии металлических пленок, приготовленных после удаления AgHal из облученных образцов указывают на связь дихроизма в них с образованием коротких цепочек из сферических гранул Ag, ориентированных поляризованным светом [8].

В последующих исследованиях пленок AgCl-Ag, облученных поляризованным лазерным светом, было обнаружено возникновение в них периодических структур (ПС), период которых непосредственно связан с возбужденными в пленке AgCl волноводными TE_m и TM_m модами [9, 10]. Установлено, что появление ПС определяется выделением гранул Ag в минимумах интерференционной картины, сформированной падающим пучком и рассеянными в пленке волноводными модами и последующим их ростом за счет положительной обратной связи.

Недавно появились исследования оптических спектров сходных образований: двумерная или одномерная периодическая металлическая наноструктура на поверхности планарного волновода [11, 12]. В отличие от ПС в светочувствительных пленках, метод приготовления структур в указанных работах существенно иной. Поэтому представляет интерес изучение спектров пропускания ПС, приготовленных в пленках AgCl-Ag, и их сравнение с результатами работ [11, 12].

В [13] приводятся результаты исследования спектров пропускания в поляризованном свете пленок AgCl-Ag, облученных линейно поляризованным лазерным пучком от полупроводникового лазера с λ_0 = 407 нм. Как и в работе [11], обнаружено увеличение пропускания в районе λ_0. Проведено качественное обсуждение спектров и получены электронные микрофотографии пленок Ag, освобожденных от AgCl. Однако, представляет интерес подробное теоретическое обсуждение спектров, что сделано в настоящей работе.

ЭКСПЕРИМЕНТ И ЕГО РЕЗУЛЬТАТЫ

Исследованы образцы AgCl-Ag с толщиной, близкой к толщине отсечки h_0 волноводной моды TE_0 в планарном волноводе AgCl для λ_0 = 407 нм:

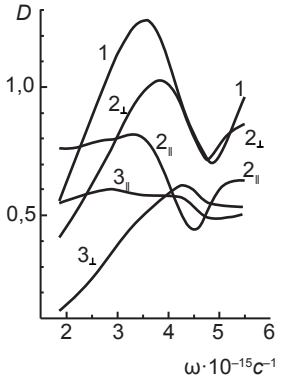
$$h_0 = \frac{\lambda_0}{2\pi\sqrt{n^2 - n_S^2}} \cdot \operatorname{arctg}\sqrt{\frac{n_S^2 - 1}{n^2 - n_S^2}}, \qquad (1)$$

где $n = 2{,}18$ — показатель преломления AgCl, $n_s = 1{,}53$ — подложка (стекло типа К-8), вторая граница волновода — воздух. Расчет по (1) дает h_0 = 27 нм. Пленка AgCl необходимой толщины приготавливалась методом вакуумного напыления заданной массы M при расстоянии между плоским молибденовым испарителем и подложкой r = 15 см.

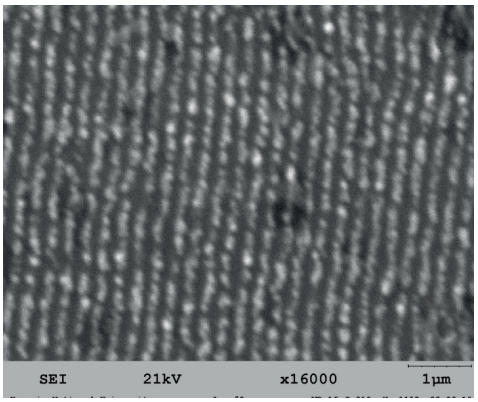
Масса M рассчитывалась по известной формуле $h_M = M / (\pi\rho \cdot r^2)$ при условии $h_M \le h_0$ (ρ — плотность напыляемого вещества).

Приготовленная пленка имела толщину немного (не более 2 нм) меньше h_0. Двуслойник AgCl-Ag получали после напыления на AgCl тонкой (≈8 нм) пленки Ag.

Спектры экстинкции, представленные на (рис. 1*а*) как зависимости $D(\omega)$, измерялись на спектрофотометре СФ-26 в интервале $\lambda = 340—1000$ нм.



а



б

Рис. 1. *а* — измеренные спектры экстинкции (1, 2, 3); 1 — до облучения; $2_{\perp,\parallel}$ — поляризованные спектры после облучения, измерения при $E \perp E_0$ и $E \parallel E_0$; $3_{\perp,\parallel}$ — поляризованные спектры после фиксирования; *б* — микрофотография ПС

Установлено, что спектр оптической плотности $D = -\ln T$ (T — коэффициент пропускания) имеет резонансный характер из-за гранулярной структуры пленки Ag. Затем образец облучался при нормальном падении линейно поляризованным (вектор поляризации E_0) пучком от полупроводникового лазера. Мощность непрерывного пучка ≈90 мВт.

Облучение проводилось в течении нескольких минут. Возникновение ПС контролировалось по появлению дифрагированных пучков (дифракция TE_0-моды за счет развития ПС). Симметричные дифрагированные пучки распространяются вдоль границы пленка — подложка, их интенсивность зависит от поляризации падающего пучка. При исходной поляризации интенсивность максимальна и пучки гаснут при повороте поляризации на 90°.

После облучения спектры измерялись в поляризованном свете E. Поляризация $E \parallel E_0$ и $E \perp E_0$ устанавливалась с помощью призмы Глана—Томсона, помещенной на выходной щели СФ-26. Измеренные спектры (кривые $2_{\perp,\parallel}$) отличаются по положению максимумов и полуширине и соответствуют дихроизму, который зависит от ω по величине и по знаку. С помощью сканирующего электронного микроскопа JSM-840 исследована структура пленки Ag, которая остается на подложке после удаления AgCl с помощью фиксажа (раствор гипосульфита). После фиксирования, до исследований в микроскопе, был измерен и спектр поглощения. Установлено, что после фиксирования поляризация полос поглощения (дихроизм) сохраняется (кривые $3_{\perp,\parallel}$), но их положение и форма изменяются. Этот факт косвенно свидетельствует о том, что до удаления AgCl серебро в результате облучения перемещается главным образом на подложку. Перенос гранулярного Ag на подложку подтверждается и экспериментом. Если на фиксированный образец вновь нанести исходный слой AgCl, то спектры в двух поляризациях восстанавливаются по дисперсии и несколько отличаются от исходных только по D.

Снимок ПС с помощью сканирующего микроскопа (рис. 1, *б*) получен после нанесения на пленку Ag тонкого слоя Al, который обеспечил необходимую электропроводность при сохранении контрастности структуры ПС. Видно, что ПС по структуре близка к тонкой дифракционной решетке. Точное значение ее периода $d = 266 \pm 0{,}3$ нм получено из дифракционных измерений и соответствует масштабу на рис. 1, *б*

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ ИЗМЕРЕНИЙ

Прежде всего дадим теоретическое описание спектра исходного образца (рис. 1*а*, кривая 1). При его анализе мы предположили,

что Ag не только осаждается на поверхность AgCl, но также частично проникает внутрь пленки с образованием мельчайших частиц Ag с определенной концентрацией. Для теоретических расчетов композицию AgCl-Ag будем считать оптически однородной и описывать ее с помощью модели эффективной диэлектрической проницаемости (ЭДП) ε_{eff}. Используем известную формулу Максвелла—Гарнета [14, 15]:

$$\frac{\varepsilon_{eff}-\varepsilon_0}{\varepsilon_{eff}+2\varepsilon_0}=q\cdot\frac{\varepsilon'-\varepsilon_0}{\varepsilon'+2\varepsilon_0}, \qquad (2)$$

которая позволяет вычислить ε_{eff} объекта, содержащего мельчайшие металлические частицы, окруженные прозрачной средой с проницаемостью ε_0. Здесь $\varepsilon' = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ — комплексная проницаемость свободных электронов в металлической грануле, q — фактор заполнения среды частицами металла.

Формула (2) дает удовлетворительное описание спектров при малых $q < 0{,}3$ [14], в противном случае для расчета ε_{eff} применяются другие формулы [15, 16]. В нашем случае при толщинах Ag (8 нм) и AgCl (27 нм), которые определяются массовыми толщинами, получаем $q \le 0{,}3$, что указывает на возможность применения (2). При $q < 0{,}2$ квадратичными слагаемыми по q в формуле (2) можно пренебречь и она упрощается:

$$\varepsilon_{eff}=\varepsilon_0\left[1+q-6q\varepsilon_0\frac{\varepsilon_1+2\varepsilon_0-i\varepsilon_2}{\left(\varepsilon_1+2\varepsilon_0\right)^2+\varepsilon_0^2}\right]. \qquad (3)$$

Применимость (3) для расчетов основано на предположении, что значительная часть крупных гранул Ag расположена на поверхности а не внутри AgCl и поэтому реальное $q < 0{,}2$.

Измерения спектра и расчет ε_{eff} проведен в интервале частот $\omega < \omega_{пор}$, где $\omega_{пор} \approx 5{,}9 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$ — пороговая частота междузонных переходов для Ag [17, 18]. Заметим, что дальше в тексте используем сокращенную форму записи частот ω: будем давать только значащие цифры, опуская порядок (10^{15}) и размерность (с$^{-1}$). При отмеченном условии, из теории свободных электронов следует, что:

$$\varepsilon_1=\varepsilon_m-\frac{\omega_p^2}{\omega^2+\gamma^2},\ \varepsilon_2=\frac{\omega_p^2\cdot\gamma}{\omega\left(\omega^2+\gamma^2\right)}, \qquad (4а, б)$$

где $\omega_p=\sqrt{\left(4\pi Ne^2\right)/m}$ — плазменная частота, N — концентрация, e, m — заряд и масса электронов; ε_m — зависящий от ω вклад в ε_1 от полосы междузонных переходов при $\omega < \omega_{пор}$. Для Ag $\omega_p = 13{,}3$, дисперсия $\varepsilon_m(\omega)$ представлена в [17].

В отличие от массивного Ag, где частота рассеяния электронов $\gamma \approx 10^{13}$ с$^{-1}$, величина γ в частицах Ag диаметром около 10 нм существенно больше из-за рассеяния электронов на поверхности и дефектах гранул. Максимум полосы поглощения ω_{max} в малых сферических частицах должен быть расположен на частоте Фрелиха [14]:

$$\omega_F=\frac{\omega_p}{\sqrt{\varepsilon_m+2\varepsilon_0}}, \qquad (5)$$

по данным [18], $\varepsilon_m = 4$, ε_0 — проницаемость окружающей среды (AgCl); значения ε_m, ε_0 выбираются для $\omega = \omega_{max}$ (ω_{max} — положение максимума оптической плотности), при этом получаем $\omega_F = 3{,}72$, т. е. величину, близкую к $\omega_{max} = 3{,}66$. Этот факт свидетельствует о существовании в AgCl мельчайших частиц Ag.

Возможной причиной проникновения частиц Ag внутри AgCl является ионизация атомов Ag под действием теплового излучения, возникающего от раскаленного испарителя в процессе напыления Ag.

Электроны в результате термодиффузии проникают в пленку AgCl и захватываются в ней ловушками. Локализованные электроны вытягивают своим полем ионы Ag^+ и образуются нейтральные атомы Ag, накопление которых создает частицы Ag. Сходный процесс возникновения частиц Ag внутри кварцевого стекла был обнаружен в [18] при облучении пленки Ag на поверхности стекла тепловым излучением от CO_2 лазера.

Применение формул (3), (4) связано с определенными трудностями, т. к. они содержат неопределенные величины: фактор заполнения q и полуширину γ. Известно [15], что γ в нанометровых частицах больше, чем в массивном металле, из-за рассеяния электронов на поверхности частиц и дефектах и

может быть порядка 10^{15} с$^{-1}$. Определение q невозможно с помощью микрофотографии, т. к. AgCl разлагается под действием электронного пучка в микроскопе. Так как пленка AgCl-Ag содержит также крупные частицы Ag, приводящие к заметному рассеянию света, то по пропусканию образца измеряется спектр экстинкции, включающий в себя ослабление прошедшего пучка из-за рассеяния.

Грубая оценка $q \le 0{,}3$ по отношению массовых толщин говорит о возможности применения ф. (4). Однако, для лучшего согласия расчета спектра с данными опыта следует варьировать q. Поэтому была использована модель фотонного кристалла [19], позволяющая не только найти q но и радиус гранул a. Сделано предположение, что сферические гранулы Ag расположены на пересечении ребер элементарной ячейки кубического кристалла и погружены в AgCl. Фактор q в этом случае вычисляется по формуле:

$$q = \frac{V_{\mathrm{Ag}}}{l^3 - V_{\mathrm{Ag}}}, \qquad (6)$$

где V_{Ag} — объем сферической гранулы, l = 27 нм — длина ребра ячейки. Для вычисления q радиус a является единственным варьируемым параметром. Расчет по (6) показывает, что при a < 7 нм фактор q < 0,06, что противоречит оценке по микрофотографии (рис. 1, *б*). Напротив, при a > 9 нм частицы сближаются и, как будет показано ниже, сближение приводит к сильному отклонению собственной частоты колебаний плазмы в них от ω_F из-за дипольного взаимодействия с полями соседних гранул. Таким образом, можно ограничить интервал a значениями от 7 до 9 нм. В этом интервале q = 0,08; 0,12; 0,19, что ограничивает выбор q для лучшего согласия расчета с данными опыта. Кроме выбора q следует также провести варьирование величины γ от 10^{14} с$^{-1}$ до нескольких единиц порядка 10^{15} с$^{-1}$, что является характерным интервалом для нанометровых частиц. После нахождения оптимальных значений q и γ проведен расчет ε_{eff}, оптических констант n, χ и коэффициента поглощения $K = \omega \cdot \varepsilon_{2eff} / c \cdot n$.

Для расчета спектров T и D следует также учесть отражение света на границах пленка-воздух и пленка-подложка. Пропускание слоя при этом вычисляется по формуле:

$$T = (1 - R) \cdot \exp(-K \cdot h), \qquad (7)$$

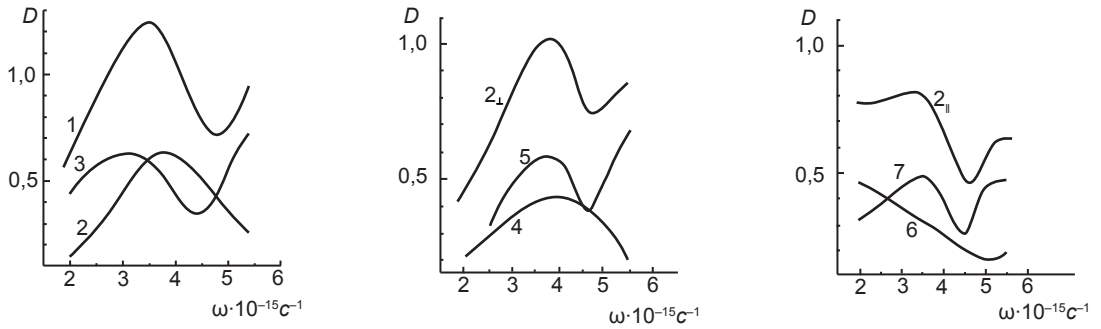
где h = 35 нм — толщина слоя AgCl-Ag; $R = \dfrac{(n-1)^2 + \chi^2}{(n+1)^2 + \chi^2}$ — коэффициент отражения от передней границы. Величиной R на задней границе можно пренебречь из-за близости показателей преломления слоя и подложки.

Расчет спектра поглощения (рис. 2*а*, 2) проведен в интервале ω = 2—5,5 с учетом дисперсии ε_m и ε_0 при среднем значении q = 0,13 и $\gamma = 1{,}75 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$. Рассчитанный максимум полосы расположен при ω = 3,75 и близок к частоте Фрелиха. Контур полосы асимметричен с более пологим низкочастотным склоном.

Рассчитанный максимум D = 0,65 в два раза ниже измеренного значения $D_{\max} = 1{,}25$ (рис. 2*а*, 1). Разность спектров экстинкции (1) и поглощения (2) дает сложную кривую (3) спектра рассеяния света с максимумом при ω = 3,1 и минимумом при ω = 4,5. Сходные спектры рассеяния наблюдались в коллоидных растворах серебра [14].

После облучения исходной пленки AgCl-Ag в ней формируется ПС за счет рассеяния волноводных TE_0-мод. На микрофотографии фиксированной пленки (рис. 1 *б*) видно, что ПС представляет собой планарную решетку, состоящую из вытянутых вдоль E_0 цепочек, разделенных периодом решетки d = 266 нм. Цепочки локализованы на поверхности подложки, что свидетельствует о большом числе и эффективности на границе с подложкой электронных ловушек по сравнению с числом ловушек в самой пленке AgCl.

Об образовании цепочек на поверхности подложки в процессе облучения свидетельствует также восстановление спектра экстинкции после повторного напыления на фиксированный образец слоя AgCl. Анализ микрофотографии дает средний радиус гранул в цепочке a = 35 нм и среднее расстояние между гранулами $b = 100 \pm 10$ нм.



а *б* *в*

Рис. 2. *а*) 1 — измеренный спектр необлученной пленки; 2 — расчетный спектр поглощения; 3 — спектр рассеяния; *б*) — после облучения, измеренный спектр $2_{\perp}$, 4 — расчетный спектр поглощения, 5 — спектр рассеяния; *в*) — после облучения, измеренный спектр $2_{\parallel}$, 6 — расчетный спектр поглощения, 7 — спектр рассеяния

Увеличение радиуса гранул в цепочках по сравнению с $a \approx 9$ нм в исходной пленке не удивительно, т. к. локализация гранул на подложке происходит, как упоминалось, в минимумах интерференции, созданной падающим пучком и предельной TE_0-модой.

Спектры, измеренные при нормальном падении поляризованного измерительного пучка с поляризациями $E \perp E_0$ и $E \parallel E_0$ показывают (рис. 1*а*, $2_{\perp,\parallel}$), что после образования ПС полоса экстинкции (1) исходного образца расщепляется на две полосы с максимумами при $\omega \approx 3{,}78$ для $E \perp E_0$ и $\omega \approx 3{,}2$ для $E \parallel E_0$. Полосы отличаются между собой не только положением но и формой.

Для расчета характеристик поляризованных полос и их спектрального положения использована модель изолированной линейной цепочки, изложенная в работе [20]. Цепочка состоит из периодически расположенных вдоль E_0 сферических гранул Ag радиуса a с расстоянием между ними b.

Предположено, что частота плазменных колебаний в каждой отдельной грануле определяется не только частотой Фрелиха, но испытывает изменение из-за дополнительного воздействия светового поля от ближайших соседних гранул. Поляризация этого поля зависит от поляризации светового поля измерительного пучка. Из формул, выведенных в [20], следует, что новые частоты колебаний равны:

$$\omega_{\perp} = \omega_F \sqrt{1 + 2\left(\frac{a}{b}\right)^3} \text{ и } \omega_{\parallel} = \omega_F \sqrt{1 - 4\left(\frac{a}{b}\right)^3}. \quad (8)$$

С учетом $\omega_F = 3{,}72$ для изолированных гранул Ag и по отношению $(a/b) = 0{,}35$, найденному по микрофотографии, из (8) следуют собственные частоты плазмонов в гранулах цепочки $\omega_{\perp} = 3{,}86$ и $\omega_{\parallel} = 3{,}38$.

Из вычислений следует, что предложенная модель правильно предсказывает сдвиг собственных частот плазмонов и близкую величину расщепления полос экстинкции. Однако, вычисленные величины $\omega_{\perp}$ и $\omega_{\parallel}$ систематически завышены по сравнению с данными эксперимента. По-видимому, также как и для спектра исходной пленки, этот факт следует объяснить существенным вкладом рассеяния в спектр экстинкции, отличием экстремумов в спектре рассеяния от положения максимумов в спектре поглощения [21].

Отметим также, что в отличие от предложенной модели реальные цепочки, как видно из фотографии, имеют разброс по расстоянию между гранулами и, как следствие, разброс собственных частот. Разброс ведет к неоднородному уширению спектров экстинкции. Учет неоднородного уширения представляет собой специальную проблему и в данной работе не проводится.

Для анализа формы и интенсивности полос поглощения и их спектра в [20] дано уравнение, учитывающее действие на заданную гранулу в цепочке не только светового поля измерительного пучка, но и выше упомянутого поляризованного поля от соседних гранул.

Решением этого уравнения является комплексная диэлектрическая проницаемость $\varepsilon = \varepsilon_1 - i\varepsilon_2$ электронов в сферических гранулах

линейной цепочки. При поляризации измерительной волны $E \perp E_0$ действительная и мнимая компоненты ε имеют вид:

$$\varepsilon_{\perp,1} = \varepsilon_m + \frac{3\varepsilon_0\omega_p^2 \cdot \left(\omega_\perp^2 - \omega^2\right)}{\left(\varepsilon_m + 2\varepsilon_0\right) \cdot \left[\left(\omega_\perp^2 - \omega^2\right)^2 + \gamma^2\omega^2\right]}, \quad (9\text{ а})$$

$$\varepsilon_{\perp,2} = \frac{3\varepsilon_0\omega_p^2 \cdot \gamma \cdot \omega}{\left(\varepsilon_m + 2\varepsilon_0\right) \cdot \left[\left(\omega_\perp^2 - \omega^2\right)^2 + \gamma^2\omega^2\right]}. \quad (9\text{ б})$$

При $E \parallel E_0$ имеем сходные формулы при замене $\omega_\perp$ на $\omega_\parallel$. При выводе этих формул предполагается отсутствие взаимодействия между полями соседних цепочек из-за большого интервала (d = 266 нм) между ними. Формулы (9) можно обобщить на случай различия частот рассеяния электронов при $E \perp E_0$ и $E \parallel E_0$ ($\gamma_\perp \neq \gamma_\parallel$).

При расчетах спектров пропускания T и оптической плотности D следует учесть, что в сформированной ПС узкие цепочки разделены широкими слоями прозрачного AgCl. Поэтому следует ввести фактор заполнения гранулами q всей ПС, а также ввести комплексную эффективную диэлектрическую проницаемость $\varepsilon_{eff} = \varepsilon_{eff,1} - i\varepsilon_{eff,2}$ всей структуры. Ее компоненты при $E \perp E_0$ равны:

$$\varepsilon_{eff\perp,1} = \varepsilon_0\left(1-q\right) + \varepsilon_{\perp,1} \cdot q \text{ и } \varepsilon_{eff\perp,2} = \varepsilon_{\perp,2} \cdot q. \quad (10)$$

При $E \parallel E_0$ имеем сходные формулы. Фактор q после удаления AgCl в фиксаже равен 0,06 ± 0,01. Однако, нужно учесть, что при фиксировании часть гранул удаляется.

На это указывает некоторое понижение (на $\Delta D \approx 0{,}15$) максимумов полос экстинкции после повторного напыления AgCl на фиксированный слой, хотя после напыления спектр восстанавливается по форме и положению максимумов. Поэтому для расчета ε_{eff} и спектра оптической плотности была взята увеличенная величина q = 0,08.

Расчет спектров проведен для двух поляризаций (рис. 2*б*, *в*). Также, как и ранее величина T расчитывалась с учетом потерь измерительной волны на отражение по формулам (7) видоизмененным для поляризованного света. Коэффициенты отражения $R_{\perp,\parallel}$ и поглощения $K_{\perp,\parallel}$ найдены с помощью эффективных оптических констант n_{eff}, χ_{eff} вычисленных по найденным $\varepsilon_{eff\perp}$, $\varepsilon_{eff\parallel}$ (формулы (10) и сходные с ними). Для лучшего согласия с экспериментальными спектрами $D_{\perp,\parallel}$ были использованы следующие величины: полуширины $\gamma_\perp = 2{,}5 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$, $\gamma_\parallel = 3 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$; толщина слоя h = 35 нм и вычисленные по частоте Фрелиха собственные частоты плазмонов $\omega_{\perp,\parallel}$. При расчетах учитывалась дисперсия $\varepsilon_m(\omega)$, $\varepsilon_0(\omega)$. Результаты расчета спектров $D(\omega)$, связанных с поглощением, показаны кривыми (4) и (6).

Из рисунка *б* видно, что контур спектра (4) асимметричен, имеет более пологое коротковолновое крыло и полуширину примерно $2{,}5 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$, что близко к экспериментальной величине γ. Максимум поглощения находится при $\omega \approx 3{,}7$ и смещен относительно собственной частоты плазмона $\omega_\perp = 3{,}86$, вычисленной по (8), но ближе к $\omega_{max} \approx 3{,}8$ измеренного спектра. Кроме того, вычисленный максимум $D_\perp = 0{,}4$ и значительно ниже высоты экспериментального спектра. (D = 1,03). Отсюда следует вывод: в экспериментальный спектр экстинкции вносит существенный вклад рассеяние света, аналогичное вкладу рассеяния в спектр экстинкции необлученного образца (рис. 2*а*).

Вычитание из измеренного спектра вычисленного спектра поглощения дает спектр (5), связанный с рассеянием света.

Видно, что оптическая плотность $D_\perp$ рассеяния нелинейно растет в интервале частот ω = 2—3,1, но при больших ω имеет минимум на ω = 4,6. Минимум появляется, также как и в спектре необлученной пленки, за счет возбуждения TE_0-моды т. к. толщина пленки близка к толщине отсечки моды.

Сходный, более слабый минимум в поляризации $E \perp E_0$ был обнаружен и исследован в работах [22, 23].

При поляризации $E \parallel E_0$ расчет выполнен по формулам, аналогичным (9), при замене в них $\omega_\perp$ на $\omega_\parallel = 3{,}38$ и полуширины $\gamma_\perp$ на $\gamma_\parallel = 3 \cdot 10^{15}$ с$^{-1}$. Выбор новой частоты рассеяния связан с большей полушириной спектра наблюдаемой полосы $D_\parallel(\omega)$ (рис. 2*в*, $2_\parallel$). Расчет (кривая 6) дает слабый максимум при $\omega < 2$, который существенно сдвинут

относительно экспериментального максимума, расположенного при ω = 3,2. Вычисленная полоса монотонно спадает до ω = 5. Некоторый подъем $D_{||}$ при больших ω связан с учетом отражения при нахождении пропускания образца. Также, как и ранее, путем вычитания из спектра экстинкции спектра поглощения, найден спектр рассеяния (7).

Оптическая плотность в спектре рассеяния немонотонно растет от 0,3 до 0,5 в интервале частот ω = 2—3,5, что характерно для сравнительно крупных частиц [21]. Однако, при частоте 4,5 наблюдается глубокий минимум с $D_{||}$ = 0,25. Заметим, что в этом случае минимум связан в основном с возбуждением TE_0-моды при дифракции поляризованной волны с вектором $E \,||\, E_0$ на ПС.

