

Структура и сорбционные характеристики нанопористых углеродных материалов

Т. Г. Авраменко, Н. В. Хуторянская, О. В. Михалюк, Е. А. Иваненко, * С. Л. Рево

*Киевский национальный университет им. Тараса Шевченко,
ул. Владимирская, 64/13, г. Киев, 01601, Украина, *e-mail: revo@univ.kiev.ua*

Представлены результаты исследования структуры пористых углеродных материалов (ПУМ), полученных путем карбонизации растительного сырья, а также модификации окисленного либо термически расширенного графита. Экспериментально установлено, что исследованные материалы имеют пористую структуру фрактального строения, средний радиус микропор которой лежит в пределах от 17 до 37 Å. Основываясь на этом и результатах предыдущих исследований, есть смысл утверждать, что исследованные материалы можно эффективно использовать в качестве электродов суперконденсаторов. Методом адсорбции/десорбции паров и водного раствора этилового спирта установлено, что полученные материалы по рассмотренному показателю не хуже аптечного активированного угля. При этом карбонизированная шелуха семян подсолнечника при температуре 37°C в три раза более длительное время, чем активированный уголь, удерживает адсорбат, что позволяет использовать ее в медицинских целях.

Ключевые слова: пористые углеродные материалы, термически расширенный графит, шелуха семян подсолнечника, микроструктура, сорбция.

УДК 539.217.1;539.26

ВВЕДЕНИЕ

Создание новых углеродных материалов с нанопористой структурой открывает широкие перспективы их технического использования, например в качестве эффективных электродных материалов для различных химических источников тока, в частности суперконденсаторов, а также адсорбентов [1–4]. Пористые углеродные материалы (ПУМ) благодаря своим свойствам (развитой удельной поверхности, сравнительно неплохой электропроводности, высокой химической и электрохимической стабильности, возможности получения в дисперсной и компактной формах, а также относительно низкой стоимости) становятся незаменимыми во многих областях современной науки и техники. К тому же благодаря широкому распространению углеродсодержащих материалов в природе значительно упрощается возможность создания широкого ассортимента ПУМ. Так, например, основным сырьем промышленного получения активированного угля служат древесные опилки, каменный уголь, скорлупа орехов, фруктовые косточки, а также другие материалы органического происхождения. При этом очевидно, что сырье, полученное из растительных отходов, является более экологически чистым по сравнению с синтетическими полимерами и природным углем.

Цель данной работы – оптимизация способов получения новых пористых углеродных материалов, опирающихся на результаты исследования их микроструктуры и морфологии, оценка эффективности возможного использования ПУМ в качестве адсорбентов.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Новые пористые углеродные материалы получали следующими способами: модификацией окисленного графита (ОГ), термически расширенного графита (ТРГ) [5], а также карбонизацией сырья растительного происхождения. Модификацию ОГ осуществляли путем его пропитывания насыщенным водным раствором сахарозы на протяжении 12 часов с последующим термолизом смеси при температуре 600°C в течение 30 мин. После этого для раскрытия пор модифицированный ОГ (ОГМ) обрабатывали концентрированной кислотой HCl и 30% раствором азотной кислоты с последующим сольволизом продукта. Модифицированный ТРГ (ТРГМ) получали аналогичным путем.

Образцы ПУМ на основе растительного сырья получали из шелухи семян подсолнечника. Пиролиз сырья проводили в медном контейнере, который устанавливали в печь с контролируемым электронагревом. Причем контейнер исключал возможность доступа внешней среды к сырью во время процесса карбонизации. Продолжительность изотермической выдержки при конечной температуре термолиза, которая составляла 600°C, варьировали от 30 до 45 мин, так как дальнейшая термообработка после окончания процесса пиролиза была нецелесообразной. После термической обработки карбонизированную шелуху (КШ) для раскрытия пор отмывали в концентрированной соляной и 30% азотной кислотах от минеральных примесей и золы.