В случае, когда ПС не участвует в возбуждении TE_0-моды (исходный образец или измерения облученного образца при $E \perp E_0$) и мода возбуждается из-за рассеяния света внутри пленки AgCl-Ag, глубина провала в спектре существенно меньше: $D_{\min} \approx 0{,}3$ и 0,4 соответственно.

Остановимся на кратком анализе спектра экстинкции, измеренного после удаления AgCl в фиксаже. Как видно из рис. 1*а*, $3_{\perp,||}$, при $E \perp E_0$ в спектре наблюдается полоса с максимумом при ω = 4,5 и $D_{\perp}$ = 0,62, сдвинутая по частоте на 0,7 относительно полосы $2_{\perp}$ в образце AgCl-Ag. Сдвиг в высокочастотную сторону и большая полуширина полосы могут быть связаны с двумя причинами: увеличением частоты Фрелиха из-за удаления AgCl и увеличением частоты рассеяния электронов в гранулах Ag. По формуле (8) сделана оценка ω_F с учетом того, что сдвиг связан с увеличением резонансной частоты $\Delta\omega_{\perp} = 0{,}7$.

Оценка дала ω_F = 4,46 в отличие от ранее использованной величины ω_F = 3,72. Причиной увеличения ω_F является контакт гранул Ag с воздухом и подложкой после удаления AgCl. Эти среды имеют меньшие показатели преломления (1 и 1,53) по сравнению с AgCl (2, 18). В фиксированном образце сохраняется ПС с тем же периодом 266 нм, что и в пленке AgCl-Ag. Однако, в фиксированном образце дифракция нормально падающего измерительного пучка не приводит к возбуждению предельной волноводной моды. В спектре не обнаруживается спектральный провал, близкий по частоте к частоте облучения и наблюдаемый в исходном и облученном образце AgCl-Ag. При поляризации $E \,//\, E_0$ в том же интервале частот полоса сильно размыта, по-видимому, из-за рассеяния света, и для ее анализа необходимо учитывать сильное неоднородное уширение. Только при $\omega \approx 5$ намечается слабый минимум, вызванный дифракцией рассеянного излучения на ПС.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе кратко изложены результаты экспериментального измерения спектров экстинкции пленок AgCl-Ag с толщиной, близкой к толщине отсечки предельной TE_0-моды [13]. Такой выбор толщины связан с возможностью формирования ПС поляризованным излучением полупроводникового лазера (λ_0 = 407 нм).

После облучения, формирования ПС и ее фиксирования получена электронномикроскопическая фотография ПС. Анализ снимка подтвердил, что ПС имеет период 266 нм, который совпадает с расчетным значением $d = \lambda_0/n_S$, где n_S = 1,53 — показатель преломления подложки.

Для интерпретации спектров экстинкции, измеренных до и после облучения, проведен расчет спектров оптической плотности *D*, связанных с поглощением света. Для вычисления спектра необлученной пленки использована модель эффективной диэлектрической проницаемости (ЭДП) и формула Максвелла-Гарнета. Вычисленный спектр имеет максимум при частоте Фрелиха, близкий к экспериментальному максимуму. Однако, высота максимума по *D* ниже экспериментальной, что указывает на существенный вклад рассеяния в измеренный спектр.

После облучения поляризованным лазерным пучком E_0 исходная полоса расщепляется на две, измеренные в поляризациях $E \perp E_0$ и $E \,//\, E_0$, с максимумами при $\omega_{\perp} > \omega_{||}$.

Микрофотография показывает, что ПС состоит из узких линейных цепочек, вытянутых вдоль E_0, разделенных периодом 266 нм и состоящих из гранул Ag. При расчетах

использована модель изолированной цепочки, состоящей из сферических гранул Ag. По формулам, выведенным в [20] и использованным в данной работе, найдены собственные частоты колебаний плазмонов в гранулах $\omega_{\perp,\|}$, достаточно близкие к экспериментальным.

Используя найденное значение ЭДП для всей ПС, вычислены спектры оптических плотностей $D_{\perp,\|}$ для поглощения. Вычитанием спектров поглощения из измеренных спектров экстинкции, найдены спектры рассеяния света. В спектрах рассеяния обнаружены спектральные провалы, отсутствующие в спектрах поглощения и экспериментально обнаруженные ранее [22] в пленках AgCl-Ag, облученных пучками от газовых лазеров.

Во введении отмечено, что наиболее близкими к данной работе являются публикации [11, 12]. В них проведено экспериментальное и теоретическое исследование спектров экстинкции периодических наноструктур (ПС), находящихся на волноводном слое на прозрачной подложке.

Однако, имеются различия наноструктур и спектров в данной работе и статьях [11, 12]. В [11] ПС являются 2*D* структурами из частиц золота, в [12] — структурами являются тонкие нанонити золота в виде 1 *D* решетки. В [12] спектры измерены в одной поляризации измерительного пучка, в [12] — в двух поляризациях.

В данной работе изучены спектры исходного образца и после его облучения поляризованным светом, который формирует самонастраивающуюся на волноводную моду ПС.

После облучения спектры измерены в двух поляризациях. Они дают дихроизм и другие спектральные особенности. С помощью формул, приведенных в тексте и в работе [20] расчитаны спектры поглощения для двух поляризаций. Вычитанием расчитанных спектров из измеренных спектров экстинкции найдены спектры рассеяния и обнаружен сдвиг спектрального провала в низкочастотную сторону. Для сравнения укажем, что в [12] расчитаны спектры экстинкции с помощью матрицы рассеяния [23], не содержащей подгоночных параметров, однако, не учтено рассеяние электронов в нанонитях.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ebbesen T. W., Lezec H. J., Ghaemi H. F., Thio T., Wolff P. A. Extraordinary optical transmission sub-wavelength hole arrays // Nature. — 1998. — No. 391.— P. 667—669.
2. Lezec H. J., Thio T. Diffracted evanescent wave model for enhanced and suppressed optical transmission through subwavelength hole arrays // Optics Express. — 2004. — Vol. 12, No. 16. — P. 3629—3651.
3. Майер С. А. Плазмоника: теория и приложения. — М. — Ижевск: НИЦ «Регулярная и хаотическая динамика», 2011. — 296 с.
4. Bethe H. A. Theory of diffraction by small holes // Phys. Rev. — 1944. — Vol. 66. — P. 163—183.
5. Strelniker Y. M. Theory of optical transmission through elliptical nanohole arrays // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 76, 085409. — P. 1—6.
6. DiMaio J. R., Balloto J. Polarization dependent transmission through subwavelength anisotropic aperture arrays // Optics Express. — 2006.— Vol. 14, No. 6. — P. 2380—2384.
7. Мейкляр П. В. Физические процессы при образовании скрытого фотографического изображения. — М.: Наука, 1972. — 400 с.
8. Агеев Л. А., Милославский В. К., Шкляревский И. Н. Эффект Вейгерта в гранулярных пленках Ag-AgI // Опт. и спектр. — 1976. — Т. 40, № 6. — С. 1024—1029.
9. Агеев Л. А., Милославский В. К. Свойства фотоиндуцированной в тонких пленках AgCl-Ag дифракционной ТЕ-решетки // ЖТФ. — 1984. — Т. 54, № 5. — С. 888—895.
10. Ageev L. A., Miloslavsky V. K. Photoinduced effects in light-sensitive films // Optical Engin. — 1995. — Vol. 34, No. 4. — P. 960—972.
11. Linden S., Kuhl J., Gessen H. Controlling the interaction between light and gold nanoparticles: selective suppression of extinction // Phys. Rev. Letters. — 2001. — Vol. 86, No. 20. — P. 4688—4691.
12. Гиппиус Н. А., Тиходеев С. Г., Крист А., Куль Й. Гиссен Плазмон-волноводные поляритоны в металлодиэлектрических фотонно-кристаллических слоях // ФТТ. — 2005. — Т. 47, № 1. — С. 139—143.
13. Агеев Л. А., Милославский В. К., Маковецкий Е. Д., Волосенко В. М. Периодические структуры, образованные наночастицами Ag в волноводной пленке AgCl-Ag под действием фиолетового лазерного излучения // ЖПС. — 2013. — Т. 80, № 3. — С. 403—408.
14. Борен К., Хафмен Д. Поглощение и рассеяние света малыми частицами. — М.:

Мир, 1986. — 664 с.
15. Головань Л. А., Тимошенко В. Ю., Кашкаров П. К. Оптические свойства нанокомпозитов на основе пористых систем // УФН. — 2007. — Т. 177, № 6. — С. 619—638.
16. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters-Springer Series, 1995. — 535 p.
17. Милославский В. К., Яровая Р. Г. О дисперсии диэлектрической постоянной металлов у длинноволнового края квантового поглощения // Опт. и спектр. — 1966. — Т. 21, № 6. — С. 708—714.
18. Агеев Л. А., Милославский В. К., Маковецкий Е. Д. Окрашивание кварцевого стекла нанометровыми частицами серебра // Опт. и спектр. — 2007. — Т. 102, № 3. — С. 489—495.
19. Sakoda K. Optical properties of photonic crystals. — Springer Series, 2004. — 253 p.
20. Miloslavsky V. K., Ageev L. A., Makovetsky E. D., Maskevich S. A. Optical properties of nanostructures // Fuctional Materials. — 2008 — Vol. 15, No. 3. — P. 313—331.
21. Ван де Хюлст. Рассеяние света малыми частицами. — М.: ИИЛ, 1961. — 536 с.
22. Агеев Л. А., Милославский В. К., Нуреддин Ассаад // Опт. и спектр. —1988. — Т. 65, № 1. — С. 147 —154.
23. Tikhodeev S. G., Yablonskii A. L., Muljarov E. A., Gippius N. A., Ishihara T. Quasiguided modes and optical properties of photonic crystal slab // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66,045102. — P. 1—17.

LITERATURA

1. Ebbesen T. W., Lezec H. J., Ghaemi H. F., Thio T., Wolff P. A. Extraordinary optical transmission sub-wavelength hole arrays // Nature. — 1998. — No. 391. — P. 667—669.
2. Lezec H. J., Thio T. Diffracted evanescent wave model for enhanced and suppressed optical transmission through subwavelength hole arrays // Optics Express. — 2004. — Vol. 12, No. 16. — P. 3629—3651.
3. Majer S. A. Plazmonika: teoriya i prilozheniya. — M. — Izhevsk: NIC «Regulyarnaya i haoticheskaya dinamika», 2011. — 296 p.
4. Bethe H. A. Theory of diffraction by small holes // Phys. Rev. — 1944. — Vol. 66. — P. 163—183.
5. Strelniker Y. M. Theory of optical transmission through elliptical nanohole arrays // Phys. Rev. B. — 2007. — Vol. 76, 085409. — P. 1—6.
6. DiMaio J. R., Balloto J. Polarization dependent transmission through subwavelength anisotropic aperture arrays // Optics Express. — 2006. — Vol. 14, No. 6. — P. 2380—2384.
7. Mejklyar P. V. Fizicheskie processy pri obrazovanii skrytogo fotograficheskogo izobrazheniya. — M.: Nauka, 1972. — 400 p.
8. Ageev L. A., Miloslavskij V. K., Shklyarevskij I. N. Effekt Vejgerta v granulyarnyh plenkah Ag-AgI // Opt. i spektr. — 1976. — Vol. 40, No. 6. — P. 1024—1029.
9. Ageev L. A., Miloslavskij V. K. Svojstva fotoinducirovannoj v tonkih plenkah AgCl-Ag TE-reshetki // ZhTF. — 1984. — Vol. 54, No. 5. — C. 888—895.
10. Ageev L. A., Miloslavsky V. K. Photoinduced effects in light-sensitive films // Optical Engin. — 1995. — Vol. 34, No. 4. — P. 960—972.
11. Linden S., Kuhl J., Gessen H. Controlling the interaction between light and gold nanoparticles: selective suppression of extinction // Phys. Rev. Letters. — 2001. — Vol. 86, No. 20. — P. 4688—4691.
12. Gippius N. A., Tihodeev S. G., Krist A., Kul' J. Gissen Plazmon-volnovodnye polyaritony v metallodielektricheskih fotonno-kristallicheskih sloyah // FTT. — 2005. — Vol. 47, No. 1. — P. 139—143.
13. Ageev L. A., Miloslavskij V. K., Makoveckij E. D., Volosenko V. M. Periodicheskie struktury, obrazovannye nanochasticami Ag v volnovodnoj plenkeAgCl-Ag pod dejstviem fioletovogo lazernogo izlucheniya // ZhPS. — 2013. — Vol. 80, No. 3. — P. 403—408.
14. Boren K., Hafmen D. Pogloschenie i rasseyanie sveta malymi chasticami. — M.: Mir, 1986. — 664 p.
15. Golovan' L. A., Timoshenko V. Yu., Kashkarov P. K. Opticheskie svojstva nanokompozitov na osnove poristyh sistem // UFN. — 2007. — Vol. 177, No. 6. — P. 619—638.
16. Kreibig U., Vollmer M. Optical properties of metal clusters-Springer Series, 1995. — 535 p.
17. Miloslavskij V. K., Yarovaya R. G. O dispersii dielektricheskoj postoyannoj metallov u dlinnovolnovogo kraya kvantovogo pogloscheniya // Opt. i spektr. — 1966. — Vol. 21, No. 6. — 708—714.
18. Ageev L. A., Miloslavskij V. K., Makoveckij E. D. Okrashivanie kvarcevogo stekla nanometrovymi chasticami serebra // Opt. i spektr. — 2007. — Vol. 102, No. 3. — P. 489—495.
19. Sakoda K. Optical properties of photonic crystals. — Springer Series, 2004. — 253 p.
20. Miloslavsky V. K., Ageev L. A., Makovetsky E. D., Maskevich S. A. Optical properties of nanostructures // Fuctional Materials. —

2008 — Vol. 15, No. 3. — P. 313—331.
21. Van de Hyulst. Rasseyanie sveta malymi chasticami. — M.: IIL, 1961. — 536 c.
22. Ageev L. A., Miloslavskij V. K., Nureddin Assaad // Opt. i spektr. — 1988. — Vol. 65, No. 1. — P. 147—154.
23. Tikhodeev S. G., Yablonskii A. L., Muljarov E. A., Gippius N. A., Ishihara T. Quasiguided modes and optical properties of photonic crystal slab // Phys. Rev. B. — 2002. — Vol. 66, 045102. — P. 1—17.

УДК 621.715.539.376

ФИЗИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ, КОМПОЗИЦИОННЫХ (МНОГОФАЗНЫХ) ПОКРЫТИЙ, ПОЛУЧЕННЫХ ИОННО-ПЛАЗМЕННЫМИ МЕТОДАМИ

И. Н. Торяник[1], У. С. Немченко[1], А. Д. Погребняк[2], О. В. Соболь[3], С. С. Гранкин[1], П. В. Турбин[1,4], С. С. Битиманова[5]

[1]*Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, Украина*
[2]*Сумской государственный университет, Украина*
[3]*Харьковский национальный технический университет «ХПИ», Украина*
[4]*Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины*
[5]*Белгородский государственный национальный исследовательский университет, Российская Федерация*

Поступила в редакцию 5. 11. 2013

В обзорной статье рассмотрены закономерности формирования многоэлементных, композиционных покрытий, получаемых ионно-плазменными методами. Рассмотрены эффективные способы совершенствования свойств покрытий путем их легирования элементами переходных металлов. В качестве распыляемых катодов рассматриваются многоэлементные композиционные материалы. На основе проведенного анализа результатов исследований предложены физико-технологические принципы создания новых материалов в виде покрытий, обладающих высокими физико-механическими характеристиками.

Ключевые слова: ионно-плазменные методы, многоэлементные и композиционные покрытия, физико-механические характеристики.

ФІЗИЧНІ ЗАКОНОМІРНОСТІ ФОРМУВАННЯ БАГАТОЕЛЕМЕНТНИХ, КОМПОЗИЦІЙНИХ (БАГАТОФАЗНИХ) ПОКРИТТІВ, ОТРИМАНИХ ІОННО-ПЛАЗМОВОГО МЕТОДАМИ

І. М. Торяник, У. С. Нємченко, О. Д. Погребняк, О. В. Соболь, С. С. Гранкін, П. В. Турбін, С. С. Бітіманова

В оглядовій статті розглянуті закономірності формування багатоелементних, композиційних покриттів, що одержуються іонно-плазмовими методами. Розглянуто ефективні способи вдосконалення властивостей покриттів шляхом їх легування елементами перехідних металів. В якості катодів, що розпилюються розглядаються багатоелементні композиційні матеріали. На основі проведеного аналізу результатів досліджень запропоновані фізико-технологічні принципи створення нових матеріалів у вигляді покриттів, яким властиві високі фізико-механічні характеристики.

Ключові слова: іонно-плазмові методи, багатоелементні та композиційні покриття, фізико-механічні характеристики.

PHYSICAL FORMATION OF MULTIPLE, COMPOSITE (MULTIPHASE) COATINGS OBTAINED BY ION-PLASMA METHODS

I. N. Torianik, U. S. Nyenchenko, A. D. Pogrebnjak, O. V. Sobol', S. S. Grankin, P. V. Turbin, S. S. Bitimanova

This review article describes the laws of formation of multi-element and composite coatings obtained by means of ion-plasma methods. The effective methods to improve the properties of the coatings by doping them with transition metal elements have been considered. As the sputtered cathodes multielement composite materials have been considered. Physical and technological principles of obtaining new materials in the form of coatings with high physical and mechanical characteristics have been suggested basing on the analysis of research results.

Keywords: ion-plasma methods, multi-element and composite coatings, physical and mechanical properties.

 © Торяник И. Н., Немченко У. С., Погребняк А. Д., Соболь О. В., Гранкин С. С., Турбин П. В., Битиманова С. С., 2014

ВВЕДЕНИЕ

Наиболее перспективным и интенсивно развивающимся способом повышения работоспособности рабочих поверхностей изделий является нанесения на поверхность материалов износостойких ионно-плазменных покрытий на основе нитридов и карбидов тугоплавких металлов. Эффективность использования покрытий во многом зависит от качества их адгезии к основе механических и физико-химических свойств (устойчивости к ударно-повторяющимся нагрузкам, склонности к хрупкому разрушению, твердости).

Этот комплекс свойств покрытий всегда был в центре внимания и традиционно подвергался оптимизации. Одним из путей воздействия на характер деформации и активации поверхностных слоев износостойких покрытий является их легирование. Наиболее эффективно оно при легировании тугоплавких металлов элементами, обеспечивающими повышение твердости, снижение коэффициента трения и схватываемости трущихся поверхностей. В последнее время большое внимание уделяется разработке покрытий с высокими физико-механическими свойствами и, в частности, твердых и сверхтвердых с твердостью 40—100 ГПа с высокими термической стабильностью и стойкостью к окислению [1—6].

КЛАССИФИКАЦИЯ ПОКРЫТИЙ ПО ХИМИЧЕСКОМУ СОСТАВУ

Среди бинарных систем нитридов, нитрид титана (TiN) является наиболее широко используемым материалом в технике из-за его высоких механических свойств и коррозионной стойкости. Применяемые в настоящее время покрытия на основе нитрида титана, по своим возможностям во многом исчерпали себя, и, несомненно, не смогут обеспечить более радикального повышения надежности и улучшения эксплутационных характеристик не только вновь создаваемого, но используемых в настоящее время различных изделий применяемых в машиностроении. В последнее десятилетие, получили широкое распространение многоэлементные покрытия, например ($Ti_{1-x}Al_xN$), для повышения твердости и стойкости режущего инструмента при высокоскоростной обработке. Кроме того добавление в покрытие алюминия приводит к увеличению стойкости к окислению при температурах от 770 К до 1070 К в связи с формированием на поверхности защитного слоя оксида алюминия. К положительным эффектам повышения функциональных свойств приводит добавление таких элементов как хром или цирконий с образованием тройной системы [7, 8].

Таким образом, переход от одноэлементных к двухэлементным покрытиям, а также к более сложным, за счет их легирования соответствующими элементами переходных металлов является эффективным способом, позволяющим в значительной степени изменить свойства покрытия.

Следующим шагом в универсализации свойств получаемых нитридных материалов стало создание на их основе многослойных периодических систем с одной стороны, а с другой — получение многоэлементных покрытий на основе четырех и пятиэлементных покрытий, в которых соответственно присутствовали 3—4 составляющих переходных металлов и азот, как компонент наполнения, стимулирующий сильные ковалентные связи. Среди таких покрытий, демонстрирующих высокие функциональные характеристики, особое место занимают многоэлементные покрытия, полученные в виде твердых растворов внедрения на основе нитридов титана, циркония, гафния, кремния и т. п. Как следует, из полученных в последнее время результатов [2, 5] одним из приоритетных направлений современного физического материаловедения является разработка новых материалов в виде нанокомпозитных покрытий. Это особый класс покрытий, характеризующейся гетерогенной структурой, образованной практически не взаимодействующими фазами со средним линейным размером структурных элементов <100 нм. Они состоят, как минимум, из двух фаз с нанокристаллической и аморфной структурой.

В этом направлении в настоящее время набольшие успехи были достигнуты для

Таблица 1

Классификация покрытий по химическому составу

Типы покрытий	Состав покрытий
Одноэлементные	На основе соединений одного из элементов металлов, покрытия: ZrN, TiC, TiN, Al_2O_3 и т. д.
Многоэлементные	На основе элементов из двух и более металлов в виде твердых растворов, покрытия: (TiAl)N, (TiMo)N, (TiZr)N, (TiHf)N и т. д.
Композиционные (многофазные)	На основе смесей двух и более фаз металлов, например: TiN-Si_3N_4, AlN-(TiCr)B_2, ZrB_2-$ZrSi_2$-LaB_6

систем с полной или практически полной несмешиваемостью составляющих, находящихся в состоянии при котором твердые нанокристаллиты полностью окружены материалом другой фазы в аморфном состоянии.

Покрытия на основе композиционных систем перспективных составов, имеют нанокристаллическую структуру и значительно превосходят покрытия из одноэлементных и многоэлементных нитридов или карбидов по твердости и стойкости к окислению на воздухе при высоких температурах [9—11].

Наиболее часто для получения этих систем используются следующие ионно-плазменные методы: вакуумно-дуговое осаждение и магнетронное распыление [12—14].

МНОГОЭЛЕМЕНТНЫЕ ПОКРЫТИЯ

Многоэлементные покрытия на основе нитридов двух и более металлов отличаются от одноэлементных более совершенными физико-механическими характеристиками, повышенной термостойкостью и нашли широкое применение в качестве износостойких антифрикционных поверхностных слоев в машиностроении и в микроскопических электромеханических системах, а также как барьерные слои в микроэлектронике.

Исследование многоэлементных систем на основе тройных нитридов, состоящих из отдельных компонент, таких как $Ti_{1-x}Al_xN$, $Ti_{1-x}Zr_xN$, $Ti_{1-x}Cr_xN$ показало, что покрытия системы $Ti_{1-x}Al_xN$ при малом содержании Al представляет собой однофазную ГЦК структуру (структурный тип NaCl) [15].

Покрытия $Ti_{1-x}Zr_xN$ и $Ti_{1-x}Cr_xN$ также характеризуются простой ГЦК кристаллической решеткой. Это можно объяснить наличием определенного количества сильных нитридообразующих элементов, стимулирующих формирования простой ГЦК решетки, что и приводит к стабилизации во всем концентрационном интервале именно такого однофазного состояния твердого раствора.

Характерно, что устойчивость такого состояния сохраняется вплоть до высоких температур в 1270 К, т. е. разделения фаз не происходит, даже после отжига при такой высокой температуре и длительном временном интервале отжига.

Это показывает, что ГЦК твердый раствор нитрида является термодинамически стабильным по крайней мере до температуры в 1270 К. Подача отрицательного потенциала смещения на подложку может быть использована для повышения адгезии, изменения фазово-структурного и напряженного состояний, увеличения реакционной способности при фазообразовании и др. [16, 17].

Исследованию особенностей структурно-фазового состояния многоэлементных покрытий на основе Zr, Ti, Si и N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения, посвящена работа [18]. По результатам рентгеновских исследований, покрытий системы (Zr, Ti, Si)N явно определяются дифракционные рефлексы, относящиеся к твердому раствору (Zr, Ti)N на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl (рис. 1).

Установлено, что во всем исследованном интервале давлений и потенциалов смещения ($U_{см}$ = –100 и $U_{см}$ = –200) по рентгенограммам в покрытиях микронной толщины выявляются кристаллиты (Zr, Ti)N твердого раствора на основе ZrN с кубической решеткой типа NaCl. Присутствие Si в покрытии

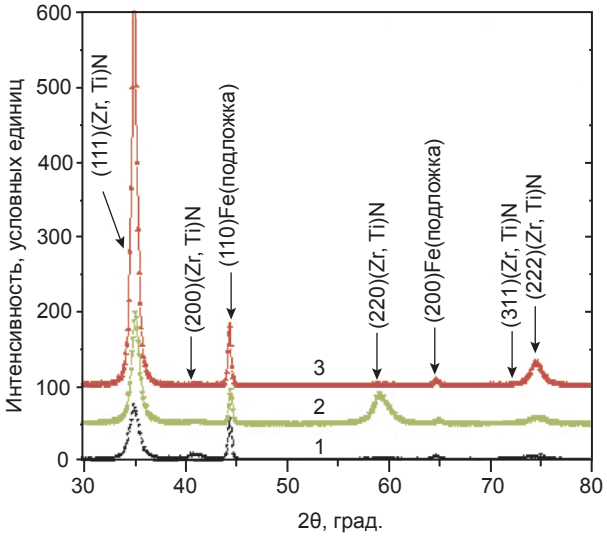


Рис. 1. Участки рентгенограмм покрытий на основе Zr, Ti, Si и N: 1) $U_{см}$ = –100 В, P = 0,3 Па; 2) $U_{см}$ = –200 В, P = 0,3 Па, 3) $U_{см}$ = –200 В, P = 0,7 Па [18]

должно приводить к образованию силицидов, которые, однако, не выявляются, по-видимому, из-за их высокой дисперсности и слабой отражательной способности.

В последние несколько лет получила развитие концепция создания многоэлементных покрытий, где в качестве испаряемого материала используются высокоэнтропийные сплавы. При этом в результате эффекта интенсивного перемешивания возрастает энтропийный вклад, что стабилизирует образование твердого раствора с простой структурой.

Рентгенограммы покрытий многоэлементной системы (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N, полученных при различных температурах подложки представлены на рис. 2 [19].