Для исследования структурных и морфологических особенностей ПУМ использовали метод малоуглового рентгеновского рассеяния, который дает возможность получить ценную информацию о пористой структуре материалов: удельной поверхности, общем объеме микропор, их размерах, форме, распределении по размерам, фрактальной структуре и т.п. При этом измерения спектров малоуглового рассеяния проводили на рентгеновском дифрактометре ДРОН-3 с Cu-K_α -излучением ($\lambda = 1,5418 \text{ \AA}$) в режиме прохождения пучка рентгеновского излучения через образец. Для измерения сорбционных свойств ПУМ использовали метод взвешивания на аналитических весах ВЛР-200г путем определения изменения массы образца, насыщенного этанолом, во время десорбции.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

На рис. 1 представлены фотографии микроструктуры образцов КШ и модифицированных ОГ и ТРГ.

Особенностью структуры карбонизированной подсолнечной шелухи является то, что пробковая ткань (рис. 1а,б), из которой она состоит, имеет пористую микроструктуру с протяжными ячейками, похожими в разрезе на соты.

Снаружи образцы ОГМ (рис. 1в) представляют собой темно-серую пористую массу, где можно разделить отдельные червякоподобные частицы ТРГ, в то время как образцы ТРГМ (рис. 1г) имеют вид черных спеченных агломератов из частиц ТРГ [5].

Спектры малоуглового рассеяния исследованных образцов приведены на рис. 2. Одинаковый характер поведения интенсивности наблюдался для всех типов углеродных материалов: кривые интенсивности рассеяния монотонно снижаются во всей угловой области, что свидетельствует о хаотическом распределении рассеивающих неоднородностей (пор) исследуемых образцов. Так как форма рассеивающих центров неизвестна, то анализ полученных экспериментальных данных проводили, используя приближение Гинье [6], где размер частиц характеризуется одним универсальным параметром: радиусом инерции (гирации).

Согласно представлениям Гинье в области малых углов, интенсивность малоуглового рассеяния монодисперсной системы объектов описывается законом:

$$I(q) = I(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot Rg^2\right), \quad (1)$$

где Rg – электронный радиус инерции, характеризующий масштаб флуктуаций электронной плотности; $I(0)$ – интенсивность рассеяния при

$q = 0$, характеризует общее количество рассеивающего вещества. В логарифмических координатах формула (1) принимает следующий вид:

$$\ln I(q) = \ln I(0) - \frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot Rg^2. \quad (2)$$

В координатах $(\ln I(q), q^2)$ для монодисперсных систем зависимость (2) имеет линейный характер. На рис. 3 приведены зависимости $(\ln I(q), q^2)$ исследуемых объектов. Как видно из этого рисунка, зависимости имеют нелинейный характер, что характерно для полидисперсных систем с широким распределением пор по размерам.

В этом случае интенсивность рассеяния можно представить как сумму составляющих, каждая из которых соответствует рассеянию от пор определенного размера:

$$I(q) = \sum I_k(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot Rg_k^2\right). \quad (3)$$

Для анализа полученных результатов использовали метод касательных, предложенный в работе [7]. В области значений волнового вектора $q^2 = (0,27 \dots 0,6) \text{ \AA}^{-2}$ кривые $\ln I(q) = f(q^2)$ можно экстраполировать линейными функциями. Наклон прямых определяет размеры определенной фракции пор (Rg_k), а ордината точки пересечения прямой с осью $\ln I(q)$ дает значение $I_k(0)$, которое позволяет определить относительное количество рассеивающих частиц. Резко выраженный рост интенсивности рассеяния при малых углах обусловлен существованием в исследуемых материалах крупномасштабных неоднородностей.

На основе формулы (1) можно определить вклад в интенсивность рассеяния от пор наименьшего размера:

$$I_1(q) = I_1(0) \cdot \exp\left(-\frac{1}{3} \cdot q^2 \cdot Rg_1^2\right). \quad (4)$$

Аналогично получаем значение $Rg_k, I_k(0)$ для каждой из фракций пор. Определение основных параметров кривой интенсивности позволяет рассчитать объемную долю пор каждой из фракций:

$$m_k = \frac{(I_k(0) / Rg_k^3)}{\sum (I_k(0) / Rg_k^3)}. \quad (5)$$

На рис. 4 приведены значения $m(Rg)$ в относительных единицах, а кривые, построенные по этим точкам, по сути, являются приближенными функциями распределения рассеивающих частиц по радиусам инерции [8].