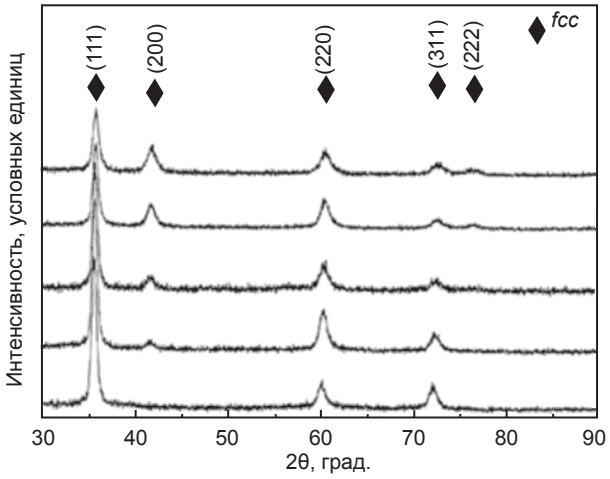


Рис. 2. Рентгенограммы (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N покрытий, нанесенных при различных температурах подложки [19]

По (111), (200), (220) и (311) пикам (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N покрытия идентифицируются, как покрытия, имеющие ГЦК кристаллическую структуру (структурного типа NaCl). При этом выявленная, только одна группа пиков указывает на то, что указанные покрытия образованы на основе однофазного нитрида твердого раствора.

Для достижения наивысших функциональных свойств в качестве составляющих используют переходные *d*-металлы с высокой отрицательной энтальпией нитридообразования (см. табл. 2), что обеспечивает высокую их твердость (см. табл. 3.) и прочность [20].

Одним из направлений использования этих покрытий в последнее время стали диффузионные барьеры в электронике (в большинстве случаев между Si и Cu). В этом случае использование в сплавах сильных нитридообразующих элементов, в следствие сильной Me-N связи, повышает химическую стабильность такого барьера.

В случае медной металлизации на кремнии реакции между Cu и Si были предотвращены при использовании барьеров из нитридов (Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N [19], (Ti-V-Cr-Zr-Hf)N [29], (Al-Cr-Ta-Ti-Zr-Ru)N [30] и (Al-Cr-Nb-Si-Ta-Ti-V-Zr)N [31] до температур 1070 К, 1170 К, 970 К и 1120 К соответственно.

В работе [27] исследовалось влияние отжига на изменение твердости и модуля Юнга высокоэнтропийных нитридных покрытий (Al-Cr-Nb-Si-Ti-V)N. Покрытия получены при помощи метода магнетронного распыления.

Условия осаждения следующие: в начале была подготовлена мишень путем вакуумно-дуговой плавки сверхчистых элементов Al, Cr, Nb, Si, Ti и V, которая переплавлялась пять раз для достижения гомогенизации сплава. Затем, в рабочей камере магнетрона осаждалось нитридное покрытие на подложку из (001) Si.

Напряжение смещения на подложке составляло –100 В, мощность реактивного распыления 200 Вт, начальное давление газов в рабочей камере 2,7 × 10^{-3} Па. Концентрация азота в смеси газов равнялась 28 %. Покрытия, полученные при $T_{подл}$ = 570 К,

Таблица 2

Энтальпии образования (*H*) пяти бинарных систем нитридов переходных металлов и некоторых силицидов на основе базовых элементов [20]

ΔH	TiN	$TiSi_2$	VN	VSi_2	CrN	$CrSi_2$	ZrN	$ZrSi_2$	HfN
кДж/мол	–337,7	–171,0	–217,2	–120,6	–117,2	–77,4	–365,3	–153,9	–373,6

отжигались при температурах 870 К и 1270 К в течении пяти часов при давлении 1,3 Па. Можно отметить, что после отжига при температуре 1270 К структура покрытий и тип решетки остаются неизменными. Это можно объяснить тем, что ГЦК структура данного покрытия стабилизируется за счет эффекта высокой энтропии, которая присутствует в переходных металлах.

$Ar + N_2$ смешанной атмосфере при рабочем давлении $6{,}67 \times 10^{-1}$ Па и температуре 723 К и потоке Ar и N_2 100 и 4 SCCM, соответственно. Отжиг проводился в модульной печи в течение 2 часов, покрытия были запаяны в кварцевые трубки под давлением $2{,}67 \times 10^{-3}$ Па.

Изучение структурного состояния показало, что покрытия имеют однофазную структуру твердого раствора с характерной ГЦК решеткой, которая сохраняется для всего интервала температур вакуумного отжига. Стабильность ГЦК фазы твердого раствора обусловлена эффектом высокой энтропии. Кроме того, было выявлено, что отжиг даже при наибольшей температуре 1170 К приводит к сравнительно небольшому увеличению размеров от 6,4 нм до 9,3 нм и снижению периода решетки с 0,4390 нм до 0,4361 нм. Детальный анализ микроструктуры методом просвечивающей электронной микроскопии в сочетании с микродифракцией (рис. 4) показал, что структура покрытия после его получения состояла из толстого аморфного слоя вблизи подложки (зона А), а затем четко выделенных *V*-образных колонн, образующихся выше аморфного слоя (зона В). Образование аморфного слоя (слоя нитрида)

Таблица 3

Твердость многоэлементных покрытий [21]

Состав композиции	Максимальная твердость (ГПа)	Примечание
(Al-Cr-Ni-Si-Ti)N	15	[22]
(Ti-V-Cr-Zr-Y)N	18	[23]
(Al-Cr-Mo-Si-Ti)N	25	[24]
(Ti-Al-Cr-Si-V)N	31	[25]
(Al-Cr-Ta-Ti-Zr)N	35	[19]
(Al-Mo-Nb-Si-Ta-Ti-V-Zr)N	37	[26]
Al-Cr-Nb-Si-Ti-V)N	41	[27]
(Ti-Hf-Zr-V-Nb)N		[28]

На рис. 3 приведены графики изменения твердости и модуля упругости покрытий при увеличении температуры отжига.

Как видно из графиков, твердость практически остается неизменной вплоть до температуры отжига в 1170 К, а затем немного уменьшается. Модуль Юнга с повышением температуры отжига увеличивается до максимального значения при температуре отжига в 1170 К, а потом уменьшается.

Уменьшение данных параметров объясняется тем, что во время отжига на поверхности покрытия образуется тонкий оксидный шар (толщиной около 20 нм). В работе [32] проанализировано влияние вакуумного отжига при температурах 973—1173 К на структурно-фазовое состояние покрытий (Ti-V-Cr-Zr-Hf)N толщиной 1,4 мкм, полученных при потенциале смещения –100 В, в

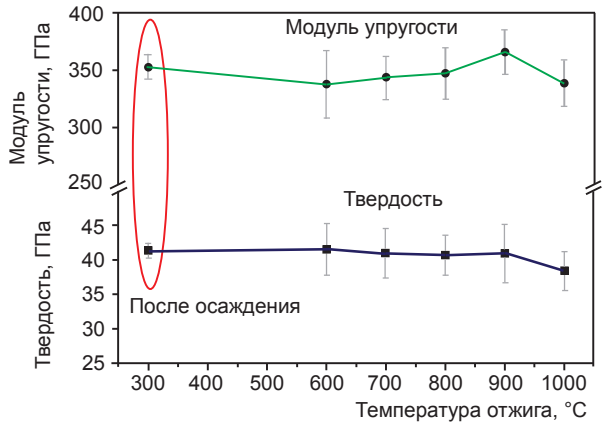
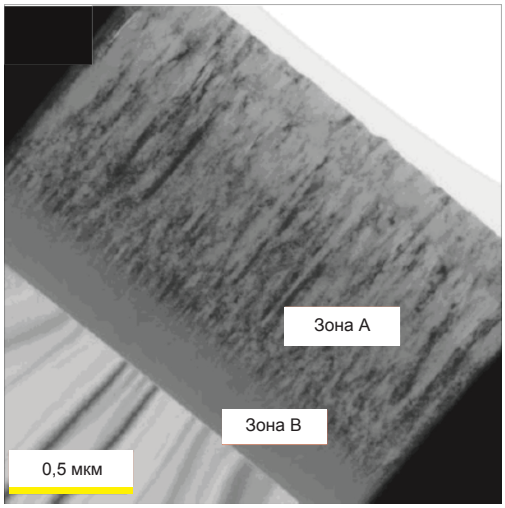
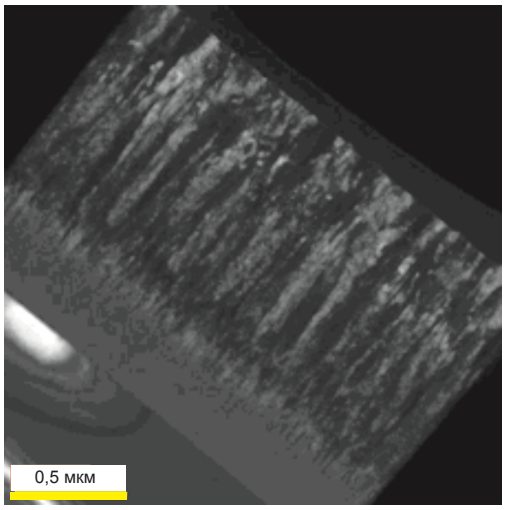


Рис. 3. Изменение твердости и модуля Юнга покрытий (Al-Cr-Nb-Si-Ti-V)N после проведения отжига

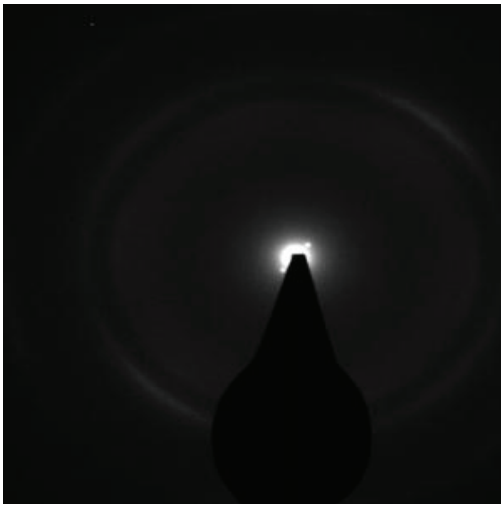
связано, главным образом, с большими искажениями решетки, вызванными включением различных по размерам атомов. Этот эффект усиливается в результате ионной бомбардировки.



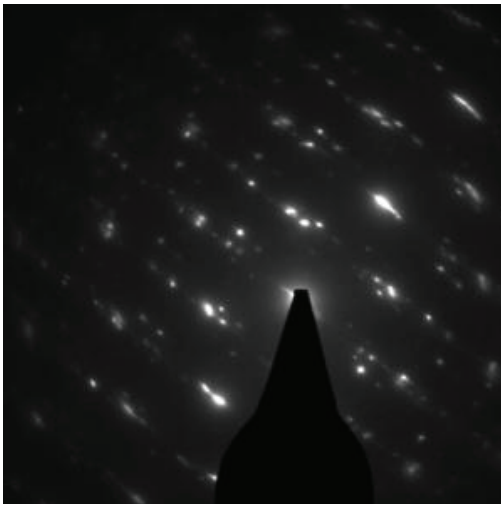
а



б



в



г

Рис. 4. ПЭМ изображение поперечного сечения непосредственно после осаждения (Ti-V-Cr-Zr-Hf)N покрытий: *а* — светлое поле; *б* — темное поле; *в* — микродифракция зоны А; *г* — микродифракция зоны В [33]

Картины микродифракции подтверждают однофазность структуры (Ti-V-Cr-Zr-Hf)N покрытия, что свидетельствует об исключении разделения фаз в структуру и свойства.

Вакуумно-дуговое осаждение высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf с *bbc*-кристаллической решеткой и содержанием элементов, близким к эквивалентному в вакууме (давление остаточной атмосферы 0,0066 Па), привело к формированию покрытий с сохраненной однофазностью, т. е. с *bcc*-криталлической решеткой и сильной текстурой с осью [110], параллельной направлению падения пленкообразующих частиц (рис. 5) [34]. В случае осаждения покрытий в присутствии азотной атмосферы

происходит формирование однофазного поликристаллического нетекстурированного состояния с *fcc*-решеткой даже при подаче высокого $U_{см}$ = –200 В. Размеры кристаллитов изменяются от 35 нм при $U_{см}$ = –100 В до 50 нм при $U_{см}$ = –200 В.

Следует отметить, что приведенные выше закономерности формирования структурно-фазового состояния и свойств многоэлементных покрытий, полученных как методами вакуумно-дугового осаждения так и методами магнетронного распыления обладают высокой общностью.

КОМПОЗИЦИОННЫЕ (МНОГОФАЗНЫЕ ПОКРЫТИЯ)

Для получения твердых композитных покрытий необходимо сформировать структуру так, чтобы, во-первых, обе фазы были в кристаллическом состоянии или одна в кристаллическом, а вторая — в аморфном состоянии; во-вторых, зерна основной фазы должны иметь преимущественную кристаллографическую ориентацию. Материалы — покрытия, с очень малым размером зерен (≤10—15 нм), проявляют совершенно новые свойства, и ведут себе иначе по сравнению с традиционными покрытиями, состоящими из зерен больших размеров. Эти факторы являются основной движущей силой, стимулирующей развитие и изучение нанокомпозитных покрытий. Одной из наиболее перспективных в этой области систем являются системы на основе композиции ПМ-Si-N, где ПМ — переходной металл, такой как Mo, Zr, Ti, W и др. [35—40].

Идеализированная модель твердого нанокомпозитного покрытия предложена в работах Вепрека и соавторов [2, 41]. Нанокомпозит состоит из матрицы аморфного нитрида кремния Si_3N_4 с включениями нанокристаллитов TiN и выделениями $TiSi_2$, на тройных стыках зерен нитрида титана.

При этом указанные выделения могут быть как нанокристаллическими, так и аморфными. Необходимо отметить, что к наноматериалам не принято относить традиционные дисперсно-упрочненные сплавы, в структуре которых имеются мелкие частицы нанометровых размеров, занимающие

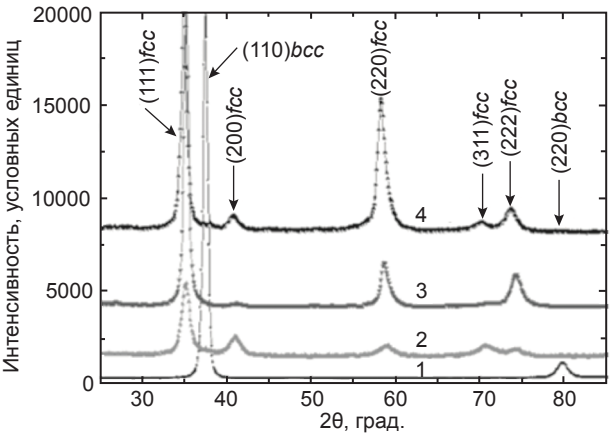


Рис. 5. Участки дифракционных спектров вакуумно-дуговых покрытий высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf, полученных при условиях: 1 — в отсутствие азотной атмосферы (H = 8,2 ГПа, E = 105 ГПа); 2 — при давлении азота P_N = 0,27 Па и $U_{см}$ = –50 В (H = 59 ГПа, E = 401 ГПа); 3 — P_N = 0,27 Па и $U_{см}$ = –100 В (H = 64 ГПа, E = 436 ГПа); 4 — P_N = 0,27 Па и $U_{см}$ = –100 В (H = 70 ГПа, E = 429 ГПа) [34]

объемную долю всего лишь 5—20 %. Среди возможных композиционных покрытий система Mo-Si-N интересна тем, что состоит из компонентов с достаточно большой разницей энергии сродства с азотом, а потому является сильно структурно чувствительной к физико-технологическим параметрам осаждения.

Пленки Mo-Si-N [42] получались магнетронным методом распыления (прямоточный, несбалансированный магнетрон, оснащенный $MoSi_2$ сплавной мишенью) в смеси аргона и азота. Характер формирования фазового состава пленки Mo-Si-N с увеличенным P_N свидетельствует, что реактивное магнетронное распыление при постоянном токе из мишени $MoSi_2$ дает возможность получить два типа нанокомпозитов: (1) $MoSi_2$ + Mo + Si_3N_4 при P_N < 0,18 Па и (2) Si_3N_4 + MoN_x при P_N > 0,18 Па.

Соединения первой группы являются кристаллическими и содержат низкое количество фазы α-Si_3N_4. Напротив, соединения второй группы являются рентгеноаморфными, и фаза α-Si_3N_4 доминирует в этих пленках.

В работе [43] исследовались покрытия, синтезированные методом вакуумно-дугового осаждения при совмещенных плазменных потоках титана и хрома переменной плотности $(Ti_xCr_{1-x})N$ (0,60 < x < 0,84 и 0,25 < x < 0,67).

Обнаружено, что при изменении плотности плазменных потоков титана и хрома могут формироваться, как однофазная (Ti, Cr) N, так и двухфазная системы (Ti, Cr)N и TiN.

Система Hf-Al-N исследовалась в работе [44]. Покрытия формировались реактивным распылением из двух магнетронов Hf и Al в среде реакционного газа. Эта система представляет интерес по двум причинам: 1) HfN — наиболее тугоплавкий нитрид с наибольшим модулем упругости и 2) кубическая структура HfN и гексагональная у A1N не смешиваются в равновесном состоянии, что представляет интерес для образования композиционного многофазного покрытия.

Полученные покрытия $Hf_{1-x}Al_xN$ состояли из метастабильной кубической фазы типа NaCl, несмотря на большое рассогласование (9 %) между решетками HfN и A1N. При более высоких концентрациях алюминия в покрытиях (более 0,5) появлялись зерна второй фазы, обогащенной A1N.

В работе [45] исследовался фазовый состав покрытий системы (Ti-Hf-Si)N, полученных методом вакуумно-дугового осаждения с использованием магнитной сепарации и прямоточного пучка.

Рентгеноструктурные исследование выявили, что полученные покрытия формируются на основе двухфазной системы: фаза твердого раствора (Ti, Hf)N и квазиаморфные фазы α-Si_3N_4 и $HfSi_2$ (рис. 6).

Исследование многокомпонентных покрытий системы (Ti-Al-Cr-Zr-Nb)N, полученные методом Arc-PVD на установке ионно-плазменного нанесения покрытий в вакууме «Булат» — «ННВ 6.6 — И1» в среде реакционного газа азота, снабженной тремя дуговыми испарителями (Ti-Al, Zr-Nb, Cr), расположенными горизонтально в одной плоскости [46]. Титан-алюминиевый и цирконий-ниобиевый катоды были подключены через сепаратор капельной фазы, а хромовый — прямоточно. Титан-алюминиевый катод был изготовлен из сплава состава Al 5,5 ат. % и Ti 94,5 ат. %; цирконий-ниобиевый катод — как составной: циркониевая основа со вставкой из ниобия с отношением площадей Zr : Nb = 3 : 1.

Нанесение покрытий осуществлялось при различных условиях: токе дуги на цирконий-ниобиевом катоде (I_{ZrNb} = 135 и 170 А) и потенциале смещения на субстрате ($U_{см}$ = –80 В, –120 В и –160 В).

Ток дуги на титан-алюминиевом и хромовом катодах не изменялся и составлял соответственно 120 и 90 А. Давление реакционного газа азота $P_N = 3 \times 10^{-3}$ Па. Результаты исследований фазового состава показывают, что покрытие состоит из двух фаз — на основе ZrN и TiN; видимо, атомы металлов (Al, Cr, Nb и Zr) растворяются в указанных нитридах, изменяя периоды их решеток.

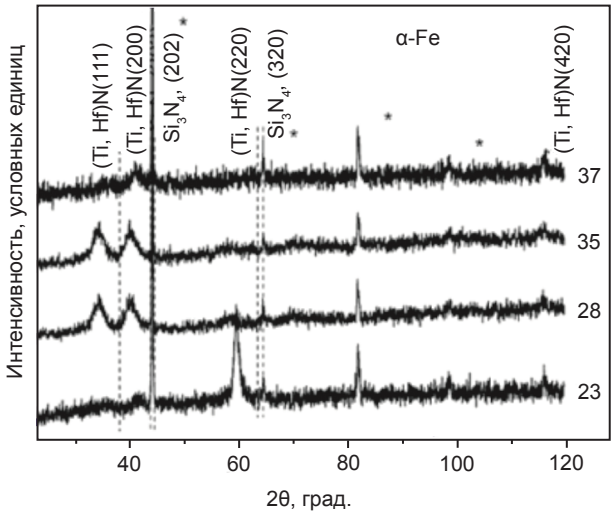


Рис. 6. Дифракционные спектры покрытий, осажденных на стальную подложку при режимах: (23) — –100 В, магнитная сепарация; (28) — –200 В, прямоточный пучок; (35) — –100 В, прямоточный пучок; (37) — –200 В, магнитная сепарация [45]

В случае снижении тока дуги на цирконий-ниобиевом катоде до 120 А с соответствующим уменьшением содержания циркония и ниобия покрытие переходит из двухфазной области в однофазную на основе TiN. На основе проведенного анализа литературных данных, а также проведенных нами исследований, предложены физико-технологические принципы создания новых материалов в виде покрытий, обладающих высокими физико-механическими характеристиками (рис. 7).

С одной стороны формирование многоэлементных покрытий в виде однофазного твердого раствора на основе нитридов переходных металлов. Атомы легирующих элементов встраиваются в кристаллическую

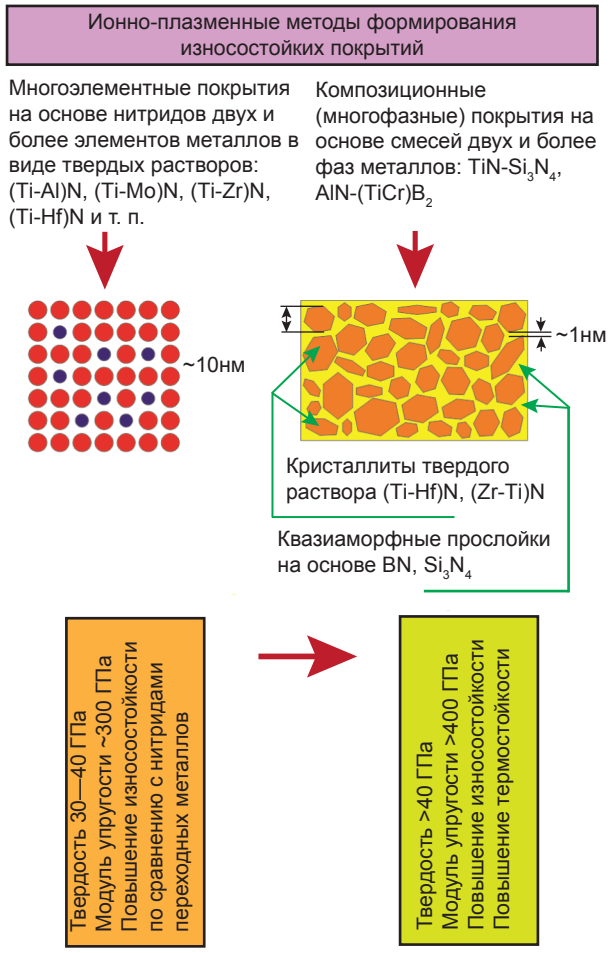


Рис. 7. Схема формирования многоэлементных и композиционных покрытий

решетку нитрида переходного металла и, в связи с различием атомных радиусов, создают напряжения препятствующие деформации, что повышает твердость до 30—40 ГПа и сопротивление сдвигу. Формирование композиционных (многофазных) покрытий основано на термодинамическом разделении фаз, что обеспечивает образование стабильной структуры. Это достигается в процессе нанесения покрытия при достаточно высоких концентрациях и активности азота.

Температура подложки должна превышать 770 К. Азот обеспечивает высокие термодинамические движущие силы, а температура подложки обеспечивает контролируемую диффузией сегрегацию фаз, так чтобы процесс сегрегации успел пройти достаточно быстро во время нанесения.

Максимальная твердость может быть достигнута, например, когда монослой ковалентного нитрида, такого как Si_3N_4 или BN покрывает поверхность полярного твердого нанокристаллита из нитрида переходного металла. Также возможна обобщенная концепция формирования покрытий, объединяющая сформулированные выше принципы.

Таким образом, можно сделать выводы, что важнейшей задачей на современном уровне развития технологий поверхностного упрочнения материалов путем нанесения покрытий является изыскание новых составов и композиций, которые бы обеспечивали более высокие физико-механические характеристики для работы в экстремальных условиях (режущий инструмент при обработке широкого спектра конструкционных материалов, в том числе труднообрабатываемых аустенитных нержавеющих сталей, титановых сплавов и т. п., а также узлы трения).

Работа выполнялась авторами в рамках комплексных госбюджетных НИР 0112U005920, 0112U006974 и 0113U001079, финансируемых Министерством образования и науки Украины.