Как видно из рис. 4, для всех исследуемых образцов, независимо от типа углеродного сырья, функции распределения имеют одну

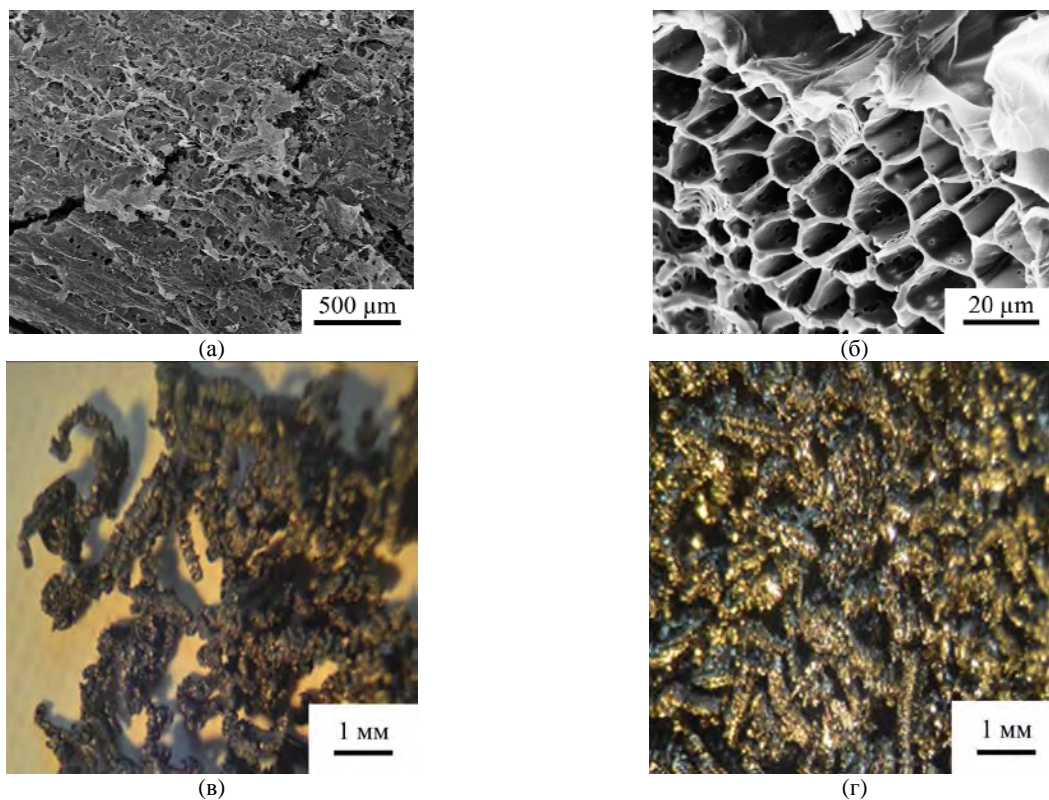


Рис. 1. Фотографии микроструктуры: (а) поверхность КШ; (б) срез КШ; (в) ОГМ; (г) ТРГМ.

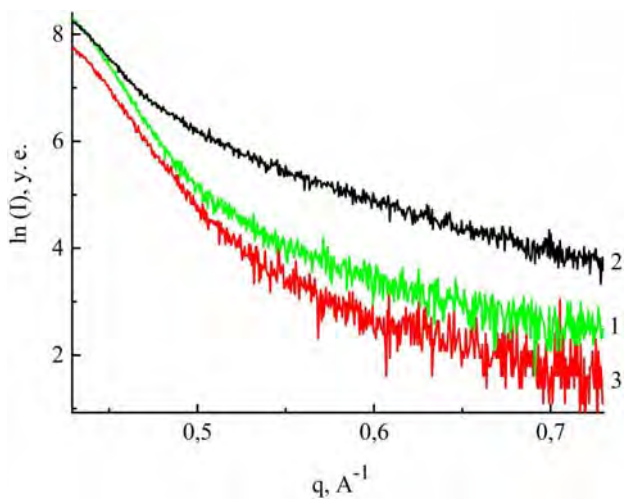


Рис. 2. Кривые малоуглового рассеяния для углеродных материалов: 1 – ТРГМ; 2 – ОГМ; 3 – КШ.