Авторы выражают благодарность В. М. Бересневу профессору кафедры материалов реакторостроения и физических технологий Харьковского национального университета имени В. Н. Каразина за содержательное обсуждение данной работы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Дробышевская А. А., Давыдов И. В., Фурсова Е. В., Береснев В. М. Нанокомпозитные покрытия на основе нитридов переходных металлов // ФИП. — 2008. — Т. 5, № 1—2. — С. 93—98.
2. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Азаренков Н. А., Береснев В. М. Структура и свойства твердых и сверхтвердых нанокомпозитных покрытий // УФН. — 2009. — Т. 179, № 1. — С. 35—64
3. Азаренков Н. А., Соболь О. В., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Литовченко С. В., Иванов О. Н. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности. — Сумы: Сумской государственный университет, 2012. — 682 с.
4. Азаренков Н. А., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Колесников Д. А. Наноструктурные покрытия и наноматериалы. — М.: Книжный дом «Либриком», 2013. — 368 с.
5. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M. Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and

Properties. In Books «Nanocomposites — New Trends and Developments», Ch. 6. — 2012. — P. 123—160.
6. Коротаев А. Д., Мошков В. Ю., Овчинников С. В., Пинжин Ю. П., Савостиков В. М., Тюменцев А. Н. Наноструктурные и нанокомпозитные сверхтвердые покрытия // Физическая мезомеханика. — 2005. — Т. 8, № 5. — С. 103—116.
7. Uchida M., Nihira N., Mitsuo A., Toyoda K., Kubota K., Aizawa T. Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method // Surf. Coat. Technol. — 2004. — Vol. 177—178. — P. 627—630.
8. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. — 2004. — Vol. 6, No. 5. — P. 299—303.
9. Musil J. «Properties of hard nanocomposite thin films», in Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, Properties and Performance, Ch. 5, Eds. S. Zhang, A. Nasar. — London: Imperial College Press, 2007. — P. 281—328.
10. Zeman P., Musil J., Daniel R. High-temperature oxidation resistance of Ta-Si-N films with a high sicontent // Surf. and Coat. Technol. — 2006. — Vol. 200. — P. 4091—4096.
11. Musil J., Zeman P. Nanocomposite Hard a-Si_3N_4/ MeN_x Coatings with High Thermal Stability and High Oxidation Resistance // Solid State Phenomen. — 2007. — Vol. 127. — P. 31—36.
12. Roos J. P., Celis J. P., Vancoille E., Veltrop H., Boelens S., Jungblut F., Ebberink J., Homberg H. Interrelationship between processing, coatingproperties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (Ti, AI)N and (Ti, Nb)N coatings // Thin Solid Films, 1990. — Vol. 193—194. — P. 547—556.
13. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostructured multielement (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. // Surf. Coat. Technol. — 2011. — Vol. 211, No. 25. — P. 117—121.
14. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostruc-tured multielement (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings // Surface and Coatings Technology. — 2012. — Vol. 211. — P. 117—121.
15. Hasegawaa H., Yamamotoa T., Suzukia T., Yamamoto K. The effects of deposition temperature and post-annealing on the crystal structure and mechanical property of TiCrAlN films with high Al contents // Surface & Coatings Technology. — 2006. — Vol. 200. — P. 2864—2869.
16. Наноструктурные покрытия // под ред. А. Кавалейро и Д. де Хоссона. — М.: Техносфера, 2011. — 792 с.
17. Берлин Е. В., Сейдман Л. А. Ионно-плазменные процессы в тонкопленочной технологии. — М.: Техносфера, 2010. — 528 с.
18. Sobol O. V., Pogrebnjak A .D., Beresnev V. M. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-arc Zr-Ti-Si-N coatings // The Physics of Metals and Metallography. — 2011. — Vol. 112, No. 2. — P. 118—195.
19. Lai C. H., Tsai M. H., Lin S. J., Yeh J. W. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings // Surf. Coat. Technol. — 2007. — Vol. 201. — P. 6993—6998.
20. Pierson Y. O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Noyes, New Jersey, 1969. — 331 p.
21. Азаренков Н. А., Соболь О. В., Береснев В. М., Погребняк А. Д., Колесников Д. А., Турбин П. В., Торяник И. Н. Вакуумно-плазменные покрытия на основе многоэлементных нитридов // Металлофизика и новейшие технологии. — 2013. — Т. 35, № 8. — С. 1001—1024.
22. Chen T. K., Shun T. T., Yeh J. W., Wong M. S. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering // Surf. Coat. Technol. — 2004. — Vol. 188—189. — P. 193—200.
23. Tsai D. C., Huang Y. L., Lin S. R., Liang S. C., Shieu F. S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering // Appl. Surf. Sci. — 2010. — Vol. 257. — P. 1361—1367.
24. Lin C. H., Duh J. G., Yeh J. W. Surf. Multicomponent nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter // Coat. Technol. — 2007. — Vol. 201. — P. 6304—6308.
25. Chang H. W., Huang P. K., Davison A., Yeh J. W., Tsau C. H., Yang C. C. Nitride films deposited from an equimolar Al-Cr-Mo-Si-Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering // Thin Solid Films. — 2008. — Vol. 516. — P. 6402—6408.
26. Tsai M. H., Lai C. H., Yeh J. W., Gan J. Y. Effects of nitrogen flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered

(AlMoNbSiTaTiVZr)N_x coatings // J. Phys. D: Applied Phys. — 2008. — Vol. 41. — P. 235402—1.
27. Huang P. K., Yeh J. W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating // J. Surf. Coat. Technol. — 2009. — Vol. 203. — P. 1891—1896.
28. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Kaverin M. V., Shipilenko A. P., Oyoshi K., Takeda Y., Abrasonics G., Krause-Rehberg R., Ponamarev A. G. The effect of segregation and thermodiffusion on the formation of interfaces in nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N multielement coatings // Technical Physics Letters. — 2013. — Vol. 39, No. 3. — P. 280—283.
29. Liang C., Tsai D. C., Chang Z. C., Lin T. N., Shiao M. H., Shieu F. S. Thermally Stable TiVCrZrHf Nitride Films as Diffusion Barriers in Copper Metallization // Electrochem. Solid State Lett. — 2012. — Vol. 15. — P. H5—H8.
30. Chang Y., Wang C. Y., Li C. E., Huang Y. C. 5-nm- Tchick (AlCrTaTiZrRu)$N_{0,5}$ multi — component barrier layer with high diffusion resistance for Cu inerconnects // Nanosci. Nanotechnol. Lett. — 2011. — P. 289—293.
31. Tsai M. H., Wang C. W., Lai C. H., Yeh J. W., Gan J. Y. Thermally stable amorphous $(AlMoNbSiTaTiVZr)_{50}N_{50}$ nitride film as diffusion barrier in copper metallization // Appl. Phys. Lett. — 2008. — Vol. 92. — P. 052109—1—3.
32. Tsai D.-Ch., Chang Z.-Ch., Kuo L.-Y, Lin T.-J., TLin T.-N., Shieu F. Sh. Solid solution coating of (TiVCrZrHf)N with unusual structural evolution// Surface and Coatings Technology. — 2013. — Vol. 217. — P. 84—87.
33. Cheng K.-H., Lai Ch.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. Structural and mechanical properties of multi-element (AlCrMoTaTiZr)N_x coatings by reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519. — P. 3185—3190.
34. Соболь О. В., Андреев А. А., Горбань В. Ф., Крапивка Н. А., Столбовой В. А., Сердюк И. В., Фильчиков В. Е. О воспроизводимости однофазного структурного состояния многоэлементной высокоэнтропийной системы Ti-V-Zr-Nb-Hf и высокотвердых нитридов на ее основе при их формировании вакуумно-дуговым методом // ПЖТФ. — 2012. — Т. 38, № 13. — С. 40—47.
35. Nose M., Chiou W. A., Zhou M., Mae T., Meshii M. Microstructure and mechanical properties of Zr-Si-N films prepared by rf-reactive sputtering // J. Vac. Sci. Technol., A. — 2002. — Vol. 20. — P. 823—828.
36. Louro C., Cavaleiro A., Mortemor F. How is the chemical bonding of W-Si-N sputtered coatings // Surf. Coat. Technol. — 2001. — Vol. 142—144. — P. 964—970.
37. Rebouta L., Tavares C. J., Aimo R., Wang Z., Pischow K., Alves E., Rojas T. C., Odriozola J. A. Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. — 2000. — Vol. 133—134. — P. 234—239.
38. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // Thin Solid Films. — 1995. — Vol. 268. — P. 64—71.
39. Musil J., Dohnal P., Zeman P. Physical properties and high-temperature oxidation resistance of sputtered Si_3N_4/MoNx nanocomposite coatings // J. Vac. Sci. Tech., B. — 2005. — Vol. 23. — P. 1568—1575.
40. Кунченко Ю. В., Кунченко В. В., Неклюдов И. М., Картмазов Г. Н., Андреев А. А. Слоистые Ti-Cr-N покрытия, получаемые методом вакуумно-дугового осаждения // ВАНТ, серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение. — 2007. — № 2 (90). — С. 203—214.
41. Howe B., Bareño J., Sardela M., Wen J. G., Greene J. E., Voevodin A. A., Petrov I. Growth and physical properties of epitaxial metastable $Hf_{1-x}Al_xN$ alloys deposited on MgO (00l) by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. — 2007. — Vol. 202. — P. 809—814.
42. Погребняк А. Д., Шпак А. П., Береснев В. М., Кирик Г. В., Колесников Д. А., Комаров Ф. Ф., Конарский П., Махмудов Н. А., Каверин М. В., Грудницкий В. В. Стехиометрия, фазовый состав и свойства сверхтвердых нано-структурных пленок Ti-Hf-Si-N, полученных с помощью вакуумно-дугового источника в высокочастотном разряде. // ПЖТФ. — 2011. — Т. 37, № 13. — С. 91—97.
43. Блинков И. В., Волхонский А. О., Аникин В. Н., Петржик М. И., Деревцова Д. Е. Фазовый состав и свойства износостойких Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N покрытий, полученных методом физического осаждения из газовой фазы // Физика и химия обработки материалов. — 2010. — № 4. — С. 37—43.

LITERATURA

1. Drobyshevskaya A. A., Davydov I. V., Fursova E. V., Beresnev V. M. Nanokompozitnye pokrytiya na osnove nitridov perehodnyh

metallov // FIP. — 2008. — Vol. 5, No. 1—2. — P. 93—98.
2. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Azarenkov N. A., Beresnev V. M. Struktura i svojstva tverdyh i sverhtverdyh nanokompozitnyh pokrytij // UFN. — 2009. — Vol. 179, No. 1. — P. 35—64.
3. Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Litovchenko S. V., Ivanov O. N. Materialovedenie neravnovesnogo sostoyaniya modificirovannoj poverhnosti. — Sumy: Sumskoj gosudarstvennyj universitet, 2012. — 682 p.
4. Azarenkov N. A., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Kolesnikov D. A. Nanostrukturnye pokrytiya i nanomaterialy. — M.: Knizhnyj dom «Librikom», 2013. — 368 p.
5. Pogrebnjak A. D., Beresnev V. M. Hard Nanocomposite Coatings, Their Structure and Properties. In Books «Nanocomposites — New Trends and Developments», Ch. 6. — 2012. — P. 123—160.
6. Korotaev A. D., Moshkov V. Yu., Ovchinnikov S. V., Pinzhin Yu. P., Savostikov V. M., Tyumencev A. N. Nanostrukturnye i nanokompozitnye sverhtverdye pokrytiya // Fizicheskaya mezomehanika. — 2005. — Vol. 8, No. 5.— P. 103—116.
7. Uchida M., Nihira N., Mitsuo A., Toyoda K., Kubota K., Aizawa T. Friction and wear properties of CrAlN and CrVN films deposited by cathodic arc ion plating method // Surf. Coat. Technol. — 2004. — Vol. 177—178. — P. 627—630.
8. Yeh J.-W., Chen S.-K., Lin S.-J., Gan J.-Y., Chin T.-S., Shun T.-T., Tsau C.-H., Chang S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes // Adv. Eng. Mater. — 2004. — Vol. 6, No. 5. — P. 299—303.
9. Musil J. «Properties of hard nanocomposite thin films», in Nanocomposite Thin Films and Coatings: Processing, Properties and Performance, Ch. 5, Eds. S. Zhang, A. Nasar. — London: Imperial College Press, 2007. — P. 281—328.
10. Zeman P., Musil J., Daniel R. High-temperature oxidation resistance of Ta-Si-N films with a high sicontent // Surf. and Coat. Technol. — 2006. — Vol. 200. — P. 4091—4096.
11. Musil J., Zeman P. Nanocomposite Hard a-Si_3N_4/MeN_x Coatings with High Thermal Stability and High Oxidation Resistance // Solid State Phenomen. — 2007. — Vol. 127. — P. 31—36.
12. Roos J. P., Celis J. P., Vancoille E., Veltrop H., Boelens S., Jungblut F., Ebberink J., Homberg H. Interrelationship between processing, coatingproperties and functional properties of steered arc physically vapour deposited (Ti, AI)N and (Ti, Nb)N coatings // Thin Solid Films, 1990. — Vol. 193—194. — P. 547—556.
13. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostructured multielement (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C hard coatings. // Surf. Coat. Technol. — 2011. — Vol. 211, No. 25. — P. 117—121.
14. Braic V., Vladescu A., Balaceanu M., Luculescu C. R., Braic M. Nanostruc-tured multielement (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa) Chard coatings // Surface and Coatings Technology. — 2012. — Vol. 211. — P. 117—121.
15. Hasegawaa N., Yamamotoa T., Suzukia T., Yamamoto K. The effects of deposition temperature and post-annealing on the crystal structure and mechanical property of TiCrAlN films with high Al contents // Surface & Coatings Technology. — 2006. — Vol. 200. — P. 2864—2869.
16. Nanostrukturnye pokrytiya // pod red. A. Kavalejro i D. de Hossona. — M.: Tehnosfera, 2011. — 792 p.
17. Berlin E. V., Sejdman L. A. Ionno-plazmennye processy v tonkoplenochnoj tehnologii. — M.: Tehnosfera, 2010. — 528 p.
18. Sobol O. V., Pogrebnjak A .D., Beresnev V. M. Effect of the preparation conditions on the phase composition, structure, and mechanical characteristics of vacuum-arc Zr-Ti-Si-N coatings // The Physics of Metals and Metallography. — 2011. — Vol. 112, No. 2. — P. 118—195.
19. Lai S. N., Tsai M. N., Lin S. J., Yeh J. W. Influence of substrate temperature on structure and mechanical, properties of multi-element (AlCrTaTiZr)N coatings // Surf. Coat. Technol. — 2007. — Vol. 201. — P. 6993—6998.
20. Pierson Y. O. Handbook of Refractory Carbides and Nitrides: Noyes, New Jersey, 1969. — 331 p.
21. Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Beresnev V. M., Pogrebnyak A. D., Kolesnikov D. A., Turbin P. V., Toryanik I. N. Vakuumno-plazmennye pokrytiya na osnove mnogoelementnyh nitridov // Metallofizika i novejshie tehnologii. — 2013. — Vol. 35, No. 8. — P. 1001—1024.
22. Chen T. K., Shun T. T., Yeh J. W., Wong M. S. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering // Surf. Coat. Technol. — 2004. — Vol. 188—189. — P. 193—200.
23. Tsai D. C., Huang Y. L., Lin S. R., Liang S. C.,

Shieu F. S. Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering // Appl. Surf. Sci. — 2010. — Vol. 257. — P. 1361—1367.
24. Lin C. H., Duh J. G., Yeh J. W. Surf. Multicomponent nitride coatings derived from Ti-Al-Cr-Si-V target in RF magnetron sputter // Coat. Technol. — 2007. — Vol. 201. — P. 6304—6308.
25. Chang H. W., Huang P. K., Davison A., Yeh J. W., Tsau C. H., Yang C. C. Nitride films deposited from an equimolar Al-Cr-Mo-Si-Ti alloy target by reactive direct current magnetron sputtering // Thin Solid Films. — 2008. — Vol. 516. — P. 6402—6408.
26. Tsai M. H., Lai C. H., Yeh J. W., Gan J. Y. Effects of nitrogen flow ratio on the structure and properties of reactively sputtered $(AlMoNbSiTaTiVZr)N_x$ coatings // J. Phys. D: Applied Phys. — 2008. — Vol. 41. — P. 235402—1.
27. Huang P. K., Yeh J. W. Effects of nitrogen content on structure and mechanical properties of multi-element (AlCrNbSiTiV)N coating // J. Surf. Coat. Technol. — 2009. — Vol. 203. — P. 1891—1896.
28. Pogrebnyak A. D., Beresnev V. M., Kolesnikov D. A., Kaverin M. V., Shipilenko A. P.,Oyoshi K., Takeda Y., Abrasonics G., Krause-Rehberg R., Ponamarev A. G. The effect of segregation and thermodiffusion on the formation of interfaces in nanostructured (Ti-Hf-Zr-V-Nb)N multielement coatings // Technical Physics Letters. — 2013. — Vol. 39, No. 3. — P. 280—283.
29. Liang C., Tsai D. C., Chang Z. C., Lin T. N., Shiao M. H., Shieu F. S. Thermally Stable TiVCrZrHf Nitride Films as Diffusion Barriers in Copper Metallization // Electrochem. Solid State Lett. — 2012. — Vol. 15. — P. H5—H8.
30. Chang Y., Wang C. Y., Li C. E., Huang Y. C. 5-nm- Tchick $(AlCrTaTiZrRu)N_{0,5}$ multicomponent barrier layer with high diffusion resistance for Cu inerconnects // Nanosci. Nanotechnol. Lett. — 2011. — P. 289—293.
31. Tsai M. H., Wang C. W., Lai C. H., Yeh J. W., Gan J. Y. Thermally stable amorphous $(AlMoNbSiTaTiVZr)_{50}N_{50}$ nitride film as diffusion barrier in copper metallization // Appl. Phys. Lett. — 2008. — Vol. 92. — P. 052109—1—3.
32. Tsai D.-Ch., Chang Z.-Ch., Kuo L.-Y, Lin T.-J., TLin T.-N., Shieu F. Sh. Solid solution coating of (TiVCrZrHf)N with unusual structural evolution // Surface and Coatings Technology. — 2013. — Vol. 217. — P. 84—87.
33. Cheng K.-H., Lai Ch.-H., Lin S.-J., Yeh J.-W. Structural and mechanical properties of multi-element $(AlCrMoTaTiZr)N_x$ coatings by reactive magnetron sputtering // Thin Solid Films. — 2011. — Vol. 519. — P. 3185—3190.
34. Sobol' O. V., Andreev A. A., Gorban' V. F., Krapivka N. A., Stolbovoj V. A., Serdyuk I. V., Fil'chikov V. E. O vosproizvodimosti odnofaznogo strukturnogo sostoyaniya mnogoelementnoj vysokoentropijnoj sistemy Ti-V-Zr-Nb-Hf i vysokotverdyh nitridov na ee osnove pri ih formirovanii vakuumno-dugovym metodom // PZhTF. — 2012. — T. 38, No. 13. — P. 40—47.
35. Nose M., Chiou W. A., Zhou M., Mae T., Meshii M. Microstructure and mechanical properties of Zr-Si-N films prepared by rf-reactive sputtering // J. Vac. Sci. Technol., A. — 2002. — Vol. 20. — P. 823—828.
36. Louro C., Cavaleiro A., Mortemor F. How is the chemical bonding of W-Si-N sputtered coatings // Surf. Coat. Technol. — 2001. — Vol. 142—144. — P. 964—970.
37. Rebouta L., Tavares C. J., Aimo R., Wang Z., Pischow K., Alves E., Rojas T. C., Odriozola J. A. Hard nanocomposite Ti-Si-N coatings prepared by DC reactive magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. — 2000. — Vol. 133—134. — P. 234—239.
38. Veprek S., Reiprich S. A concept for the design of novel superhard coatings // Thin Solid Films. — 1995. — Vol. 268. — P. 64—71.
39. Musil J., Dohnal P., Zeman P. Physical properties and high-temperature oxidation resistance of sputtered Si_3N_4/MoN_x nanocomposite coatings // J. Vac. Sci. Tech., B. — 2005. — Vol. 23. — P. 1568—1575.
40. Kunchenko Yu. V., Kunchenko V. V., Neklyudov I. M., Kartmazov G. N., Andreev A. A. Sloistye Ti-Cr-N pokrytiya, poluchaemye metodom vakuumno-dugovogo osazhdeniya // VANT, seriya: Fizika radiacionnyh povrezhdenij i radiacionnoe materialovedenie. — 2007. — No. 2 (90) . — P. 203—214.
41. Howe B., Bareño J., Sardela M., Wen J. G., Greene J. E., Voevodin A. A., Petrov I. Growth and physical properties of epitaxial metastable $Hf_{1-x}Al_xN$ alloys deposited on MgO (00l) by ultrahigh vacuum reactive magnetron sputtering // Surface and Coatings Technology. — 2007. — Vol. 202. — P. 809—814.
42. Pogrebnyak A. D., Shpak A. P., Beresnev V. M., Kirik G. V., Kolesnikov D. A., Komarov F. F., Konarskij P., Mahmudov N. A., Kaverin M. V.,

Grudnickij V. V. Stehiometriya, fazovyj sostav i svojstva sverhtverdyh nano-strukturnyh plenok Ti-Hf-Si-N, vojstva sverhtverdyh nanostrukturnyh plenok Ti-Hf-Si-N, poluchennye s pomosch'yu vakuumno-dugovogo istochnika v vysokochastotnom razryade. // PZhTF. — 2011. — Vol. 37, No. 13. — P. 91—97.

43. Blinkov I. V., Volhonskij A. O., Anikin V. N., Petrzhik M. I., Derevcova D. E. Fazovyj sostav i svojstva iznosostojkih Ti-Al-Cr-Zr-Nb-N pokrytij, poluchennyh metodom fizicheskogo osazhdeniya iz gazovoj fazy // Fizika i himiya obrabotki materialov. — 2010, No. 4. — P. 37—43.

УДК 621.039.05

ИССЛЕДОВАНИЕ МОДЕЛИ ФОТОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПРЕОБРАЗОВАТЕЛЯ НА ОСНОВЕ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКОГО КРЕМНИЯ ПРИ ПОМОЩИ ФОТО-ЭЛЕКРОМАГНИТНОГО И МАГНИТОКОНЦЕНТРАЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Н. Н. Чернышов, Н. И. Слипченко, С. Н. Селевко, Р. Я. Умяров, Д. Н. Садым
Харьковский национальный университет радиоэлектроники, Украина

Поступила в редакцию 05.03.2014

В статье показаны тенденции развития ФЭП, которые основаны на повышении уровня КПД за счет оптимизации конструктивных и физических параметров. Для этих целей применяют различные конструкции ФЭП. Существуют ФЭП на основе монокристаллического либо аморфного Si, органические, фотохимические, многослойные и другие. Многослойные ФЭП имеют высокий уровень КПД, но техпроцесс для их производства очень громоздок. В этой статье рассмотрены ФЭП на основе монокристаллического Si, так как они достигли большого распространения, показано их описание структуры и принцип действия. Практическое значение работы заключается в том, что в работе сделано описание фотоэлектромагнитного и магнитоконцентрационных эффектов, сделано описание компьютерной модели ФЭП и рассмотрены методы повышения КПД.

Ключевые слова: носители заряда, электрическая мощность, электрическое поле, физико-технические параметры, фотоэлектромагнитный эффект, магнитоконцентрационный эффект, термомагнитный эффект, монокристаллический Si, солнечные элементы.

ДОСЛІДЖЕННЯ МОДЕЛІ ФОТОЕЛЕКТРИЧНОГО ПЕРЕТВОРЮВАЧА НА ОСНОВІ МОНОКРИСТАЛІЧНОГО КРЕМНІЮ ЗА ДОПОМОГОЮ ФОТО-ЕЛЕКРОМАГНІТНОГО ТА МАГНІТОКОНЦЕНТРАЦІЙНОГО ЕФЕКТУ

М. М. Чернишов, М. І. Сліпченко, С. М. Селевко, Р. Я. Умяров, Д. М. Садим

У статті показані тенденції розвитку ФЕП, які засновані на підвищенні рівня ККД за рахунок оптимізації конструктивних та фізичних параметрів. Для цих цілей застосовують різні конструкції ФЕП. Існують ФЕП на основі монокристалічного або аморфного Si, органічні, фотохімічні, багатошарові та інші. Багатошарові ФЕП мають високий рівень ККД, але технологічний процес для їхнього виробництва дуже громіздкий. У цій статті розглянуті ФЕП на основі монокристалічного Si, тому що вони досягли великого поширення, показано опис їх структури та принцип дії. Практичне значення роботи полягає в тому, що в роботі зроблено опис фотоелектромагнітного та магнітоконцентраційних ефектів, зроблено опис комп'ютерної моделі ФЕП та розглянуто методи підвищення ККД.

Ключові слова: носії заряду, електрична потужність, електричне поле, фізико-технічні параметри, фотоелектромагнітний ефект, магнітоконцентраційний ефект, термомагнітний ефект, монокристалічний Si, сонячні елементи.

PHOTOELECTRIC CONVERTER MODEL STUDING BASED ON MONOCRYSTAL SI USING PHOTO-ELECTROMAGNETIC AND MAGNETO-CONCENTRATION EFFECT

N. N. Chernyshov, N. I. Slipchenko, S. N. Selevko, R. J. Umyarov, D. N. Sadym

The paper shows tendencies of developing photoelectric converters (PEC) which are based on the efficiency increase due to optimization of both design and physical parameters. Different PEC designs are used for these purposes. There are PECs on the base of both monocrystal and amorphous Si,

 © Чернышов Н. Н., Слипченко Н. И., Селевко С. Н., Умяров Р. Я., Садым Д. Н., 2014

organic, photochemical and other PECs. Multilayer PECs have a high efficiency, but the technological process of their manufacture is very complex. The paper considers PECs on the base of monocrystal Si, as they are widely used, and shows description of the structure and principle of action of a PEC on the base of monocrystal Si. The practical importance of the paper consists in that fact that it describes photoelectric magnetic and magneto-concentration effects and PEC computer model as well as it considers methods of efficiency improvement.

Keywords: charge carriers, electric power, electric field, physical and technical parameters, photo-electro-magnetic effect, magneto-concentration effect, thermomagnetic effect, monocrystal Si, solar elements.

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время использование солнечной энергии является актуальной задачей. Для этих целей применяют различные конструкции ФЭП.

Существуют ФЭП на основе монокристаллического либо аморфного Si, органические, фотохимические, многослойные и другие [1]. Фотохимические преобразователи построены на основе органических красителей. Их КПД достигает 10,5 %. Многослойные преобразователи имеют высокий, по сравнению с другими типами, уровень КПД достигающий 32 %, но техпроцесс их производства очень громоздок. Большого распространения достигли ФЭП на основе монокристаллического Si с КПД 24,7 %. Эти преобразователи просты в производстве.

Практическое значение работы заключается в том, что рассмотрены тенденции развития ФЭП основанные на повышении уровня КПД за счет оптимизации конструктивных и физических параметров. В настоящее время для этих целей применяется как непосредственный эксперимент, так и компьютерное моделирование. Последнее позволяет сократить время разработки, оптимизировать массогабаритные и физико-технические параметры, избегая использования трудоемких экспериментов. Целью работы является исследование физических процессов в ФЭП на основе монокристаллического Si и выбор их структуры для повышения КПД.

ОПИСАНИЕ СТРУКТУРЫ

Под фотоэлектричеством понимают процесс прямого преобразования солнечного излучения в электроэнергию с помощью солнечных элементов. В настоящее время использование возобновляемых источников электроэнергии, альтернативных ископаемым опливам, постоянно увеличивается. ФЭП появились в 50-х годах прошлого столетия. Стимулом для масштабных научно-исследовательских работ, в этой области, стала необходимость обеспечения энергией спутников Земли и других космических аппаратов, назревшая в 60-х годах.

Для ученых солнечные элементы стали интересным способом применения Si. Вторым стимулом стал нефтяной кризис 70-х годов, заставивший весь мир искать новые источники энергии. Тогда научное сообщество обратило внимание на возможность использования фотоэлектричества. ФЭП были значительно усовершенствованы. Стали быстро понятны их преимущества, что подтолкнуло развитие производства. Кроме того солнечные элементы стали активно использовать в небольших устройствах малой мощности, таких как калькуляторы и часы.

В 80-х годах научные исследования стали давать результаты и эффективность солнечных элементов начала возрастать. В 1985 году КПД солнечных элементов достиг рубежа в 20 %. На протяжении следующих десяти лет рост фотоэлектрической промышленности оставался на уровне 15—20 % в год и был в основном обусловлен спросом на рынке удаленных потребителей энергии. В 2008 году рост составил 62 % и сегодня ФЭП используются не только там, где нет доступа к сети, но также как один из способов уменьшения вреда, наносимого окружающей среде традиционным производством электроэнергии.

В последнее время многие страны Европы планируют перейти на энергию Солнца в замен традиционным источникам. Германия планирует к 2040 году отказаться от ядерной энергетики. Рынок ФЭП постоянно растет.

Масштабы применения разнообразны: от электростанций установленной мощностью несколько мегаватт до солнечных калькуляторов.

Наиболее эффективными являются ФЭП из монокристаллического Si. Выбор исходного материала для их производства обусловлен рядом важных факторов:

- Si является наиболее распространенным после O_2 элементом;
- для солнечного спектра наибольшая выходная электрическая мощность получается у ФЭП, изготовленных из Si (ширина запрещенной зоны у них 1—1,5 эВ (рис. 1));
- эти ФЭП подходят для солнечного излучения по спектральной чувствительности;
- по сравнению с Ge, эти ФЭП менее чувствительны к температурным колебаниям.

Также Si обладает минимальными потерями на отражение, так как его окисные пленки, образующиеся на поверхности достаточно простым способом, абсолютно прозрачны. Они имеют промежуточный коэффициент преломления, что уменьшает отражение света непосредственно от Si [2].

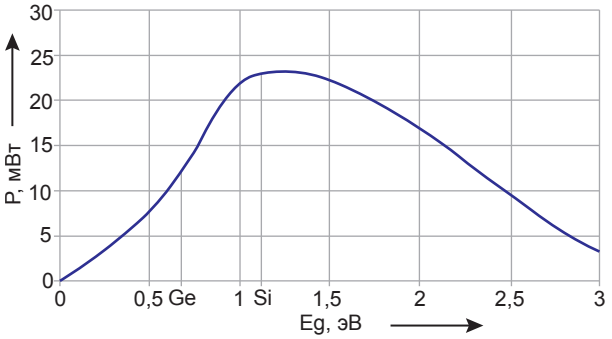


Рис. 1. Зависимость выходной мощности P с 1 см^2 от ширины запрещенной зоны

ПРИНЦИП РАБОТЫ МОНОКРИСТАЛЛИЧЕСКИХ ФЭП

ФЭП — это электронное устройство, напрямую преобразующее солнечное излучение в электричество. Свет, падающий на солнечный элемент, приводит к появлению в нем тока и напряжения. Таким образом, создается полезная электрическая мощность. Для того, чтобы преобразователь работал:

- нужен материал, в котором поглощенный свет возбуждает электроны в состояния с более высокой энергией;
- нужно переместить ставшие свободными электроны из ФЭП во внешнюю цепь.

Электроны, покинувшие ФЭП, отдают полученную энергию во внешней цепи и возвращаются обратно.

Наиболее распространенной является модель ФЭП с одним *p*-*n*-переходом [3]. Для создания такой структуры выращивают монокристаллический Si с *p*-типом проводимости по методу Чохральского. При получении этого типа проводимости в расплав добавляют примесь *p*-типа элементов III группы, например, атомы *B* которые имеют три электрона на внешней электронной оболочке, что на один электрон меньше чем у Si, который он замещает. А *n*-область получают диффузионным методом, помещая кристалл при повышенной температуре в среду содержащую элемент *V* группы, например, атомы *P*. Изготовление ФЭП заканчивается созданием контактов на полупроводниковом кристалле. Основными этапами работы ФЭП являются:

– генерация носителей заряда под действием солнечного излучения;
– интегрирование сгенерированных носителей заряда и получение тока;
– образование высокого напряжения;
– рассеяние энергии через нагрузку и паразитные сопротивления.

ФЭП освещенный солнечным светом поглощает фотоны с различной энергией на различной глубине (рис. 2). На рисунке показано как происходит получение электронно-дырочной пары для фотонов с различной длинной волны и энергией.

Выбитые электроны и дырки могут свободно передвигаться по материалу полупроводника под действием электрических полей, образовавшихся в материале под влиянием *p*-*n*-перехода. Электроны притягиваются *n*-областью (эммитерной областью), а дырки *p*-областью (базовой областью). Следовательно, ФЭП перекачивает электроны в *n*-область через внешнюю нагрузку и обратно к контакту с *p*-областью. На поверхности раздела контакт-*p*-область полупроводника электроны занимают место дырок, то есть — рекомбинируют. При этом они становятся электрически нейтральными до тех пор, пока

новый фотон не разделит их на электронно-дырочную пару. Рассмотрим подробнее образование фототока и напряжения на монокристаллическом ФЭП. Электроны (не основные носители в *p*-области) перебрасываются контактным полем в *n*-область, заряжая ее отрицательно. Большая часть дырок не способна преодолеть потенциальный барьер и остается в *p*-области, заряжая ее положительно [3—5].

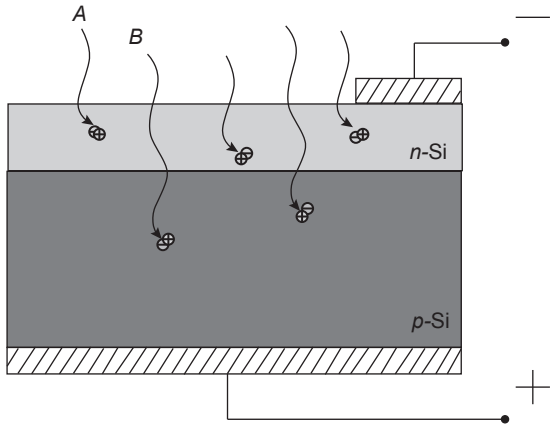


Рис. 2. Структура ФЭП и поглощение фотонов

Электрическое поле контакта пространственно разделяет отрицательные электроны и положительные дырки, образующиеся под действием света. Вследствие этого на переходе формируется прямое смещение U, понижающее потенциальный барьер на величину qU, где q — заряд электрона по модулю.

Перемещение электронов через *p*-*n*-переход создает ток $I_ф$, называемый первичным фототоком, которому, как и току неосновных носителей, назначают отрицательный знак. Понижение барьера ведет к возрастанию тока основных носителей. Таким образом, через переход протекают следующие токи: неосновных носителей I_s, основных носителей и первичный фототок $I_ф$.

Полный ток через *p*-*n* — переход равен:

$$I = I_s\left(e^{\frac{qU}{kT}} - 1\right) - I_ф. \qquad (1)$$

Это уравнение описывает ВАХ. Определим прямое смещение. При этом напряжение холостого хода U_{xx} равно:

$$U_{xx} = \frac{kT}{q} ln\left(\frac{I_ф}{I_s} + 1\right). \qquad (2)$$

Таким образом, при освещении *p*-*n*-перехода контактная разность потенциалов в нем уменьшилась на величину U, а другие контактные разности потенциалов не изменились. В результате на клеммах ФЭП появилось напряжение U, называемое фото — ЭДС. Следовательно, *p*-*n*-переход стал источником тока, в котором энергия света преобразуется непосредственно в электрическую.

Так как фото — ЭДС равна понижению контактного напряжения, она не может превысить само контактное напряжение $U_к$ (для Si оно примерно равно 1 В). Как во всяком другом источнике тока в ФЭП должны быть сторонние силы, природа которых отличается от сил электростатического поля. Под действием электростатических сил заряды перемещаются в направлении уменьшения потенциальной энергии. Для непрерывного протекания тока по замкнутой цепи необходимо, чтобы на одном участке цепи заряды перемещались в направлении от меньшей к большей потенциальной энергии, то есть поднимались на потенциальный барьер. Это участок действия сторонних сил. Их физическая природа может быть различной. В гальванических элементах сторонние силы возникают в результате химических реакций на электродах, а энергия, освобождаемая в реакциях, превращается в работу тока. В явлении электромагнитной индукции сторонние силы — это силы электрического поля, однако не электростатического, а вихревого.

В ФЭП потенциальная энергия электронов повышается за счет энергии фотонов, когда электроны переходят на более высокий энергетический уровень в кристалле из валентной зоны в зону проводимости. Первичный фототок пропорционален потоку излучения (мощности излучения) Ф, падающему на ФЭП ($I_ф = αФ$, где α — коэффициент пропорциональности). Ток I в нагрузке зависит от $I_ф$ и сопротивления нагрузки R. При коротком замыкании ФЭП ($R = 0$) напряжение на сопротивлении $U = IR = 0$, а ток равен $I_ф$. Это означает, что все генерированные светом носители поступают во внешнюю цепь, а высота барьера в *p*-*n*-переходе не изменяется. Если внешняя цепь разомкнута, то $I = 0$.

Из уравнения (2) видно, что напряжение логарифмически растет с ростом первичного фототока или потока излучения. Часто ФЭП включают в батареи: последовательно — для увеличения напряжения, параллельно — для увеличения тока. ВАХ идеального ФЭП, показана на рис. 3. Каждой точке кривой соответствует определенное сопротивление нагрузки: с увеличением R напряжение растет, а ток падает. В нагрузке выделяется электрическая мощность $P = IU$.

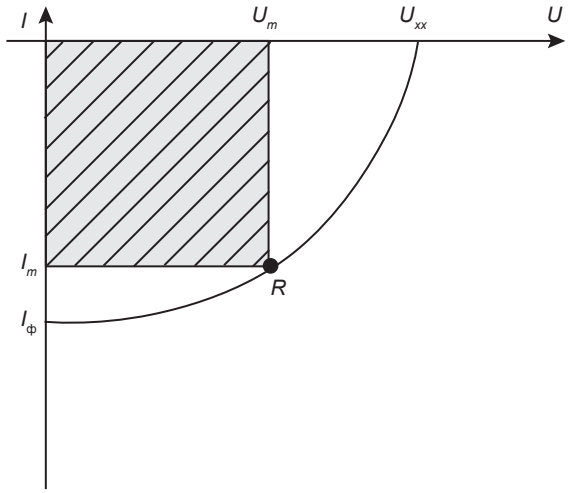


Рис. 3. ВАХ идеального ФЭП

Она зависит от R и при некотором его значении R достигает максимального значения $P_m = I_m U_m$, где I_m и U_m — ток и напряжение при максимальной мощности. С ростом Ф увеличиваются напряжение, ток и мощность, а оптимальное сопротивление R уменьшается.

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ ФОТОЭЛЕКТРОМАГНИТНОГО ЭФФЕКТА

Одним из способов повышения КПД является приложение магнитного поля к ФЭП. Это представляет собой фотоэлектромагнитный (ФЭМ) эффект Кикоина—Носкова.

Основной задачей моделирования является расчет распределения концентрации носителей в монокристаллическом Si-ФЭП при приложенном магнитном поле.

Это позволяет более качественно расположить контактные выводы, что уменьшит потери и позволит обосновать эффективность применения ФЭМ эффекта при производстве и эксплуатации ФЭП [6]. ФЭМ эффект был впервые обнаружен в 1934 году на кристаллах закиси меди. Он наблюдается при появлении ЭДС в полупроводниковой пластине, помещенной в магнитное поле и освещаемой светом. ЭДС ФЭМ эффекта возникает в направлении перпендикулярном к направлению пучка света и магнитного поля (рис. 4).

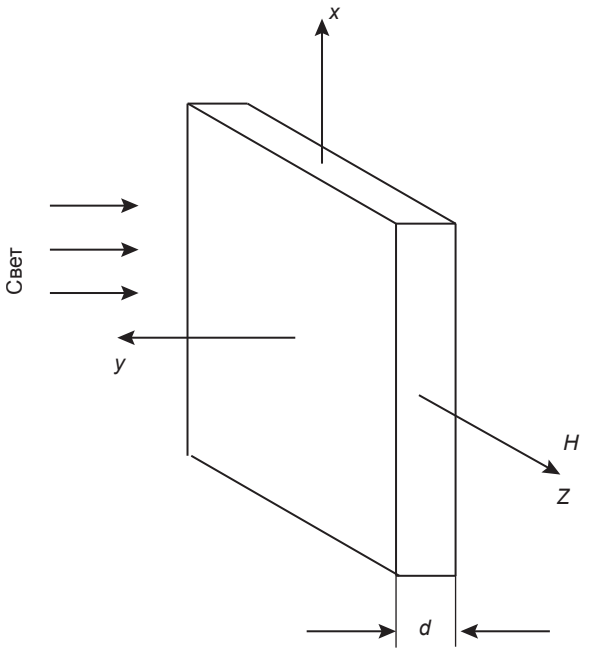


Рис. 4. Схема возникновения нечетного ФЭМ эффекта

В слабых магнитных полях ЭДС ФЭМ эффекта пропорциональна магнитному полю и меняет знак с изменением направления магнитного поля (четная ФЭМ ЭДС нас не интересует, так как она не дает большего повышения КПД).

Объяснение этого эффекта состоит в следующем. При освещении образца светом, в тонком приповерхностном слое освещенного образца возникает область с повышенной концентрацией электронно-дырочных пар, которые проникают вглубь образца. Диффундирующие носители отклоняются в магнитном поле в противоположные стороны, образуя фотомагнитный ток. Плотность этого тока убывает по толщине образца за счет рекомбинации избыточных носителей заряда. Если контакты образца замкнуты, то во внешней цепи течет ток короткого замыкания ФЭМ эффекта.

При разомкнутой цепи возникает электрическое поле, направленное вдоль образца. Ток проводимости, вызванный этим полем, в

среднем компенсирует магнитодиффузионный ток. В стационарном состоянии этому соответствует некоторое значение ЭДС [7].

Фотомагнитный эффект на *p*-*n*-переходе был открыт в 1961 году. Эффект наблюдался на образце Ge, одна часть которого имела проводимость *p*-типа, а другая *n*-типа. При освещении плоскости *p*-*n*-перехода, помещенной в магнитное поле, в ней протекает фотомагнитный ток. Возникновение нечетного ФЭМ эффекта в *p*-*n*-переходе объясняется следующим образом. Неосновные носители, рожденные светом, диффундируют вглубь образца к *p*-*n*-переходу. Фотоносители, достигшие перехода, создают фото-ЭДС.

Магнитное поле, указанное на рис. 5, отклоняет потоки электронов и дырок к *p*-*n*-переходу. В *p*- и *n*-области составляющие потока неосновных носителей по направлению к *p*-*n*-переходу увеличиваются по сравнению с их потоком без магнитного поля. Это приводит к увеличению фототока и фото-ЭДС на *p*-*n*-переходе в магнитном поле. При противоположном направлении магнитного поля фотоносители отклоняются в другую сторону, и фотоэффект уменьшается. Эффект пропорционален магнитному полю и меняет знак при изменении его направления на противоположное.

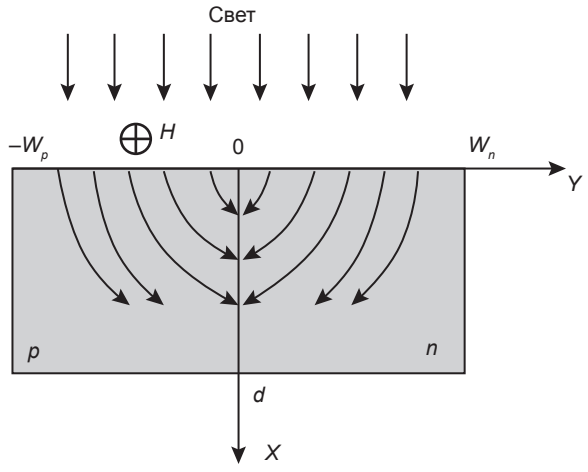


Рис. 5. Условия наблюдения ФЭМ эффекта

ИСПОЛЬЗОВАНИЕ МАГНИТОКОНЦЕНТРАЦИОННОГО ЭФФЕКТА

Диффузия в магнитном поле приводит к появлению объемных зарядов и ЭДС за счет перераспределения в пространстве заряженных частиц-носителей тока. Однако, кроме наблюдения этих ЭДС, возможно наблюдение и исследование изменений распределения концентраций диффундирующих неравновесных носителей в магнитном поле (магнитоконцентрационных эффектов (МК)). К таким эффектам относится изменение распределения концентрации дрейфующих в электрическом поле неосновных носителей заряда при включении поперечного магнитного поля (эффект Суля).

Другим эффектом является эффект «фокусировки» диффундирующих носителей продольным магнитным полем. Если в некоторой точке на поверхности полубесконечного образца генерируются точечным световым зондом неравновесные носители тока, то при отсутствии магнитного поля они будут диффундировать вглубь образца, создавая сферически симметричное распределение. Совместим начало координат с точкой инъекции, направив ось *z* перпендикулярно к поверхности образца. Тогда при включении магнитного поля на составляющие диффузионных токов будет действовать сила Лоренца, отклоняющая их на угол

$$\theta = \frac{\mu H}{c}. \qquad (3)$$

Если смотреть сверху, макро-траектории неравновесных носителей искривятся. Тогда в перпендикулярном к магнитному полю направлению, носители тока за время жизни продиффундируют меньшее расстояние от точки инъекции, чем при $H = 0$ (рис. 6).

Это равносильно уменьшению длины диффузионного смещения в плоскостях, параллельных *xy* (при неизменном времени жизни), и должно привести к повышению концентрации носителей на оси *z*.

Изменение распределения концентрации носителей заряда в магнитном поле определенным образом связано с подвижностью носителей тока. МК эффект связан с изменением направления дрейфа неравновесных неосновных носителей в поперечном магнитном поле [8]. Для того чтобы продемонстрировать специфические черты этого эффекта, рассмотрим вопрос о влиянии

поперечного магнитного поля на дрейф основных равновесных носителей. То есть обратимся к эффекту Холла в монополярном полупроводнике. При включении магнитного поля, дрейфующие в электрическом поле основные носители заряда, отклоняются в направлении *y*. Это приводит к тому, что у поверхностей возникает заряд, а вместе с ним и поле Холла. Отклонение от первоначального направления будет продолжаться до тех пор, пока поле Холла не возрастет настолько, чтобы скомпенсировать отклоняющее действие магнитного поля. В первом приближении движение основных носителей при наличии поперечного магнитного поля происходит в том же направлении, как и без него. При этом суммарное поле направлено под углом θ_n к направлению движения носителей заряда.

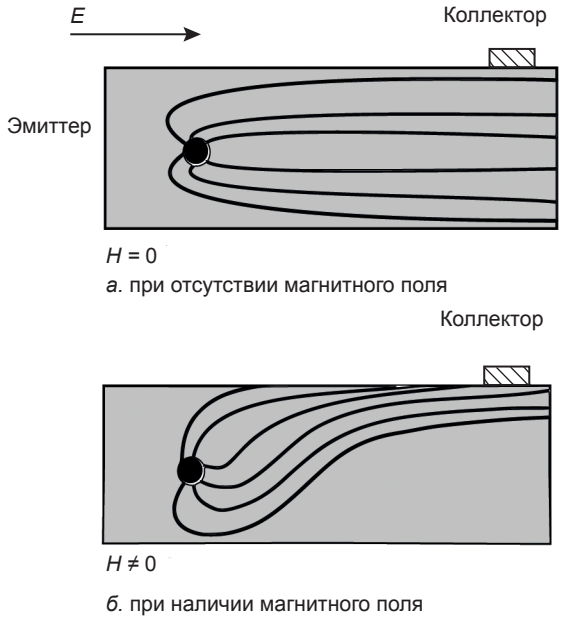


Рис. 6. Траектории движения неосновных носителей заряда

Теперь выясним, что произойдет с неосновными носителями (дырками), которые вводятся в образец. Условия для неосновных носителей отличны от условий для основных. Неосновные носители вводятся уже при наличии холловского поля в образце. Двигаясь слева направо, они отклоняются магнитным полем вверх. При этом холловское электрическое поле (которое препятствовало такому отклонению основных носителей) отклоняет их в том же направлении. В результате неосновные носители, дрейфуя вдоль образца, прижимаются к одной стороне и двигаются вблизи этой стороны.

МЕТОДЫ ПОВЫШЕНИЯ КПД

Коэффициентом полезного действия ФЭП называют отношение максимальной электрической мощности к потоку излучения

$$\eta = \frac{P_m}{\Phi} . \qquad (4)$$

При проектировании Si-ФЭП основное внимание уделяется отражению от поверхности, разделению носителей, рекомбинации и паразитным сопротивлениям. Для того что бы электрон смог «вырваться» из валентной зоны и принял участие в образовании тока, необходимо приложить к нему тот минимум энергии который позволит ему перейти из валентной зоны в зону проводимости. Этот минимум энергии электрону передает фотон. Связь между фотонами и электронами описывается формулой Эйнштейна [8]

$$h\nu = A_{\text{вых}} + E_k, \qquad (5)$$

где E_k — кинетическая энергия вылетающего электрона; $A_{\text{вых}}$ — работа выхода (минимум энергии который необходим электрону для выхода из материала).

Минимальная энергия, которую необходимо приложить для перехода в зону проводимости определяется частотой фотона, минимум этой частоты называется красной границей фотоэффекта.

Энергия фотона расходуется на ионизацию атома и работу, необходимую для «вырывания» электрона, а остаток переходит в кинетическую энергию электрона. К тому же каждый полупроводниковый материал обладает спектральной зависимостью поглощения фотонов. (Si-ФЭП более чувствителен к синей части спектра). $h\nu \geq E_g$ где E_g — ширина запрещенной зоны. Для повышения КПД и уменьшения потерь при отражении от поверхности ФЭП на эммитерную область наносят специальную поглощающую пленку либо текстурируют поверхность.

Антиотражающие покрытия на ФЭП представляют собой тонкий слой диэлектрического материала специально подобранной

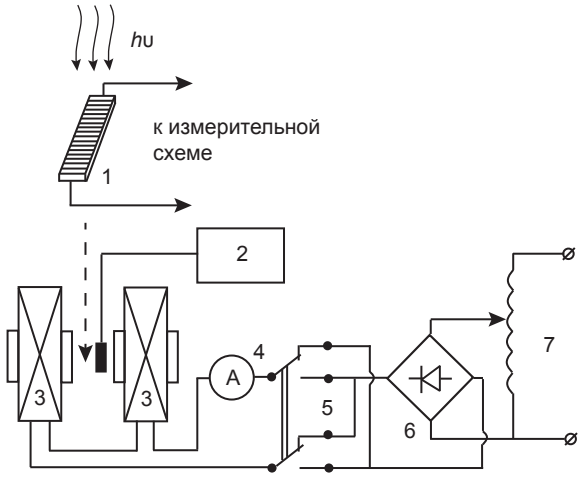
толщины. Толщина подбирается так, чтобы волна, отразившаяся от поверхности покрытия, была в противофазе с волной, отразившейся от поверхности полупроводника. В результате интерференции этих двух волн интенсивность отраженной волны становится равной нулю. Текстурирование поверхности в комбинации с антиотражающим покрытием или без, используется для уменьшения отражения. Любая неровность поверхности будет увеличивать вероятность отраженного света попасть на материал, а не отразиться в окружающий воздух. Также на КПД влияют контакты (пальцевые контакты размером 20—200 мкм, расположенные на расстоянии 1—5 мм друг от друга). Они созданы для того чтобы увеличить проводимость. Металлические контакты затеняют ФЭП, поэтому существует компромисс между сбором носителей и сопротивлением лицевой металлической сетки.

Для уменьшения затенения ФЭП контактами используют технологию производства с утопленными контактами. Она основываются на создании металлического контакта внутри проделанной лазером канавки. С помощью этой технологии производятся коммерческие солнечные элементы с высокой эффективностью. Она позволяет преодолеть многие недостатки, связанные с трафаретной печатью контактов, что увеличивает КПД таких солнечных элементов на 25 %.

Главной особенностью, определяющей эффективность таких ФЭП, является погружение металлического контакта в канавку. Это позволяет значительно увеличить отношение высоты контакта к его ширине, а значит и объем металла, создающего пальцевой контакт. Еще одним перспективным методом повышения КПД монокристаллических ФЭП является реализация в базовом кристалле под действием стационарного магнитного поля ФЭМ эффекта Кикоина—Носкова, МК эффекта, термомагнитного эффекта Нернста—Эттингсгаузена и эффекта перестроения точечных дефектов. Это связано с тем, что ФЭМ и термомагнитный эффекты могут давать дополнительное увеличение фототока, МК эффект изменяет траекторию движения носителей заряда прижимая их к одной из сторон образца. Это позволяет более эффективно осуществлять преобразование энергии [7—9].

ИССЛЕДОВАНИЕ И РАЗРАБОТКА ФЭП

Исследование параметров ФЭП производится на установке схема, которой представлена на рис. 7. Образец 1 освещаемый световым потоком помещается между электромагнитов 3. Электромагниты обеспечивает индуктивность B = 0,2 Тл. Их применение позволяет исследовать как четный, так и нечетный ФЭМ эффекты. Для этого используется переключатель 5, который меняет полярность.



1 — исследуемый образец Si-ФЕП;
2 — измеритель индукции;
3 — электромагнит;
4 — амперметр для измерения тока катушки;
5 — переключатель направления тока;
6 — источник постоянного тока;
7 — автотрансформатор

Рис. 7. Схема магнитного блока установки для исследования параметров ФЭП непосредственно в магнитном поле

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Практическое значение работы заключается в том, что в работе сделано описание фотоэлектромагнитного и магнитоконцентрационных эффектов, сделано описание компьютерной модели ФЭП и рассмотрены методы повышения КПД.

Разработана схема магнитного блока установки для исследования параметров ФЭП непосредственно в магнитном поле. На основании проведенных исследований разработана компьютерная модель монокристаллического ФЭП. При разработке расчет

производился как под действием магнитного поля, так и без него, при этом координатных изменений в самой модели производить не было необходимости.

ЛИТЕРАТУРА

1. Блох М. Д., Магарилл Л. И. Теория фотогальванического эффекта на свободных носителях в магнитном поле // ФТГ. — 1980. — Т. 22, № 8. — С. 2279—2284.
2. Chern Y. F., Dobrovolska M., et al. Interference of electric-dipole and magnetic-dipole interactions in conduction-electron-spin resonance in InSb // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 32. — P. 890—902.
3. Ивченко Е. Л., Пикус Ю. Б., Расулов Р. Я. // ФТТ. — 1988. — Т. 30. — С. 99.
4. Основа солнечных ФЭП / URL: http: // kapsta.at.ua / publ / 9-1-0-10/, 2009.
5. Раушенбах Г. Справочник по проектированию солнечных батарей / пер. с англ. — М.: Энергоатомиздат, 1983. — 360 с.
6. Кремний монокристалический / URL http: / www.aviacool.ru / index.php / 2011-01-02-17-00-19. html /, 2011.
7. Кикоин И. К. Фотоэлектромагнитный эффект // УФН. — 1978. — Т. 124, Вып. 4. — С. 597—617.
8. Бонч-Бруевич В. Л., Калашников С. Г. Физика полупроводников. — М.: Наука, ГИФМЛ, 1990. — 670 с.
9. Чернышов Н. Н., Слипченко Н. И., Панченко А. Ю., Фурсова Е. В., Лю Чан. Анализ влияния магнитного поля на физические процессы в фотоэлектрических преобразователях на основе компьютерной модели // Фізична інженерія поверхні. — Х.: НФТЦ. — 2011. — Т. 9, № 1. — С. 82—86.