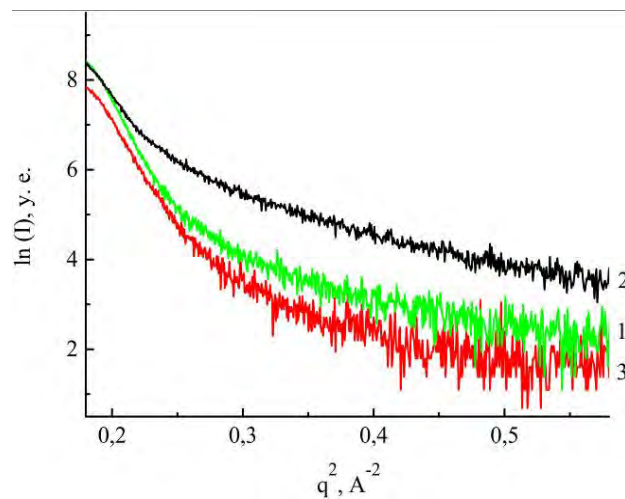


Рис. 3. Кривые малоуглового рассеяния, построенные в координатах Гинье для углеродных образцов: 1 – ТРГМ; 2 – ОГМ; 3 – КШ.

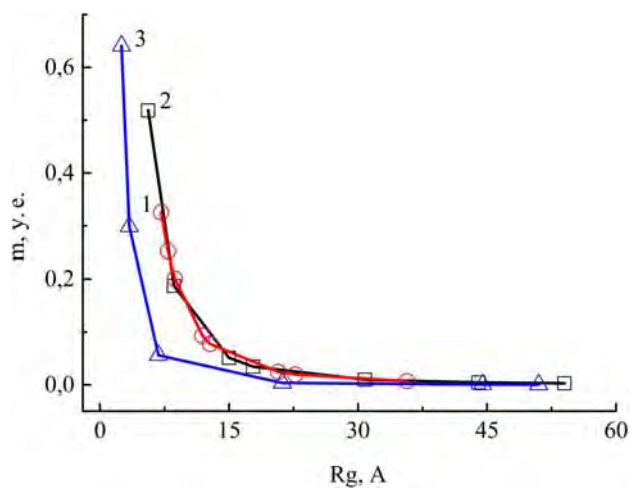


Рис. 4. Распределение пор по радиусам инерции для ПУМ: 1 – ОГМ; 2 – ТРГМ; 3 – КШ.

общую особенность, а именно – основной вклад в пористую структуру дают поры меньшего размера. Так, для ПУМ на основе растительного сырья основной вклад в пористую структуру вносят нанопоры со средним радиусом инерции 2,5 Å, а для ОГМ и ТРГМ значение Rg_{min} составляет 8 и 5,6 Å соответственно.

Помимо определения параметров пористой структуры ПУМ, метод малоуглового рассеяния (МУР) дает возможность исследовать фрактальную структуру пористых материалов. Согласно [9], интенсивность малоуглового рассеяния от фрактальных структур можно представить в степенной форме:

$$I(q) = I_0 \cdot q^{-\alpha}, \quad (6)$$

где I_0 – константа; α – показатель степени, определяющий фрактальную размерность агрегатов (D_f); q – вектор рассеяния. Для поверхностных фракталов $3 < \alpha < 4$, для массовых фракталов $1 < \alpha < 3$. При этом фрактальная размерность массового (объемного) фрактала определяется как $D_f = \alpha$, а фрактальная размерность поверхностного фрактала – $D_f = 6 - \alpha$.

Кривые МУР для фрактальных материалов могут характеризоваться наличием двух или более степенных режимов изменения интенсивности I в зависимости от величины волнового вектора q при представлении этих величин в двойных логарифмических координатах $\log(I) = f(\log(q))$. Такая ситуация возникает, если массово-фрактальный агрегат состоит из частиц, имеющих шероховатую поверхность, – поверхностно-фрактальных частиц.

Зависимости $I = f(q)$ для ПУМ в двойном логарифмическом масштабе (рис. 5) подобны и демонстрируют наличие только одного участка степенной зависимости интенсивности от волнового вектора.