LITERATURA

1. Bloh M. D., Magarill L. I. Teoriya fotogal'vanicheskogo effekta na svobodnyh nositelyah v magnitnom pole // FTG. — 1980. — Vol. 22, No. 8. — P. 2279—2284.
2. Chern Y. F., Dobrovolska M., et al. Interference of electric-dipole and magnetic-dipole interactions in conduction-electron-spin resonance in InSb // Phys. Rev. B. — 1985. — Vol. 32. — P. 890—902.
3. Ivchenko E. L., Pikus Yu. B., Rasulov R. Ya // FTT. — 1988. — Vol. 30. — P. 99.
4. Osnova solnechnyh FEP / URL: http: // kapsta.at.ua / publ / 9-1-0-10/, 2009.
5. Raushenbah G. Spravochnik po proektirovaniyu solnechnyh batarej / per. c angl. — M.: Energoatomizdat, 1983. — 360 p.
6. Kremnij monokristalicheskij / URL http: / www.aviacool.ru / index.php / 2011-01-02-17-00-19. html /, 2011.
7. Kikoin I. K. Fotoelektromagnitnyj effekt. / UFN. — 1978. — Vol. 124, Vyp. 4. — P. 597—617.
8. Bonch-Bruevich V. L., Kalashnikov S. G. Fizika poluprovodnikov. — M.: Nauka, GIFML, 1990. — 670 p.
9. Chernyshov N. N., Slipchenko N. I., Panchenko A. Yu., Fursova E. V. Lyu Chan. Analiz vliyaniya magnitnogo polya na fizicheskie processy v fotoelektricheskih preobrazovatelyah na osnove komp'yuternoj modeli // Fizichna inzheneriya poverhni. — H.: NFTC. — 2011. — Vol. 9, No. 1. — P. 82—86.

УДК 622.279.23/4

ДОСЛІДЖЕННЯ ФІЗИКИ ПРОЦЕСУ ВЗАЄМОДІЇ КОНТУРНОЇ ВОДИ ТА ГАЗОВИХ ПОКЛАДІВ У ЗВ'ЯЗКУ З ЇХ ВИБІРКОВИМ ОБВОДНЕННЯМ

В. М. Абєлєнцев[1], М. М. Пеліхатий[2]
[1]*Український науково-дослідний інститут природних газів*,
[2]*Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна, Україна*

Надійшла до редакції 28. 03. 2014

У даній статті розглянуто дослідження фізики процесу взаємодії контурної води та газових покладів у зв'язку з їх вибірковим обводненням. Запропоновано нову комплексну математичну методику дослідження процесів надходження контурних пластових вод у поклади газу, які характеризуються різкою мінливістю літології і фільтраційно-ємнісних властивостей за площею і розрізом покладу. Запропонована математична база може використовуватись для прогнозування ймовірності, характеру і темпів обводнення об'єктів, як ще до початку їх розробки так і об'єктів, які розробляються.
Ключові слова: контурні води, поклади вуглеводнів, обводнення, прогнозування.

ИССЛЕДОВАНИЯ ФИЗИКИ ПРОЦЕССА ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ КОНТУРНОЙ ВОДЫ И ГАЗОВЫХ ЗАЛЕЖЕЙ В СВЯЗИ С ИХ ВЫБОРОЧНЫМ ОБВОДНЕНИЕМ

В. Н. Абеленцев, Н. М. Пелихатый

В данной статье рассмотрены исследования физики процесса взаимодействия контурной воды и газовых залежей в связи с их выборочным обводнением. Предложена новая комплексная математическая методика исследования процессов поступления контурных пластовых вод в залежи газа, характеризующиеся резкой изменчивостью литологии и фильтрационно-ёмкостных свойств по площади и разрезу залежи. Предложенная математическая база может использоваться для прогнозирования вероятности, характера и темпов обводнения объектов, как ещё до начала их разработки так и объектов, которые разрабатываются.
Ключевые слова: контурные воды, залежи углеводородов, обводнение, прогнозирование.

PHYSICS RESEARCH PROCESS WATER AND INTERACTION CONTOUR GAS DEPOSITS IN CONNECTION WITH THEIR SELECTIVELY WATERED

V. N. Abelentsev, N. M. Pelikhaty

This article deals with the study of physics interaction process contouring water and gas fields due to their selective flooding. A new technique for examining a complex mathematical process proceeds contour formation water in the gas deposits, which are characterized sharp volatility lithology and filtration- capacitive properties in the area and put the cut. The mathematical framework can be used to predict the likelihood, nature and rate of irrigation facilities as before the beginning of their development and facilities are developed.
Keywords: contour water deposits of hydrocarbons, water content, forecasting.

Важливість проблеми полягає в тому, що на багатьох родовищах газу, які перебувають в розробці, за рахунок обводнення фонд експлуатаційних свердловин зменшився більш ніж у два рази. При цьому, на даний час в цих родовищах зосереджені значні запаси вуглеводнів. Поклади газу переважно обводнюються за механізмом вибіркового

© Абєлєнцев В. М., Пеліхатий М. М., 2014

надходження пластової води у глибину газонасиченого об'єму. Метою даної статті є дослідження фізики процесу взаємодії контурної води та газових покладів у зв'язку з їх вибірковим обводненням. Необхідність таких досліджень пов'язана з оптимізацією видобутку газу.

З аналізу геологічної будови об'єктів розробки нижньо-кам'яновугільних покладів слідує, що:

- в один експлуатаційний об'єкт об'єднані горизонти, літологічні пачки і пласти, відділені один від одного пластами глинистих або інших ущільнених порід, які простежуються, як правило, без розриву цілісності на всій площі об'єкту;
- горизонти, пачки і пласти характеризуються різною літологічною мінливістю (неоднорідністю) за площиною і розрізом (ущільнення, заміщення);
- горизонти, пачки і пласти характеризуються різкою мінливістю (неоднорідністю) фільтраційно-ємнісних властивостей (ФЄВ) за площею і розрізом, особливо ефективної товщини, проникності і гідропровідності.

З аналізу розробки об'єктів випливає, що:

- об'єднані в один експлуатаційний об'єкт продуктивні пачки і пласти дренуються нерівномірно і характеризуються різними значеннями поточних пластових тисків. Це можна пояснити трьома особливостями геологічної будови об'єктів, викладеними вище;
- за периметром об'єкта на межі розділу газ-вода пластові тиски також диференційовані, в результаті чого формуються різні за значенням перепади поточних пластових тисків між газо- і водонасиченими середовищами.

З аналізу обводнення випливає, що:

– експлуатаційні об'єкти та свердловини обводнюються переважно за механізмом локального вибіркового надходження крайової пластової води на окремих ділянках об'єктів у малопотужних (до 15—20 % від загальної товщини пласта) прошарках, інша частина товщини пласта продовжує залишатися газонасиченою і газовіддаючою;
– на інших ділянках покладу контур газ-вода може залишатися нерухомим і підніматися на незначну (10—20 м) висоту.

Для дослідження фізико-математичного механізму нерівномірного вибіркового обводнення покладів газу необхідно вирішити пряму задачу — встановити характер вибіркового надходження контурної пластової води у газонасичені об'єми та розрахувати параметри її надходження. А саме, визначити в яких ділянках по периметру і розрізу покладу зароджується вибіркове обводнення, відслідкувати напрямок руху за площею покладу, а також розрахувати дебіт, об'єм, площу обводнення.

Запропонований методичний підхід базується на тому, що об'єкт розробки (поклад газу) по розрізу представляється не однією, а декількома збільшеними свердловинами, за простяганням яких виділяються сектори (зони). Критерієм виділення збільшених свердловин є ізоляція горизонтів, пачок і пластів один від одного за розрізом об'єкта глинистими або іншими низькопроникними породами, а також різні значення поточних пластових тисків при розробці об'єкта. Критерієм виділення секторів є наявність на площі покладів ділянок із різними усередненими значеннями ФЄВ, у першу чергу гідропровідності.

Для математичного вирішення задачі просування крайової пластової води в багатопластовий поклад газу використані відомі в гідродинаміці рівняння [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12]. Виходячи з умов запропонованого підходу, розрахунки й оцінки виконуються роздільно за кожним продуктивним горизонтом, пачкою або пластом, що складають поклад газу, тобто роздільно у кожній виділеній збільшеній свердловині. При вирішенні задачі конкретно на кожній збільшеній свердловині послідовно встановлюються наступні параметри.

1. Початковий радіус межі розділу газ-вода для кожної збільшеної свердловини (горизонту, пачки, пласта), прийнятої у вигляді півкола, визначається виразом:

$$S = \frac{\pi R_3^2 i}{360^o} \text{ або } S = R_3^2 \frac{\varphi}{2} \text{ звідки}$$

$$R_3 = \sqrt{\frac{2S}{\varphi}},$$

де R_3 — початковий радіус збільшеної свердловини, м;

S — площа її газоносності, м2;

i, φ — центральний кут півкола, відповідно, у градусах і радіанах.

2. Коефіцієнт п'єзопровідності водонасиченої її частини (за контуром газоносності) визначається виразом:

$$\chi = \frac{K_{\text{пр}}}{\mu(m\beta_{\text{в}} + \beta_{\text{ск}})} = \frac{K_{\text{пр}}}{\mu\beta^*},$$

де χ — коефіцієнт п'єзопровідності, м²/с;

$K_{\text{пр}}$ — середній для водоносного пласта коефіцієнт проникності, м²;

μ — динамічна в'язкість води при пластовій температурі, МПа × c;

m — коефіцієнт пористості, у частках одиниці;

$\beta_{\text{В}}$ — коефіцієнт пружності пластової води, 1/МПа;

$\beta_{\text{ск}}$ — коефіцієнт пружності кістяка (скелету) породи, 1/МПа;

β^* — коефіцієнт пружноємності водоносної частини пачки (пласта), 1/МПа.

3. Параметр Фур'є (безрозмірний час) визначається виразом:

$$f_0 = \frac{2\pi\chi t_n}{\varphi R_3^2}, \quad f_{0n-1} = \frac{2\pi\chi t_{n-1}}{\varphi R_3^2}$$

де f_0, f_{0n-1} — параметр Фур'є, безрозмірна величина;

t_n, t_{n-1} — проміжки часу, по відношенню до яких визначається пониження поточних пластових тисків на стінці збільшеної свердловини, c.

Параметр Фур'є (f_0) потрібен для визначення функції $P(f_0)$, $P(f_{0n-1})$ на базі якої, в свою чергу, визначається дебіт надходження пластової води в збільшену свердловину.

4. Дебіт надходження пластової води в збільшену свердловину визначається на базі рівняння Ван-Евердінгена і Херста:

$$P(R_3) = P_{\text{н}} - \frac{q_{\text{вп}}\mu}{\varphi K_{\text{пр}} h} P(f_0 - f_{0n-1}),$$

звідки слідує

$$q_{\text{вп}} = \frac{K_{\text{пр}} h}{\mu} \times \frac{\left[P_{\text{н}} - P(R_3)\right]\varphi}{P(f_0 - f_{0n-1})},$$

де $q_{вп}$ — дебіт надходження пластової води в збільшену свердловину за термін $\Delta t_n(t_n - t_{n-1})$, м³/с;

$P_н$, $P(R_3)$ — відповідно, початковий і середній поточний на термін tn пластові тиски на стінці збільшеної свердловини (на межі розділу газ—вода), МПа;

h — середня для водоносного пласта ефективна товщина, м;

$P(f_0)$, $P(_{f0n-1})$ — функції безрозмірного часу f_0, f_{0n-1} (параметра Фур'є), значення котрих залежить від обраної умови на зовнішній межі водоносного пласта. Розрахунки функції $P(f_0)$, $P(f_{0n-1})$ ускладнені, тому складені [8] таблиці їх визначення при визначених значеннях параметра Фур'є.

При розрахунках дебіту надходження пластової води в збільшену свердловину величини ефективної товщини і коефіцієнта проникності у водонасиченій частині пласта приймаються рівними їхнім середньозваженим величинам у газонасиченій частині пласта. Середній поточний пластовий тиск ($P(R_3)$) на межі розділу газ-вода визначається згідно карт ізобар.

5. Об'єм пластової води, що надійшов в збільшену свердловину за термін $\Delta t_n(t_n - t_{n-1})$, визначається виразом:

$$Q_{вп} = q_{вп}\Delta t_n.$$

Сумарний об'єм пластової води, що надійшов у збільшену свердловину до терміну t_n, визначається виразом:

$$Q_{\text{в}} = q_{\text{вп}-1}t_{n-1} + q_{\text{вп}}\left(t_n - t_{n-1}\right),$$

де $Q_{\text{в}}$ — об'єм пластової води , що надійшов, м³; t_n, t_{n-1} — проміжки часу, за який пластова вода надходила в збільшену свердловину, c.

Об'єм пластової води, що надійшов в поклад, зайняв частину раніше газонасиченого об'єму, що призвело до зменшення початкового радіуса межі поділу газ-вода.

6. Поточний радіус межі поділу газ-вода на термін t_n визначається виразом:

$$R(t_n)=\sqrt{R_3^2-\frac{2Q_в}{\varphi mh\left(\alpha-\alpha_{зал}\right)}},$$

де R_3, $R(t_n)$ — відповідно, початковий і поточний радіуси межі поділу газ-вода збільшеної свердловини, м;

h — середньозважена ефективна товщина, м;

α, $\alpha_{зал}$ — відповідно, коефіцієнти початкової і залишкової газонасиченості, част. од.

Цей вираз дозволяє врахувати неповноту витиснення газу водою. Передбачається також, що вся пластова вода, яка надійшла в збільшену свердловину, локалізована за периметром, тобто зменшення початкового радіуса відбулося за рахунок рівномірного стягування контуру газоносності. Така ситуація можлива лише при рівномірному підйомі площини розділу газ-вода по всьому периметру збільшеної свердловини.

7. Площа обводнення збільшеної свердловини, за умови її обводнення за рахунок підйому розділу газ—вода, розраховується на базі виразу:

$$S_K=\frac{\varphi}{2}R_3^2-\frac{\varphi}{2}R^2(t_n),$$

або

$$S_K=\frac{\varphi}{2}\left(R_3^2-R^2\left(t_n\right)\right),$$

де S_K — обводнена приконтурна площа збільшеної свердловини, м^2;

8. Середні значення фазової проникності для води в обводненій зоні збільшеної свердловини та ефективної водонасиченої товщини, за якою відбувалося надходження в неї пластової води, оцінюються на базі рівняння Дюпюі:

$$q_{вп}\frac{2\pi K_{пр}^{ф}h_в}{\mu\ln\dfrac{R_з}{R\left(t_n\right)}}\left[P\left(R_з\right)-P\left(t_n\right)\right],$$

звідки випливає

$$K_{пр}^{ф}h_в=\frac{q_{вп}\mu\ln\dfrac{R_3}{R\left(t_n\right)}}{\varphi\left[P\left(R_3\right)-P\left(t_n\right)\right]},$$

де $K_{пр}^{ф}$ — середнє значення фазової проникності для води в обводненій зоні збільшеної свердловини, м^2;

$h_в$ — середня ефективна водонасичена товщина обводненої зони, м;

$q_в$ — дебіт надходження пластової води за термін Δt_n, м^3/с;

$P(R_3)$, $P(t_n)$ — відповідно, середній поточний пластовий тиск на стінці збільшеної свердловини (на початковій межі розділу газ-вода) і середньозважений поточний пластовий тиск у газонасиченій її частині на термін t_n, МПа.

Варто зауважити, що спочатку невідомі значення фазової проникності відносно води ($K_{пр}^{ф}$) та значення ефективної водонасиченої товщини ($h_в$) на базі рівняння Дюпюі обчислюються в добутку. Потім — методом послідовних наближень за таблицями Леверетта підбираються такі значення $K_{пр}^{ф}$ і розраховуються такі значення $h_в$, щоб при їхньому множенні отримати величину $K_{пр}^{ф}\times h_в$, отриману на базі рівняння Дюпюі.

9. Визначення фактично обводненої площі збільшеної свердловини оцінюється на базі виразу:

$$Q_в=Smh_в\left(\alpha-\alpha_{зал}\right),$$

де

$$S_ф=\frac{Q_в}{mh_в\left(\alpha-\alpha_{зал}\right)}$$

$S_ф$ — площа фактично обводненої зони (ділянки) збільшеної свердловини, м^2;

$Q_в$ — об'єм пластової води, що впровадилася, м^3.

На думку авторів, визначення саме величини обводненої площі в межах збільшеної свердловини (горизонту, пачки або пласту) має принципове значення для встановлення механізму, за допомогою якого вода надійшла в газонасичений об'єм збільшеної свердловини. Очевидно, що при тому самому об'ємі впровадженої води, яка надійшла в поклад, мінімальна площа обводнення збільшеної свердловини буде, у випадку її фронтального вертикального підйому, тобто підйому ГВК, рівномірна за всим периметром покладу. Якщо фактично отримана площа обводнення перевищує можливу площу обводнення за рахунок рівномірного підйому ГВК, це є свідченням того, що на одній або декількох ділянках вода надійшла всередину збільшеної свердловини істотно далі

поточного контуру ГВК. Тобто, це свідчить про нерівномірне вибіркове просування контуру поточного ГВК по периметру збільшеної свердловини.

10. Автори вважають, що вибіркове (анізотропне) або рівномірне обводнення збільшеної свердловини можливо описати рівнянням:

$$K_{и} = \frac{S_{ф}}{S_{K}},$$

де $S_{ф}$ — площа фактично обводненої ділянки збільшеної свердловини, м^2;

S_{K} — площа, яку б зайняв об'єм води, що надійшов у фактично обводнену зону, за умови її руху за механізмом рівномірного підйому ГВК (рівномірного стягування контуру газоносності);

$K_{обв.}$ — безрозмірний параметр, що автори пропонують розглядати як критерій рівномірного або нерівномірного обводнення збільшеної свердловини (покладу газу) і інтенсивності вибіркового обводнення.

Закінчимо наступними основними висновками:

- запропоновано нову комплексну і математичну методику дослідження процесів надходження контурних пластових вод у експлуатаційні об'єкти (поклади газу), які характеризуються різкою мінливістю (неоднорідністю) літології і ФЄВ за площею і розрізом;
- на відміну від існуючих, запропонована методика дозволяє встановити або спрогнозувати переважний механізм обводнення об'єкта: або це відносно рівномірний по всьому периметру об'єкта підйом газоводяного контакту, або це вибіркове, нерівномірне по периметру об'єкта, надходження контурних пластових вод;
- математична база методики дозволяє за кожною збільшеною свердловиною і сектором послідовно оцінювати об'єми пластової води, які надходять в пласти, ефективну водонасичену товщину, площу обводнення, напрямок та швидкість руху пластових вод, кількість пластів, які обводнюються, переважний механізм їх обводнення;
- кінцева мета та особливість методики полягає не у встановленні абсолютної величини об'єму впровадженої у поклад газу пластової води, а у визначенні вибіркового характеру цього надходження за площею та розрізом покладу;
- запропонована математична база потрібна для прогнозування ймовірності, характеру і темпів обводнення об'єктів, як ще до початку їх розробки так і об'єктів, які перебувають у розробці.

ЛІТЕРАТУРА

1. Абасов М. Т., Оруджалиев Ф. Г. Газогидродинамика и разработка газоконденсатных месторождений. — М.: Недра, 1989.
2. Вяхирев Р. И., Галимов А. К., Леонтьев И. А. Моделирование процессов регулирования продвижения пластовой воды на Оренбургском месторождении. — Реф. сб.: Сер. Разработка и эксплуатация газовых и газоконденсатных месторождений. — М.: ВНИИЭгазпром, 1982, № 2. — С. 8—11.
3. Гидродинамика процессов повышения нефтеотдачи / В. М. Ентов, А. Ф. Зазовский. — М.: Недра, 1989. — 232 с.
4. Закиров С. Н., Лапук Б. Б. Проектирование и разработка газовых месторождений. — М., «Недра», 1974. — 374 с.
5. Закиров С. Н. Теория и проектирование разработки газовых и газоконденсатных месторождений. — М.: Недра, 1989.
6. Кондрат Р. М. Газоконденсатоотдача пластов. — М.: Недра, 1992. — 255 с.
7. Коротаев Ю. П., Гуревич Г. Р., Мамовов И. — Экспериментальное изучение процесса вытеснения двухфазной углеводородной смеси водой на модели пласта. — Изв. ВУЗов: Сер. Нефть и газ, 1976, № 9. — С. 39—42.
8. Кристеа Н. Подземная гидравлика. — М.: Гостоптехиздат, 1961, Т. 1. — 343 с.
9. Правила разработки газовых и газоконденсатных месторождений. — М.: Недра, 1971. — 104 с.
10. Сливнев В. Л. Математическое моделирование процессов конусообразования при разработке газовых и газоконденсатных месторождений. — М. ИРЦ Газпром, 1995. — 94 с.
11. Шмыгля П. Т. Разработка газовых и газоконденсатных месторождений. – М., «Недра», 1971, 277 с.
12. Абєлєнцев В. М. Особливості обводнення газоконденсатних та нафтових покладів родовищ Дніпровсько-Донецької западини /

В. М. Абєлєнцев, А. Й Лур'є, М. Ю Нестеренко // Вісн. Харк. Нац. ун-ту. — 2013, № 1084. — С. 9—14.

LITERATURA

1. Abasov M. T., Orudzhaliev F. G. Gazogidrodinamika i razrabotka gazokondensatnyh mestorozhdenij. — M.: Nedra, 1989.
2. Vyahirev R. I., Galimov A. K., Leont'ev I. A. Modelirovanie processov regulirovaniya prodvizheniya plastovoj vody na Orenburgskom mestorozhdenii. — Ref. sb.: Ser. Razrabotka i ekspluataciya gazovyh i gazokondensatnyh mestorozhdenij. — M.: VNIIEgazprom, 1982, No. 2. — P. 8—11.
3. Gidrodinamika processov povysheniya nefteotdachi / V. M. Entov, A. F. Zazovskij. — M.: Nedra, 1989. — 232 p.
4. Zakirov S. N., Lapuk B. B. Proektirovanie i razrabotka gazovyh mestorozhdenij. — M., «Nedra», 1974. — 374 p.
5. Zakirov S. N. Teoriya i proektirovanie razrabotki gazovyh i gazokondensatnyh mestorozhdenij. — M.: Nedra, 1989.
6. Kondrat R. M. Gazokondensatootdacha plastov. — M.: Nedra, 1992. — 255 p.
7. Korotaev Yu. P., Gurevich G. R., Mamovov I. — Eksperimental'noe izuchenie processa vytesneniya dvuhfaznoj uglevodorodnoj smesi vodoj na modeli plasta. — Izv. VUZov: Ser. Neft' i gaz, 1976, No. 9. — P. 39—42.
8. Kristea N. Podzemnaya gidravlika. — M.: Gostoptehizdat, 1961, Vol. 1. — 343 p.
9. Pravila razrabotki gazovyh i gazokondensatnyh mestorozhdenij. — M.: Nedra, 1971. — 104 p.
10. Slivnev V. L. Matematicheskoe modelirovanie processov konusoobrazovaniya pri razrabotke gazovyh i gazokondensatnyh mestorozhdenij. — M. IRC Gazprom, 1995. — 94 p.
11. Shmyglya P. T. Razrabotka gazovyh i gazokondensatnyh mestorozhdenij. — M., «Nedra», 1971, 277 p.
12. Abєlєncev V. M. Osoblivosti obvodnennya gazokondensatnih ta naftovih pokladiv rodovisch Dniprovs'ko-Donec'koї zapadini / V. M. Abєlєncev, A. J Lur'є, M. Yu Nesterenko // Visn. Hark. Nac. un-tu. — 2013, No. 1084. — P. 9—14.

УДК 669.017: 539.219.3

ФОРМИРОВАНИЕ ЭВТЕКТИЧЕСКИХ КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ ВЫСОКОСКОРОСТНЫМ ПЛАВЛЕНИЕМ

С. В. Литовченко, В. М. Береснев, В. А. Чишкала, И. А. Манучарян
Харьковский национальный университет имени В. Н. Каразина, г. Харьков, Украина

Поступила в редакцию 28. 03. 2014

Рассмотрена возможность создания твердых функциональных покрытий на стали и молибдене путем высокоскоростного оплавления многоэлементных эвтектических композиций. Экспериментально получены образцы металлов с композиционными покрытиями. Исследовано влияние условий оплавления на структуру покрытий.
Ключевые слова: покрытия, эвтектика, структурно-фазовые превращения, оплавление, микроструктура.

ФОРМУВАННЯ ЕВТЕКТИЧНИХ КОМПОЗИЦІЙНИХ ПОКРИТТІВ ВИСОКОШВИДКІСНИМ ПЛАВЛЕННЯМ

С. В. Литовченко, В. М. Береснєв, В. О. Чишкала, Й. А. Манучарян

Розглянуто можливість створення твердих функціональних покриттів на сталі та молібдені шляхом високошвидкісного оплавлення багатоелементних евтектичних композицій. Експериментально отримані зразки металів з композиційними покриттями. Досліджено вплив умов оплавлення на структуру покриттів.
Ключові слова: покриття, евтектика, структурно-фазові перетворення, оплавлення, мікроструктура.

FORMATION OF EUTECTIC COMPOSITE COATINGS BY HIGH-SPEED MELTING

S. V. Lytovchenko, V. M. Beresnev, V. O. Chyshkala, I. A. Manucharian

The ability to create a hard functional coatings on steel and molybdenum by high-speed melting of multielement eutectic composition was examined in the article. Samples of metal composite coatings were obtained experimentally. Influence of melting conditions on the structure of the coatings was investigated.
Keywords: coatings, eutectic, structural phase transformations, melting, microstructure.

ВЕДЕНИЕ

Научно-технический прогресс, являющийся уже неотъемлемой и во многом определяющей составляющей общественного развития, неразрывно связан с совершенствованием современного высокотехнологичного промышленного производства. В свою очередь такое производство невозможно без применения конструкционных и функциональных материалов, способных длительно поддерживать требуемый уровень эксплуатационных свойств в условиях комплексного воздействия ряда разрушительных внешних факторов — механических, термических или радиационных нагрузок, коррозии, трения, эрозии и других [1].