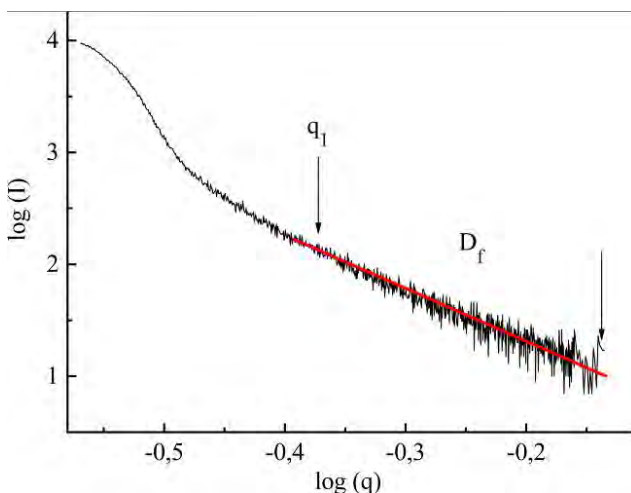


Рис. 5. Зависимость интенсивности рассеяния рентгеновских лучей от волнового вектора q , построена в двойных логарифмических координатах для ОГМ.

Начиная с некоторого значения q_1 в интервале (q_1, q_{max}), зависимости имеют линейный характер, причем их наклон меняется от 3,1 до 4,2. Поскольку для ТРГМ и КШ, кроме ОГМ, значение α попадает в интервал $3 < \alpha < 4$, то для них в данной угловой области наблюдается рассеяние поверхностно-фрактальными агрегатами, что указывает на формирование поверхностных фрактальных структур, размерность которых равна $D_f = 6 - \alpha$. Для ОГМ в интервале (q_1, q_{max}) наклон зависимости увеличивается до $\alpha = 4,2$. Поскольку значение α попадает в интервал $4 < \alpha < 6$, то полученный результат может свидетельствовать о наличии диффузной (размытой) поверхности раздела фаз. Одной из возможных причин формирования такой поверхности раздела может быть то, что микронеоднородности на границах имеют разный химический состав, возникновение которого обусловлено неполной деструкцией и удалением интеркаланта из объема ОГ.

Данные о фрактальной агрегации исследуемых материалов приведены в табл. 1.

Таблица 1. Фрактальная размерность материалов

| Название ПУМ | ТРГМ | ОГМ | КШ |
|--------------|------|-----|-----|
| D_f | 2,4 | | 2,6 |

Таким образом, ПУМ имеют фрактальную структуру, состоящую из поверхностных фракталов.

Согласно закону Порода [10], при $q \rightarrow \infty$ интенсивность рассеяния пропорциональна q^{-4} . Это можно представить в виде:

$$\lim_{q \rightarrow \infty} (q^4 I(q)) = K_p, \quad (7)$$

где K_p – константа Порода, которая пропорциональна полной площади поверхности пор. Для определения K_p кривые интенсивности были перестроены в координатах $q^4 I(q) = f(q)$. При этом в интервале значений волнового вектора (q_0, q_{max}) величина $q^4 I(q)$ начинает осциллировать (или остается неизменной) вокруг параметра K_p . Другая важная характеристика, которая пропорциональна объему пор, – это интегральный инвариант Порода [10]:

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq.$$

Принимая во внимание то, что, согласно закону Порода, при $q > q_0$ интенсивность рассеяния $I(q) = (K_p/q_0)$, инвариант Q можно записать в виде:

$$Q = \int_0^{\infty} q^2 I(q) dq + K_p/q_0.$$

Результаты проведенных вычислений параметров Порода приведены в табл. 2.

Таблица 2. Параметры Порода для разных ПУМ

| Название материала | ТРГМ | ОГМ | КШ |
|----------------------|-------|-------|------|
| $Q, \text{Å}^{-3}$ | 41,92 | 47,53 | 34,6 |
| $K_p, \text{Å}^{-4}$ | 1,65 | 3,5 | 1,15 |

По значениям параметров Q и K_p можно определить эффективный радиус микропор по следующему уравнению:

$$R_p = \frac{4Q}{\pi K_p}.$$

Как видно из табл. 3, эффективный радиус микропор ПУМ лежит в интервале (17,3–36,7) Å. При этом для сравнения пористой структуры углеродных материалов была определена величина удельной площади поверхности пор, как отношение площади их поверхности к объему [10]:

$$\frac{S}{V} = \frac{\pi K_p}{Q}.$$

Результаты вычислений показали (табл. 3), что чем большее значение радиуса пор имеет материал, тем меньше полная площадь его поверхности.