Совершенствование свойств материалов является необходимым условием успешного развития любой отрасли техники.

Важной составляющей при разработке новых материалов для применения в современных технологиях является исследование фундаментальных принципов строения твердых тел, механизмов осуществления структурно-фазовых превращений в них, основных закономерностей образования связей в цепочке «состав — структура — свойства».

© Литовченко С. В, Береснев В. М., Чишкала В. А., Манучарян И. А., 2014

Одним из направлений работ по управлению свойствами материалов является модифицирование их поверхности формированием различных функциональных слоев, обеспечивающих повышение эксплуатационных характеристик изделий.

Функциональные покрытия позволяют значительно повысить надежность оборудования, снизить стоимость обслуживания, продлить ресурс эксплуатации, восстановить рабочие поверхности и детали, защитить от высоких нагрузок и агрессивных сред [2].

Широкое внедрение покрытий сдерживается тем, что многие узлы и детали современного оборудования работают при воздействии нагрузок, значения которых близки или даже превосходят предельно допустимые для данных покрытий. Для расширения границ применения покрытий необходимо значительное улучшение их свойств, при этом следует предотвращать реализацию «обратных связей», когда повышение уровня одних характеристик вызывает падение уровня других.

Практика показывает, что приемлемым вариантом защиты от многофакторного внешнего разрушающего воздействия является использование многофазных и многоэлементных покрытий, часто представляющих собой самостоятельную композиционную единицу [3, 4]. Введение в состав покрытия дополнительных ингредиентов или замена одних составляющих другими позволяют в достаточно широких пределах варьировать его отдельные свойства без существенного изменения общей функциональности материала. Такой подход соответствует современным требованиям критического отношения к универсальности материалов и усилению специализированных технических решений, узко направленных на достижение отдельного конкретного результата.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОКРЫТИЙ ЭВТЕКТИЧЕСКОГО ТИПА ДЛЯ ПОВЕРХНОСТНОГО УПРОЧНЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Среди тугоплавких материалов особый интерес для формирования износостойких, коррозионностойких и термоустойчивых функциональных покрытий представляют литые твердые сплавы эвтектического типа, характеризующиеся максимальной прочностью при эвтектическом составе. Улучшение структуры и свойств покрытий достигается созданием в них гетерогенной дисперсно-упорядоченной или более однородной аморфно-кристаллической структур.

Эвтектические покрытия с заданной структурой обеспечивают повышение термостабильности систем металл — покрытие вследствие того, что равновесные эвтектические композиции, особенно направленно закристаллизованные, обладают стабильностью свойств практически до температуры 0,9 $T_{пл}$ эвтектики [5].

Химико-термическая обработка (ХТО) является одной из наиболее распространенных технологий формирования функциональных покрытий. Преимуществами этого метода являются высокая технологичность, доступность, сравнительная экономичность, большое разнообразие составов покрытий. В то же время ХТО зачастую достаточно высокотемпературна, длительна и энергозатратна. Кроме того, продолжительное термическое воздействие может приводить к заметному изменению механических свойств подложки, вызванному рекристаллизационными и диффузионными процессами.

Указанные недостатки в определенной мере могут быть преодолены использованием составов, образующих относительно легкоплавкие эвтектики. Интенсификация процесса формирования покрытия достигается за счет увеличения скорости диффузии насыщающих элементов в жидкой эвтектической прослойке, которая образуется в зоне контакта компонентов насыщающей смеси с поверхностью защищаемого материала. Формированию и исследованию разнообразных покрытий эвтектического состава посвящено достаточно много работ [6, 7]. Одними из активно исследуемых являются многокомпонентные кремнийсодержащие покрытия состава Ni-Cr-Si-B [8, 9], иногда с твердыми добавками [10].

Для создания функциональных покрытий на металлах перспективным вариантом

ХТО является осуществление контактного эвтектического плавления, единственным условием реализации которого между двумя веществами является наличие диаграммы состояния эвтектического типа. Важным преимуществом указанного способа является его достаточно простая локализуемость, т. е. возможность нанесения покрытия на отдельных строго заданных участках поверхности.

По многим параметрам самой простой для реализации является технология, по которой для создания поверхностного эвтектического слоя необходимый состав наносится на поверхность в виде порошка, шликера или обмазки, а затем расплавляется непосредственно на поверхности детали при последующем нагреве (косвенном — в печах или прямом — при пропускании тока промышленной или высокой частоты).

В состав обмазок (шликера), как правило, входят источники атомов диффундирующих элементов, а также специальные добавки, температура плавления которых значительно выше температуры образования эвтектики.

Другим вариантом нанесения эвтектического покрытия является процесс, включающий предварительное приготовление порошка эвтектического сплава и его последующее нанесение на поверхность изделия плазменным методом. Следует учитывать, что при реализации такого способа полученное покрытие по фазовому составу и структуре будет заметно отличаться от аналогичного эвтектического слоя, полученного при расплавлении порошковой смеси или шликерной обмазки непосредственно на металлическом изделии.

Это различие обусловлено свойствами компонентов и процессами взаимодействия в системе «эвтектический порошковый сплав — металлическая подложка» для одного случая и диффузионными процессами, приводящими к формированию эвтектического покрытия с хорошей адгезией к металлической основе в другом случае. Кроме того, операции предварительного приготовления эвтектического порошкового сплава усложняют процесс, делают его более длительным и дорогим.

Кроме описанных, достаточно распространенными методами формирования эвтектических покрытий являются: плазменное или газопламенное напыление с последующим оплавлением; электродуговая наплавка расходуемым электродом; лазерное или электронно-лучевое оплавление; оплавление токами высокой частоты; оплавление покрытий в вакуумных печах.

Все известные методы нанесения и оплавления покрытий нельзя признать универсальными, каждый из них имеет как достоинства, так и недостатки, которые должны учитываться при выборе оптимального технологического процесса получения покрытия с требуемым комплексом свойств.

Говоря о свойствах эвтектических покрытий, необходимо отметить, что наличие в структуре покрытия незначительного количества эвтектики существенно снижает хрупкость защитного слоя и в ряде случаев приводит к повышению его износостойкости [11].

Таким образом, наличие в структуре покрытия, особенно — упрочняющего поверхность, прослойки с эвтектической составляющей создает предпосылки для разработки различных по составу и микроструктуре функциональных слоев с повышенными характеристиками, в первую очередь — механическими и противокоррозионными.

Несмотря на очевидное преимущество использования эвтектических покрытий для повышения функциональных возможностей деталей и механизмов в условиях коррозии или абразивного износа, в литературе нет достаточных данных о разработанных технологиях нанесения и оплавления таких покрытий.

ПОЛУЧЕНИЕ ОБРАЗЦОВ

В данной работе исследована возможность получения твердых кремнийсодержащих композитных покрытий на различных металлах путем высокоскоростного контактного эвтектического плавления, а также влияния условий плавления на микроструктуру покрытий.

В качестве основы композитных металлокерамических покрытий был выбран

основной состав, содержащий никель, бор, кремний, иногда с добавлением хрома. Эвтектические сплавы такого или близкого состава, часто построенные на эвтектиках никель-бор [12], кремний-никель [13] или кремний-никель-бор [14] достаточно распространены, материалы на их основе или с их использованием исследовались ранее [15, 16], в том числе и авторами данной работы [17, 18], интерес к ним сохраняется и сегодня [19]. В качестве дополнительных армирующих добавок использовались порошки твердого сплава и дисилицида молибдена.

Основой полученных покрытий была эвтектика в системе никель-бор (температура плавления эвтектики Ni-Ni_3B составляет 1091 °С), а добавки кремния и хрома в первую очередь обеспечивали снижение температуры плавления состава. Так, трехкомпонентная фаза в системе Ni-Si-B образуется по эвтектической реакции уже при 1025 °С [15], а легирование компонентов шликера углеродом и железом из стальной подложки при высокотемпературном оплавлении приводит к дальнейшему снижению температуры, при которой образуется жидкая фаза. Точное определение температуры плавления покрытия затруднено в первую очередь непостоянством его состава, который зависит от конкретной подложки, а также особенностями реализации условий плавления и кристаллизации, которые могут заметно отличаться от равновесных.

Для формирования покрытий был применен достаточно традиционный шликерный метод предварительного нанесения подготовленного состава на обрабатываемую поверхность с последующим быстрым нагреванием до образования жидкой эвтектической фазы и быстрым же охлаждением расплава.

Необходимо отметить, что шликерный метод, с одной стороны, отличается простотой осуществления и доступностью, а, с другой стороны, является, вероятно, одной из основных причин нестабильности покрытия в условиях длительной высокотемпературной эксплуатации и высоких механических нагрузок. Кроме того, возможные фазовые превращения, создающие фазовый наклеп в матричной компоненте, затрудняют создание высококачественных покрытий.

Исходными материалами для шликера являлись: электролитический никель ПНЭ-1 (чистотой 99,9 %); кремний поликристаллический марки КПС-3 (99,9 %), аморфный бор (99,8 %), хром электролитический чешуйчатый ЭРХ-1 (99,9 %). При необходимости ингредиенты дополнительно измельчались в вибромельнице, после чего для дальнейшего использования отсеивали фракцию дисперсностью 10—20 мкм. Исходные подготовленные порошки, взятые в количестве, необходимом для получения требуемого состава, смешивались во вращающемся барабане.

Кроме названных материалов использовали готовые промышленные порошки марки ПГ-СР4 состава Ni - 16,5Cr - 3,7Si - 3B - 0,8C.

В качестве армирующих добавок применяли порошки твердого сплава ВК-6 дисперсностью 20—500 мкм, получаемых из спеченных изделий измельчением в вибромельнице, и порошки промышленно выпускаемого (ТУ6-09-03-396-74) порошка дисилицида молибдена дисперсностью 40—60 мкм.

Шликерные композиции получали смешиванием порошковых компонентов с 0,5 % водным раствором карбометилцеллюлозы.

В качестве материала подложки использовалась листовая нержавеющая сталь марки Х18Н10Т (габаритные размеры образцов 40 × 20 × 1,5 мм^3) и фольга молибдена марки МЧ (40 × 20 × 0,2 мм^3). Плоская зона нанесения шликерного покрытия в средней части образцов имела размеры 15 × 15 мм^2.

Нанесение шликера осуществлялось окрашиванием с последующим высушиванием. При необходимости окрашивании осуществляли в несколько этапов для достижения общей толщины высушенного слоя шликера от 0,5 до 2 мм.

Оплавление покрытия осуществляли двумя разными способами. Первый из них — оплавление в вакууме лучше 10^{-4} тор в рабочей камере модернизированной установки СШВЭ-1.2,5/25И2. Образцы крепили в водоохлаждаемых токоподводах и нагревали прямым пропусканием тока до оплавления покрытия. Температуру высокотемпературной

зоны контролировали вольфрам-рениевой термопарой ВР5/20. Появление расплава фиксировали визуально через смотровое окно в верхней крышке вакуумной камеры. Стандартный вариант термического воздействия включал нагревание до плавления (~10 с), выдержку при появлении жидкой фазы (2—4 с) и охлаждение до комнатных температур (~30 с).

По второму методу оплавление покрытия осуществляли на стенде электроискровой контактной сварки путем ультракратковременного электроимпульсного нагрева на воздухе. При такой обработке жидкая фаза в покрытии присутствует в течение десятых долей секунды. Размер оплавляемой зоны ограничен размерами контактной поверхности электродов, которые имели диаметр 5 мм.

После оплавления получали образцы с композиционными эвтектическими покрытиями.

ИССЛЕДОВАНИЕ СТРУКТУРЫ И СВОЙСТВ ОБРАЗЦОВ

Структура кремнийсодержащих эвтектических покрытий, обеспечивающая их основные физико-механические характеристики, является важнейшим фактором, определяющим возможность и целесообразность их использования для эксплуатации в готовых изделиях в условиях тех или иных разрушающих нагрузок [20, 21]. Именно поэтому экспериментальные исследования структуры и ее зависимости от технологических параметров формирования покрытий актуальны и имеют важное практическое значение.

Для изучения структуры полученных материалов с композиционными эвтектическими покрытиями использовали электронный микроскоп JSM-7001F с термоэмиссионным катодом и энерго-дисперсионным спектрометром рентгеновского излучения, а также металлографический микроскоп МИМ-8. Из механических характеристик определяли микротвердость H_μ и твердость по Виккерсу HV.

Исследования показали, что структура покрытия мало зависит от материала использованных подложек (стали и молибдена) и определяется составом шликера и параметрами термического воздействия для оплавления. Некоторые различия наблюдались в пограничных зонах контакта подложки с покрытием. Эти различия в большей степени связаны с разными электрофизическими и тепловыми свойствами подложек — электросопротивлением, теплопроводностью, теплоемкостью, смачиваемостью, и в меньшей — с образованием различных химических соединений в приграничном слое.

При нагревании образца молибдена с трехэлементным покрытием состава Ni-5B-5Si (вес. %) уже до температуры около 800 °С активизируется экзотермическая реакция образования силицидов и боридов никеля, протекание которой фиксировали визуально. Возникающие в системе покрытие — подложка механические напряжения приводят к растрескиванию шликерного слоя, а следствием экзотермической реакции является дополнительное локальное повышение температуры, приводящее к образованию жидкой эвтектической фазы сначала в наиболее горячих участках вблизи границы подложки со шликером (рис. 1). Жидкость легко просачивается по дефектам шликерного слоя на его поверхность, где при остывании кристаллизуется.

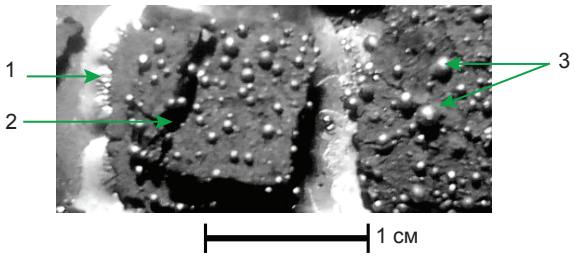


Рис. 1. Неполное оплавление покрытия состава Ni-5B-5Si (вес. %):
1 — слой расплава на границе молибдена и шликера;
2 — трещины в шликерном слое;
3 — сфероидные капли затвердевшей эвтектики

Металлографический и рентгеновский анализы показал, что основой покрытия является эвтектическая смесь состава 96,36 % Ni + 3,64 % B (вес. %), образующаяся между никелем и его низшим боридом Ni_3B. Поскольку бор выступает активным восстановителем оксидов, которые могут присутствовать в покрытии как технологические примеси, его некоторый избыток в исходном порошке по отношению к эвтектическому составу вполне

корректен и даже необходим. Эвтектика Ni-Ni_3B обеспечивает хорошее растекание расплава и смачивание поверхности подложки (см. рис. 1, элемент 1), что предопределяет высокую адгезию покрытия. Поверхность нерасплавленного шликера, напротив, смачивается значительно хуже (краевой угол смачивания больше 110°), и при кристаллизации эвтектики после плавления до этой стадии (после нагрева в течение 3—4 с) она собирается на поверхности в виде отдельных сфероидных капель.

При температурах 1020—1040 °С происходит быстрое расплавление шликерного покрытия, при кристаллизации которого формируется традиционная дендритная структура (рис. 2).

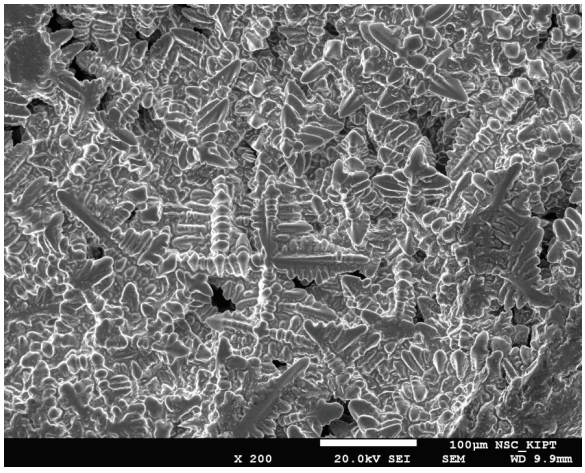


Рис. 2. Микроструктура покрытия Ni-Si-B, оплавленного при 1020—1040 °С

Элементы дендритов формируются послойно с толщиной прослоек роста от 50 до 300 нм (рис. 3).

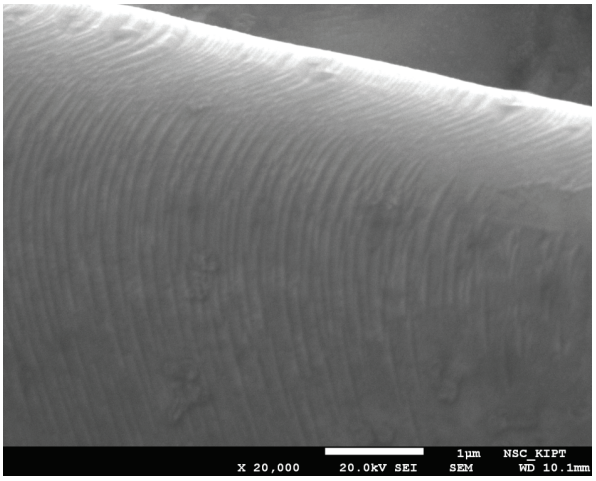


Рис. 3. Нанометрические прослойки дендритных кристаллов в покрытии Ni-Si-B

Необходимо отметить, что полученное покрытие достаточно компактно, его пористость незначительна, по нашим оценкам не превышает 2 %.

На текучесть покрытия существенно влияет форма кривой ликвидуса эвтектики никель-бор. У доэвтектических составов линия ликвидуса при уменьшении содержания бора в составе достаточно круто поднимается вверх, температура плавления состава повышается (приблизительно на 100 °С на потерю каждого массового процента бора), поэтому достаточно небольшие колебания температуры при плавлении шликерного покрытия относительно слабо изменяют соотношение твердой и жидкой фаз, что практически не сказывается на подвижности покрытия. У заэвтектических составов, где диаграмма имеет пологую линию ликвидуса (прирост температуры около 25 °С при увеличении количества бора на 1 %), даже незначительный перегрев сопровождается резким ростом объема жидкой фазы и, соответственно, подвижности расплава.

Добавки кремния в систему никель — бор приводят к некоторому снижению температуры эвтектики, представленной сложным набором силикоборидов никеля и двойных фаз [22].

Быстрое охлаждения оплавленного металлокерамического покрытия приводит к существенной концентрации внутренних напряжений в покрытии, релаксация которых инициирует растрескивание крупных кристаллитов пластинчатых боридов при нагрузках ниже предела текучести матрицы, что обычно свойственно литым материалам.

В зависимости от условий охлаждения микротвердость (при нагрузке на индентор 50 г) твердого раствора на основе никеля составляет 400—450 кг/мм^2, в случае чистой эвтектики микротвердость твердого раствора бора в никеле составляет ~190 кг/мм^2, а сложных эвтектик на основе никеля — 1100—1500 кгс/мм^2. Твердость по Виккерсу тройной эвтектики Ni-Si-B близка к значению 900 кгс/мм^2.

В процессе создания покрытия естественным образом сформировались промежуточные слои — твердые растворы, снижающие

градиент свойств и напряжения между покрытием и основой. Установлено, что бор, обладающий малым ионным радиусом, быстро диффундирует в подложку и уплотняет ее. При этом существенно растет хрупкость покрытия. Добавки хрома и кремния ослабляют такое негативное влияние бора.

Оплавление шликеров на основе промышленного порошка ПГ-СР4 (Ni-Cr-Si-B) и порошка твердого сплава ВК-6 (до 50 вес. % в составе порошка шликера) происходит при несколько большей температуре. В начальной стадии оплавления (рис. 4) в структуре присутствуют кристаллы измельченного твердого сплава и оплавленного эвтектического сплава. Данную стадию можно рассматривать как некоторое сочетание процессов плавления и спекания, приводящее к образованию первичных механических контактов между составляющими композит веществами. В местах контакта эвтектической матрицы композита с армирующими частицами твердого сплава наблюдается хорошее смачивание и взаимодействие.

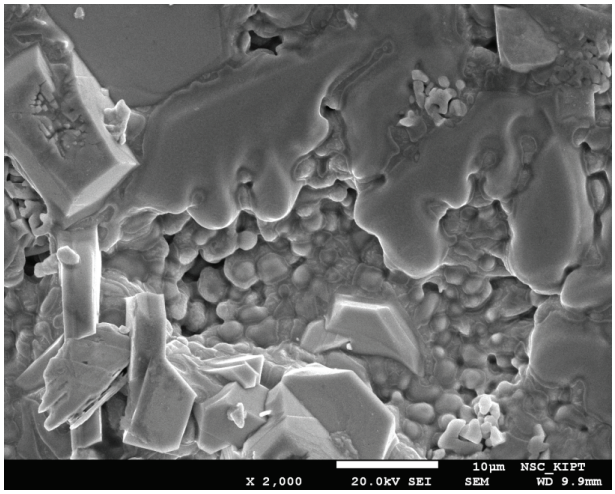


Рис. 4. Начальная стадия оплавления покрытия Ni-Cr-Si-B с добавками твердого сплава (температура 1050 °С)

Для полного оплавления композитного шликера ПГ-СР4/ВК-6 (Ni-Cr-Si-B/WC-Co) необходима температура около 1080 °С. Определенной структурной особенностью поверхности покрытия является наличие на ней островковых участков боросиликатного стекла с размерами от десятков до сотен микрометров (рис. 5). Твердость чистой эвтектики Ni-Cr-Si-B составляет 800—900 кгс/мм^2, а твердых дисперсных включений в ней 1100—1200 кгс/мм^2.

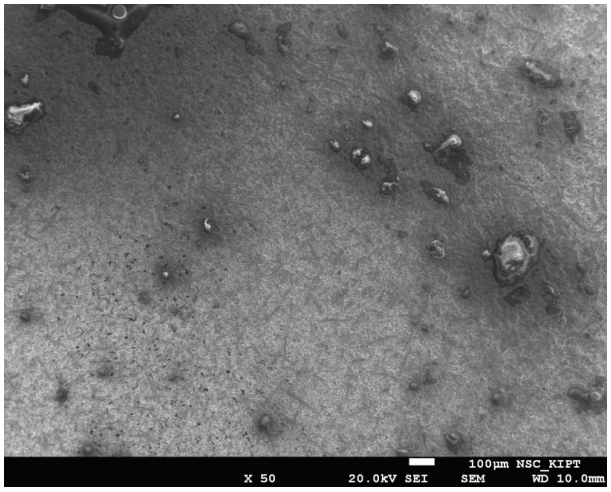
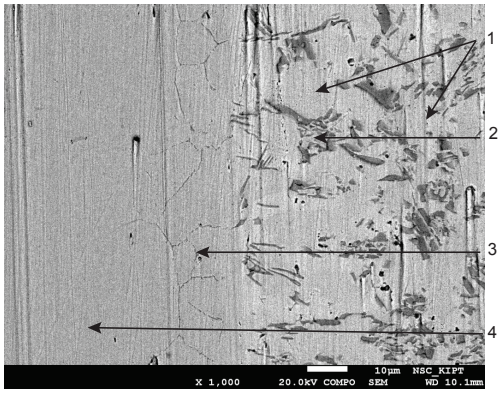
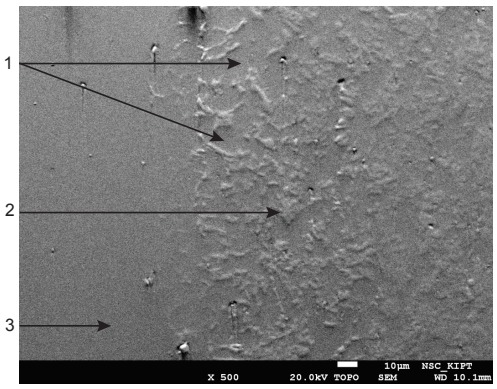


Рис. 5. Поверхность оплавленного при 1080 °С покрытия из порошков ПГ-СР4 и твердого сплава ВК-6

Исследования микроструктуры покрытия на стали (рис. 6) выявили наличие в нем отдельных продолговатых пор, расположенных, в основном, вокруг твердосплавных армирующих включений.



а



б

Рис. 6. Микроструктура образца с покрытием из порошков ПГ-СР4 и твердого сплава ВК-6: *а* — композиционный контраст; *б* — топографический контраст, 1 — включения частиц твердого сплава в покрытии, 2 — эвтектика в покрытии, 3 — сегрегация боридов в приграничном слое основы, 4 — основа

В основу по границам зерен на глубину до 20 мкм диффундирует бор, при этом образования заметного количества промежуточных хрупких боридных фаз железа на границе основы и покрытия не обнаружено. Отсутствие их объясняется малой продолжительностью существования расплава. Таким образом можно предположить, что охрупчивание образцов с покрытиями при оплавлении в течении 2—4 с не происходит.

Шликерное покрытие состава Ni-Cr-Si-B/WC-Co на стали было оплавлено также электроимпульсным нагреванием на воздухе. При таком способе длительность максимального термического воздействия на объект сокращается до десятых долей секунды, за счет чего существенного окисления материалов не происходит.

В покрытии присутствует эвтектика с твердосплавными включениями (рис. 7).

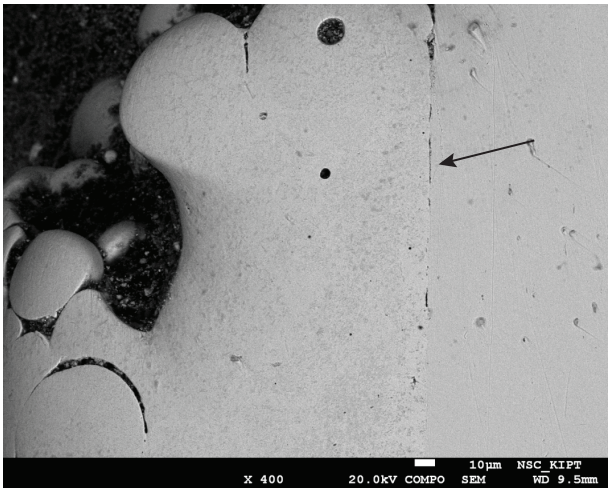


Рис. 7. Поперечный шлиф периферийного участка покрытия ПГ-СР4/ВК-6, оплавленного электроимпульсным воздействием

На периферийных участках плавленой зоны заметна граница раздела покрытия и основы (указана стрелкой на рис. 7), выявляемая на изображениях с композиционным контрастом вследствие вероятной сегрегации бора. В центральной части образца температура выше, температурное поле более однородно. Покрытие сформировано многоэлементной эвтектикой с включениями зерен твердого сплава, размер которых может достигать 40 мкм (рис. 8). На поперечных шлифах выделения бора по границам зерен и видимые признаки диффузии бора в основу не зафиксированы, что подтверждает предпочтительность быстротечных (0,1 с) процессов теплового воздействия при формировании композитных кремнийсодержащих покрытий на основе Ni-Cr-Si-B с твердыми добавками.