Таблица 3. Радиус и удельная поверхность микропор ПУМ

| Сорбент | Радиус пор, $R_p, \text{Å}$ | Удельная поверхность $S/V, \text{м}^2/\text{м}^3$ |
|---------|-----------------------------|---|
| ОГМ | 17,29 | 0,231 |
| ТРГМ | 32,4 | 0,123 |
| КШ | 36,7 | 0,108 |

Так, например, образцы ОГМ имеют наименьший эффективный радиус пор $R_p = 17,29 \text{Å}$, а удельная площадь их поверхности почти вдвое больше в сравнении с КШ, радиус пор которой составляет $R_p = 36,7 \text{Å}$.

Таким образом, данные малоуглового рассеяния для всех исследуемых углеродных образцов свидетельствуют об их нанопористой структуре.

В табл. 4 приведена сорбционная способность ТРГ, ОГМ, ТРГМ, КШ, а также аптечного активированного угля (ТУ 15.8-31557669-001-2004) (ААУ) при изотермических условиях (25°C).

Максимальную сорбционную емкость относительно паров этилового спирта, которая составляет ~ 20 и 12 масс.%, имеют образцы ОГМ и КШ. При этом раствор этилового спирта в воде (40%) лучше сорбирует немодифицированный ТРГ. Его максимальная сорбционная емкость составляет 5204 масс.%.

Большие значения сорбционной активности материалов по жидкости обусловлены различием физических процессов, протекающих на поверхности материала при сорбции паров и сорбции

водного раствора этилового спирта. Поглощение паров происходит путем адсорбции молекул спирта на поверхности сорбента. В случае поглощения жидкости, кроме адсорбции на поверхности, предпочтительными являются капиллярные явления, то есть процессы проникновения адсорбата в открытые поры. При этом капиллярное поглощение в (10–100) раз превосходит адсорбцию. Это позволяет лучше описать сорбцию различных материалов. Например, немодифицированный ТРГ, благодаря развитой поверхности и наличию множества воздушных прослоек между пачками графеновых слоев, размер которых варьируется от 10 нм до 100 мкм и которые исполняют роль капилляров, лучше поглощает водный раствор этилового спирта, в отличие от остальных ПУМ.

Десорбция спирта быстрее осуществляется в ТРГ (2–20 минут). Дольше (200–400 минут) протекает десорбция в карбонизированной шелухе семечек подсолнечника с содержанием около 80% поглощенного вещества (рис. 6). Кроме того, характерной особенностью десорбции является то, что для всех материалов наиболее интенсивная отдача жидкости происходит в начальный момент процесса испарения. Так, например, для ОГМ в первые 50 мин испарения скорость десорбции составляет ~ 0,24 (масс./мин), которая постепенно уменьшается и уже на 200 минуте достигает ~ 0,015 (масс./мин). Процесс десорбции водного раствора этилового спирта совершается медленнее (рис. 6б). Это обусловлено тем, что происходит удаление адсорбата не только с поверхности, но и из объема адсорбента. При этом, по мере приближения к равновесному состоянию, скорость процесса десорбции также уменьшается.

При изучении десорбции паров спирта из КШ и аптечного угля было установлено, что десорбция спирта из ААУ при комнатной температуре в количестве ~ 0,9 масс.% происходит за ~ 5 минут, а при температуре 37°C на такую же величину – практически за ~ 1 минуту. При этом процесс десорбции при 37°C шелухой на такую же величину (0,9 масс.%) протекает медленнее и осуществляется за ~ 3 минуты, в то время как удаление адсорбента при комнатной температуре занимает более 400 минут.

Таким образом, путем модификации ТРГ, а также карбонизацией исследованного (дешевого) растительного сырья можно получить адсорбенты, характеристики которых лучше аптечного активированного угля. В зависимости от целей указанные материалы могут быть использованы не только в медицине, но и в других отраслях народного хозяйства, в частности в качестве электродов для суперконденсаторов.