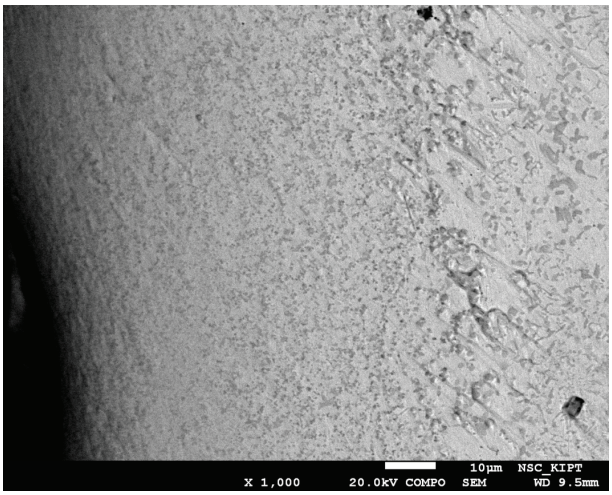


Рис. 8. Поверхность покрытия, оплавленного электроимпульсным воздействием

Введение дисилицида молибдена (до 30 %) в качестве твердой добавки в трехкомпонентный состав никеля, кремния и бора позволило улучшить качество покрытия (рис. 9): снизить пористость, улучшить компактность и сплошность границы с основой (и для стали, и для молибдена в качестве подложек).

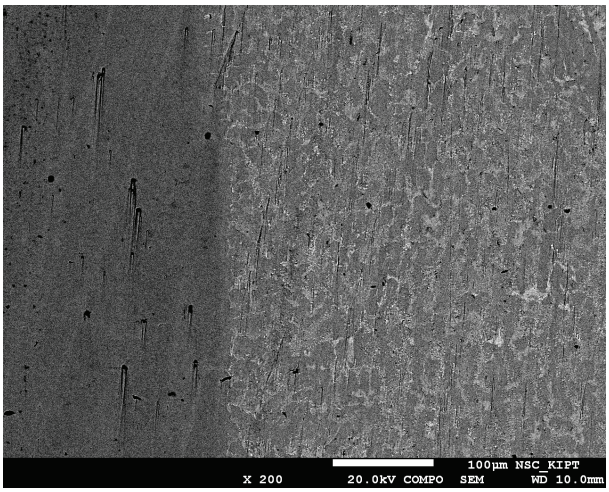


Рис. 9. Структура оплавленного покрытия 70 % — Ni-Si-B, 30 % — $MoSi_2$

Частицы дисилицида молибдена хорошо смачиваются эвтектикой, происходит их частичное растворение в ней. Твердость по Виккерсу дисперсных дисилицидных

армирующих включений составляет около 1200 кг/мм^2, а за счет образования боридов и карбоборидов молибдена микротвердость отдельных мелких зерен достигает 2000—2600 кгс/мм^2.

В данной работе не проводились исследования непосредственно износостойкости полученных покрытий в реальных условиях или в лабораторных испытаниях. Определявшиеся в работе механические характеристики поверхности (твердость по Виккерсу, микротвердость) в большинстве случаев могут служить качественным критерием износостойкости покрытий при абразивном износе, в том числе при одновременном термическом воздействии. Увеличение твердости по Виккерсу в сравнении с основным металлом в 1,5 раза может привести к повышению износостойкости покрытия в 2—10 раз. Указанный подход является вполне корректным оценочным приближением, что было подтверждено в работах, ранее выполненных авторами [10, 17]. Правильное соотношение объемов твердых включений и пластичной матрицы, размеры твердых включений, ударной вязкости материалов включений, смачиваемость твердых включений расплавом матрицы, минимальное количество дефектов приводит к лучшим характеристикам износостойкости.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

1. На основе анализа данных по высокоскоростным методам получения многоэлементных функциональных композиционных покрытий выбрана шликерная технология с последующим оплавлением покрытия.
2. На основе порошковых смесей состава Ni-Si-B и Ni-Cr-Si-B собственного изготовления и промышленно выпускаемых получены эвтектические покрытия на стальных и молибденовых подложках. Нагрев композитных систем для плавления ингредиентов осуществляли прямым пропусканием тока в вакууме и электроимпульсным воздействием на воздухе.
3. При нагревании образцов прямым пропусканием тока шликерный слой в некоторой степени изолирует тепловой поток от подложки, влияя на тепловое поле, процесс плавки и последующую кристаллизацию при охлаждении. Варьирование длительности нагрева и толщины шликера позволяет управлять макро- и микроструктурными характеристиками композита.
4. Покрытия хорошо смачивают подложки, что способствует высокой адгезии в системе покрытие — основа. Сравнение структурных характеристик и свойств покрытий показали, что высокоскоростное формирование покрытий оплавлением позволяет с одной стороны получить защитный слой требуемой толщины, а с другой стороны предотвращает чрезмерное охрупчивание материала основы вследствие образования боридных фаз.
5. Получены композиционные покрытия на основе указанных эвтектик с армирующими добавками твердых сплавов и дисилицида молибдена. Установлено, что добавки дисилицида молибдена повышают однородность покрытия, не снижая его твердость. При этом также вполне вероятно повышение жаростойкости покрытия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Азарєнков М. О. Функціональні матеріали і покриття: навчальний посібник / М. О. Азарєнков, В. М. Береснєв, С. В. Литовченко та ін. — Х.: ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2013. — 208 с.
2. Материаловедение неравновесного состояния модифицированной поверхности: монография. / Азаренков Н. А., Соболь О. В., Береснев В. М. и др. — Сумы: Сумской государственный университет, 2012. — 683 с.
3. Азарєнков М. О., Береснєв В. М., Литовченко С. В., Погребняк А. Д., Маліков Л. В., Гриценко В. І., Кліменко С. А., Копейкіна М. Ю., Турбін П. В., Фаренік В. І. Різальний інструмент з тришаровим покриттям // Патент України на винахід № 89923. — 10. 03. 2010. — Бюл. № 5. — 2010.
4. Strong A. Brent. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications / A. Brent Strong — Dearborn, Michigan: Society of manufacturing engineers, 2008. — 620 p.
5. Semenenko V. E. Specific features of

homogeneous structures formation in heterophase metal-carbide system / V. E. Semenenko, G. F. Kovtun // Funct. Materials. — 1998. — Vol. 5, No. 2. — P. 1—7.
6. Голубец В. М. Долговечность эвтектических покрытий в коррозионных средах / В. М. Голубец. — Київ: Наукова думка, 1990. — 118 с.
7. Сомов А. И. Эвтектические композиции / А. И. Сомов, М. А. Тихоновский — М.: Металлургия, 1975. — 300 с.
8. Knotek O. Brazing Filler Metals Based on Reacting Ni-Cr-B-Si Alloys / O. Knotek, E. Lugsheider // Welding Journal supplement. — 1976. — P. 314—318.
9. Пашечко М. И. Формирование и фрикционная стойкость эвтектических покрытий / М. И. Пашечко, В. М. Голубец, М. В. Чернец. — Київ: Наукова думка, 1993. — 343 с.
10. Чишкала В. А. Использование эвтектических композиций для создания износостойких покрытий / В. А. Чишкала, С. В. Литовченко, Е. П. Нечипоренко и др. // Вопросы атомной науки и техники. — 2002. — № 1. — С. 175—177.
11. Голубец В. М. Износостойкие покрытия из эвтектики на основе системы Fe-Mn-C-B / В. М. Голубец, М. И. Пашечко — Киев: Наук. Думка, 1989. — 160 с.
12. Ajao J. Influence of additions on the solidification behaviour of Ni-B alloys — crystallography of Ni-Ni_3B eutectic / J. Ajao, S. Hamar-Thibault // Journal of Materials Science / — 1988. — Vol. 23, Is. 3. — P. 1112—1125.
13. Tinani M. In situ real-time studies of nickel silicide phase formation / M. Tinani, A. Mueller, Y. Gao, E. A. Irenea, Y. Z. Hu, S. P. Tay // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 2001. — Vol. 19, No. 2. — P. 376—383.
14. Tokunaga T. Thermodynamic study of phase equilibria in the Ni-Si-B system / T. Tokunaga, K. Nishio, M. Hasebe // Journal of Phase Equilibria. — 2001. — Vol. 22, Iss. 3. — P. 291—299.
15. Jansson B. A thermochemical assessment of liquid-solid equilibria in nickel-rich Ni-Si-B alloys. / B. Jansson, J. Agren // Materials Science and Engineering — 1984. — Vol. 63, No. 1. — P. 51—60.
16. Knotek O. Structure of Ni-rich Ni-Cr-B-Si coating alloys / O. Knotek, E. Lugscheider, H. Reimann // Journal of Vacuum Science and Technology. — 1975. — Vol. 12, Is. 4. — P. 770—772.
17. Литовченко С. В. Формирование металлокерамических покрытий на углеродистой стали / С. В. Литовченко, В. Е. Семененко, В. А. Чишкала // Вісник Харківського університету. Серія фізична «Ядра, частинки, поля». — 1998. — № 421. — С. 225—227.
18. Pogrebnjak A. D. Nanomaterials and nanotechnology / A. D. Pogrebnjak, V. M. Beresnev — N. Y., Bentham, 2010. — 271 p.
19. Hemmatia I. Electron Microscopy Characterization of Ni-Cr-B-Si-C Laser Deposited Coatings / I. Hemmatia, J. C. Raoa, V. Ocelíka, J. Th. M. De Hossona / Microscopy and Microanalysis. — 2013. — Vol. 19, Iss. 01. — P. 120—131.
20. Lebaili S. The metallurgical structure of as-solidified Ni-Cr-B-Si-C hardfacing alloys / S. Lebaili, M. Durand-Charre, S. Hamar-Thibault / Journal of Materials Science. — 1988. — Vol. 23, Iss. 10. — P. 3603—3611.
21. Семененко В. Е. Прочностные и диффузионные характеристики ламелярной эвтектической композиции Ni-Ni_3B / В. Е. Семененко, Г. П. Ковтун // Вісник Харківського університету. Серія фізична «Ядра, частинки, поля». — 2001. — № 510, Вып. 1/13/. — С. 79—82.
22. Tokunaga T. Phase Equilibria in the Ni-Si-B System / T. Tokunaga, K. Nishio, H. Ohtani, M. Hasebe // Materials Transactions. — 2003. — Vol. 44, No. 9. — P. 1651—1654.

LITERATURA

1. Azarєnkov M. O. Funkcional'ni materiali i pokrittya: navchal'nij posibnik / M. O. Azarєnkov, V. M. Beresnєv, S. V. Litovchenko ta in. — H.: HNU imeni V. N. Karazina, 2013. — 208 p.
2. Materialovedenie neravnovesnogo sostoyaniya modificirovannoj poverhnosti: monografiya. / Azarenkov N. A., Sobol' O. V., Beresnev V. M. i dr. — Sumy: Sumskoj gosudarstvennyj universitet, 2012. — 683 p.
3. Azarєnkov M. O., Beresnєv V. M., Litovchenko S. V., Pogrebnyak A. D., Malikov L. V., Gricenko V. I., Klimenko S. A., Kopejkina M. Yu., Turbin P. V., Farenik V. I. Rizal'nij instrument z trisharovim pokrittyam // Patent Ukrainy na vinahid No. 89923. — 10. 03. 2010. — Byul. No. 5. — 2010.
4. Strong A. Brent. Fundamentals of Composites Manufacturing: Materials, Methods and Applications / A. Brent Strong — Dearborn, Michigan: Society of manufacturing engineers, 2008. — 620 p.
5. Semenenko V. E. Specific features of homogeneous structures formation in heterophase metal-carbide system / V. E. Semenenko,

G. F. Kovtun // Funct. Materials. — 1998. — Vol. 5, No. 2. — P. 1—7.
6. Golubec V. M. Dolgovechnost' evtekticheskih pokrytij v korrozionnyh sredah / V. M. Golubec. — Kiïv: Naukova dumka, 1990. — 118 p.
7. Somov A. I. Evtekticheskie kompozicii / A. I. Somov, M. A. Tihonovskij — M.: Metallurgiya, 1975. — 300 p.
8. Knotek O. Brazing Filler Metals Based on Reacting Ni-Cr-B-Si Alloys / O. Knotek, E. Lugsheider // Welding Journal supplement. — 1976. — P. 314—318.
9. Pashechko M. I. Formirovanie i frikcionnaya stojkost' evtekticheskih pokrytij / M. I. Pashechko, V. M. Golubec, M. V. Chernec. — Kiïv: Naukova dumka, 1993. — 343 p.
10. Chishkala V. A. Ispol'zovanie evtekticheskih kompozicij dlya sozdaniya iznosostojkih pokrytij / V. A. Chishkala, S. V. Litovchenko, E. P. Nechiporenko i dr. // Voprosy atomnoj nauki i tehniki. — 2002. — No. 1. — P. 175—177.
11. Golubec V. M. Iznosostojkie pokrytiya iz evtektiki na osnove sistemy Fe-Mn-C-B / V. M. Golubec, M. I. Pashechko — Kiev: Nauk. Dumka, 1989. — 160 p.
12. Ajao J. Influence of additions on the solidification behaviour of Ni-B alloys — crystallography of Ni-Ni_3B eutectic / J. Ajao, S. Hamar-Thibault // Journal of Materials Science. — 1988. — Vol. 23, Is. 3. — P. 1112—1125.
13. Tinani M. In situ real-time studies of nickel silicide phase formation / M. Tinani, A. Mueller, Y. Gao, E. A. Irenea, Y. Z. Hu, S. P. Tay // Journal of Vacuum Science & Technology B. — 2001. — Vol. 19, No. 2. — P. 376—383.
14. Tokunaga T. Thermodynamic study of phase equilibria in the Ni-Si-B system / T. Tokunaga, K. Nishio, M. Hasebe // Journal of Phase Equilibria. — 2001. — Vol. 22, Is. 3. — P. 291—299.
15. Jansson V. A thermochemical assessment of liquid-solid equilibria in nickel-rich Ni-Si-B alloys. / V. Jansson, J. Agren // Materials Science and Engineering — 1984. — Vol. 63, No. 1. — P. 51—60.
16. Knotek O. Structure of Ni-rich Ni-Cr-B-Si coating alloys / O. Knotek, E. Lugscheider, H. Reimann // Journal of Vacuum Science and Technology. — 1975. — Vol. 12, Is. 4. — P. 770—772.
17. Litovchenko S. V. Formirovanie metallokeramicheskih pokrytij na uglerodistoj stali / S. V. Litovchenko, V. E. Semenenko, V. A. Chishkala // Visnik Harkivs'kogo universitetu. Seriya fizichna «Yadra, chastinki, polya». — 1998. — No. 421. — P. 225—227.
18. Rogrebnjak A. D. Nanomaterials and nanotechnology / A. D. Rogrebnjak, V. M. Beresnev — N. Y., Bentham, 2010. — 271 p.
19. Hemmatia I. Electron Microscopy Characterization of Ni-Cr-B-Si-C Laser Deposited Coatings / I. Hemmatia, J. C. Raoa, V. Ocelíka, J. Th. M. De Hossona / Microscopy and Microanalysis. — 2013. — Vol. 19, Iss. 01. — P. 120—131.
20. Lebaili S. The metallurgical structure of as-solidified Ni-Cr-B-Si-C hardfacing alloys / S. Lebaili, M. Durand-Charre, S. Hamar-Thibault / Journal of Materials Science. — 1988. — Vol. 23, Iss. 10. — P. 3603—3611.
21. Semenenko V. E. Prochnostnye i diffuzionnye harakteristiki lamelyarnoj evtekticheskoj kompozicii Ni-Ni_3B / V. E. Semenenko, G. P. Kovtun // Visnik Harkivs'kogo universitetu. Seriya fizichna «Yadra, chastinki, polya». — 2001. — No. 510, Vyp. 1/13/. — P. 79—82.
22. Tokunaga T. Phase Equilibria in the Ni-Si-B System / T. Tokunaga, K. Nishio, H. Ohtani, M. Hasebe // Materials Transactions. — 2003. — Vol. 44, No. 9. — P. 1651—1654.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕННЯ РУКОПИСІВ

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

1. Роздрукований рукопис, з підписами всіх авторів, надається в 1 прим. однією із мов: українською, російською або англійською. Електронний варіант рукопису подається на магнітному або оптичному носії, або (що зручніше) надсилається по E-mail.
2. До рукопису додаються такі документи: направлення від установи, де виконана робота; заява на ім'я головного редактора з відомостями про авторів; експертний висновок про можливість опублікування роботи у відкритій пресі (для громадян України); зовнішня рецензія, підписана доктором наук.
3. Послідовність розміщення матеріалу до рукопису: індекс за універсальною десятковою класифікацією (УДК), назва статті, ініціали та прізвище автора(ів), повна поштова адреса установи, у яких виконана робота, анотація, ключові слова, текст, перелік посилань, набір ілюстрацій, підписи до рисунків та таблиць.
4. Назва статті, ініціали та прізвище автора (авторів), анотація та ключові слова подаються українською (для громадян України), російською (для громадян СНД) та англійською (для всіх авторів) мовами. Обсяг анотації не перевищує 100 слів.
5. Текст рукопису бажано структурувати розділами: Вступ, де коротко формуються передісторія проблеми та мета даного дослідження. Основна частина публікації, містить постановку задачі, експериментальний і/або теоретичний опис досліджень. Висновок, у якому викладено результати досліджень, висновки, перспективи розвитку досліджень і можливі застосування.
6. Повний обсяг оглядової статті не повинен перевищувати 60-ти сторінок, оригінальної статті — 20 сторінок, короткого повідомлення — 5-ти сторінок.
7. Всі фізичні величини подаються в одиницях системи СІ.
8. Вимоги до оформлення рукопису. Параметри сторінки: формат сторінки — А4 (210 × 297 мм). Поля: праворуч — 10 мм, інші — 20 мм. Шрифт Times New Roman, міжрядковий інтервал — полуторний. Назва статті, — прописними, кегль 14 pt. Автори, текст рукопису, формули, — 12 pt, анотація, перелік посилань, — 11 pt, підписи до рисунків і таблиць — 10.
9. Електронна версія рукопису подається у форматі Microsoft Word (версії не вище MS Word 2003). Для запису формул слід використовувати вбудований редактор Microsoft Equation 3.0 з параметрами: основний математичний символ — 12 пт, індекс, над- і підіндекси — 6 пт. Формат змінних у тексті та формулах мають бути ідентичними (бажано курсивом, грецькі символи — прямі).
10. Електронний варіант ілюстрацій подається в окремих файлах в одному із наступних форматів: tif, cdr (CorelDraw 11) чорно-білі або з градацією сірого, пронумеровані та пойменовані прізвищем першого автора.
11. Ілюстрації до рукопису (рисунки, фото, таблиці), що якоїсь причини не можуть бути надані в електронному вигляді, мають бути акуратно виконані на білому папері або подані у вигляді якісних фотографій. Їхні розміри не повинні перевищувати формат А4. На зворотному боці кожної ілюстрації вказується її порядковий номер, підпис до рисунку і прізвище першого автора.
12. Перелік посилань подається мовою оригіналу, складається в порядку посилання в тексті й відповідно до вимог ВАК України для бібліографічного опису (див. додаток).
13. Автори повідомляють про себе такі відомості: прізвще, ім'я, по-батькові, службову та домашню адреси, телефон, факс, E-mail, вказують, з ким із авторів бажано вести спілкування.

Рукописи направляються за адресою:
Науковий фізико-технологічний центр МОН та НАН України, майдан Свободи, 6, м. Харків, 61022, а/с 4499, Україна.
E-mail: journal_pse@ukr.net

Додаток

1. Зыков А. В., Качанов Ю. А., Фареник В. И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса // Письма в ЖТФ. — 1986. — Т. 12, вып. 10. — С. 593—596.
2. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutra -lization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451—1453.
3. Егоренков В. Д., Лисовский В. А., Красников О. Б., Фареник В. И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах // Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. — Ивано-Франковск. — 1993. —– С. 154.
4. Вербицкий В. Г. Ионные нанотехнологии в электронике. — К.: «МП Леся», 2002. — 376 с.

ПРАВИЛА ОФОРМЛЕНИЯ РУКОПИСЕЙ

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

1. Распечатанная рукопись, с подписями всех авторов, представляется в 1 экз. на одном из следующих языков: украинском, русском или английском. Электронный вариант рукописи предоставляется на магнитном или оптическом носителе, либо (что предпочтительнее) направляется по E-mail.
2. К рукописи прилагаются следующие документы: направление от учреждения, где выполнена работа, заявление на имя главного редактора со сведениями об авторах, экспертное заключение о возможности опубликования работы в открытой печати (для граждан Украины), внешняя рецензия, подписанная доктором наук.
3. Последовательность размещения материала статьи: индекс по универсальной десятичной классификации (УДК), название статьи, инициалы и фамилия автора(ов), полные почтовые адреса учреждений, в которых выполнена работа, аннотация, ключевые слова, текст, список цитируемой литературы, набор иллюстраций, подписи к рисункам и таблицам.
4. Название статьи, инициалы и фамилия автора(ов), аннотации и ключевые слова подаются на трех языках: украинском (для граждан Украины), русском (для граждан СНГ) и английском (для всех авторов) языках. Объем аннотации не превышает 100 слов.
5. Текст рукописи желательно структурировать разделами: Введение, кратко формулирующее предисторию проблемы и цель данного исследования. Основная часть публикации, содержащая постановку задачи, экспериментальное и/или теоретическое описание исследований. Заключение, в котором приводятся результаты исследований, выводы, перспективы развития исследований и их возможные применения.
6. Полный объем обзорной статьи не должен превышать 60-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 рукописи: формат страницы: А4 (210 × 297 мм). Поля: справа — 10 мм, остальные — 20 мм. Шрифт Times New Roman, междустрочный интервал — полуторный. Название статьи — прописными, кегль — 14 pt. Авторы, текст рукописи, формулы — 12 pt, аннотация список литературы —11 pt, подписи к рисункам и таблицам — 10 pt.
9. Электронная версия рукописи представляется в формате Microsoft Word (версия не выше MS Word 2003). Для записи формул следует использовать встроенный редактор Microsoft Equation 3.0 с параметрами: основной математический символ — 12 пт, индекс, над- и подиндексы — 6 пт. Формат переменных в тексте и формулах должен быть идентичным (желательно курсивом, греческие символы — прямые).
10. Электронный вариант иллюстраций предоставляется в отдельных файлах в одном из следующих форматов: tif, cdr (CorelDraw 11) черно-белые с градацией серого, поименованные фамилией первого автора.
11. Иллюстрации к рукописи (рисунки, фото, таблицы), по какой-либо причине не предоставляемые в электронном виде, должны быть аккуратно выполнены на белой бумаге или представлены в виде качественных фотографий. Их размеры не должны превышать формат А4. На оборотной стороне каждой иллюстрации указывается ее порядковый номер, подрисуночная надпись и фамилия первого автора.
12. Перечень ссылок подается языком оригинала, составляется в порядке упоминания в тексте и в соответствии с требованиями ВАК Украины на библиографическое описание (см. приложение).
13. Авторы сообщают о себе следующие сведения: фамилию, имя, отчество, служебный и домашний адреса, телефон, факс, E-mail, указывают с кем из авторов предпочтительно вести переписку.

Рукописи направляются по адресу:
Научный физико-технологический центр МОН и НАН Украины, пл. Свободы, 6, г. Харьков, 61022, п/я 4499, Украина.
E-mail: journal_pse@ukr.net

Приложение

1. Зыков А. В., Качанов Ю. А., Фареник В. И. Генерация потока ионов из пучкового фокуса // Письма в ЖТФ. — 1986. — Т. 12, вып. 10. — С. 593—596.
2. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutra-lization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451—1453.
3. Егоренков В. Д., Лисовский В. А., Красников О. Б., Фареник В. И. Влияние растущих полимерных пленок на ВАХ ВЧЕ-разряда в технологических газах // Материалы IV международной конференции по физике и технологии тонких пленок. — Ивано-Франковск. — 1993. — С. 154.
4. Вербицкий В. Г. Ионные нанотехнологии в электронике. — К.: «МП Леся», 2002. — 376 с.

INFORMATION FOR AUTHORS

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Electronic version. The electronic version of the article is represented in the format of Microsoft Word. It is desirable to use the editor of Microsoft Equation 3.0 for printing mathematical equations and formulae. The electronic form of the illustrations is represented in graphics files: tif, cdr — 1 bit, for the microphotographs — 8 bit with a grey gradation named by the surname of the author on a diskette or via e-mail. The size of one e-mail file should not exceed 1 MB. The electronic form of illustration (in graphic files) should be kept separately from the text files. The graphic files must be prepared with resolution 300 dpi and above.

Please write to the Publisher for details.

The paper should be sent to the Publisher, Editorial office, Scientifical Center of Physics and Technology, MES and NAS Ukraine, 6 Svobody sq, Kharkiv, 61022, Ukraine. E-mail: journal_pse@ukr.net

Appendix

1. Zykov A. V., Dudin S. V., Farenik V. I. Low Energy Intense Ion Beams Space Charge Neutra-lization // Review of Scientific Instruments. — 1994. — Vol. 65, No. 4. — P. 1451—1453.
2. Baglin V., Bojko J., Grobner O., Henrist B., Hilleret N., Scheuerlein C., Taborelli M. The secondary electron yield of technical materials and its variation with surface treatment // 7th European Particle Accelerator Conference. — Vienna (Austria). — 2000. — 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 12, № 1, 2014

Українською, російською та англійською мовами

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

Підписано до друку 28. 04. 2014 р. Формат 60 × 84/8. Папір офсетний. Друк ризографічний.
Ум. друк. арк. 9,2. Обл-вид. арк. 10,6. Тираж 100 пр.

61022, м. Харків, майдан Свободи, 6.
Харківський національний університет імені В. Н. Каразіна
Інститут високих технологій

Надруковано: ХНУ імені В. Н. Каразіна
61077, Харків, майдан Свободи, 4.
Видавництво
Тел. 705-24-32
Свідоцтво суб’єкта видавничої справи ДК № 3367 від 13. 01. 09

2014

Физическая инженерия поверхности

Vol. 12, No. 1

Фізична інженерія поверхні

Том 12, № 1

Physical surface engineering