Таблица 4. Сорбционные характеристики ПУМ

| Название материала | Насыпной вес, г/см ³ | Максимальная сорбционная емкость, масс.% | |
|--------------------|---------------------------------|--|--|
| | | Паров этилового спирта | Раствора этилового спирта в воде (40%) |
| ТРГ | 0,015 | 3,1 | 5204 |
| ТРГМ | 0,19 | 8,1 | 400 |
| ОГМ | 0,05 | 19,9 | 722 |
| КШ | 0,16 | 12,1 | ~ 400 |
| ААУ | | 11,8 | ~ 360 |

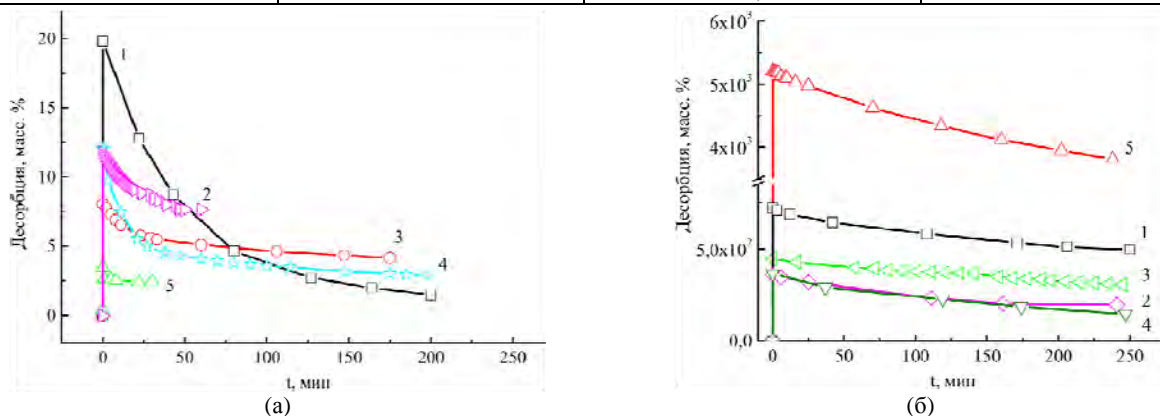


Рис. 6. Зависимости десорбции паров (а) и водного раствора (б) этилового спирта от времени для различных адсорбентов: 1 – ОГМ; 2 – ААУ; 3 – ТРГМ; 4 – КШ; 5 – ТРГ.

ВЫВОДЫ

Разработанные способы позволяют получать новые пористые углеродные материалы (ПУМ) путем модификации ОГ, ТРГ, а также из дешевого растительного сырья при сравнительно невысоких температурах карбонизации (~ 600°C). Установлено, что полученные ПУМ имеют как микро-, так и нанопористую структуру фрактального строения. Средний радиус их пор лежит в пределах от 17 до 37 Å.

Методом адсорбции/десорбции паров и водного раствора этилового спирта установлено, что полученные материалы являются хорошими (лучше аптечного активированного угля) сорбентами. Показано, что при комнатной температуре ПУМ на основе растительного сырья хорошо удерживает адсорбат. При этом десорбция при 37°C протекает почти в три раза медленнее, чем для аптечного активированного угля, что позволяет рекомендовать его в медицинских целях. Кроме того, исследованные материалы можно будет использовать в качестве электродов для суперконденсаторов.

ЛИТЕРАТУРА

- Zhang Li Li, Zhao X.S. *Chem Soc Rev.* 2009, **38**, 2520–2531. doi: 10.1039/B813846J.
- Conway B.E. *Electrochemical Supercapacitors. Scientific fundamentals and technological applications.* N.Y.: Kluwer Academic Plenum Publishers, 1999. 698 p.
- Eduardo J. Bottani, Juan M.D. Tascón. *Adsorption by Carbons: Novel Carbon Adsorbents.* Elsevier, 2008. 776 p.

- Revo S.L., Budzulyak M.I., Rachiy B.I., Kuzishin M.M. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(1), 68–72. doi: 10.3103/S1068375513010122.
- Довбешко Г.И., Копань В.С., Рево С.Л., Нищенко М.М. и др. *Металлофизика и новейшие технологии.* 2005, **27**(3), 1001–1010.
- Guinier A., Fournet G. *Small-Angle Scattering of X-rays.* N.Y.: Wiley, 1955. 268 p.
- Китайгородский А.И. *Рентгеноструктурный анализ жидкостей и аморфных тел.* М.: Гостехиздат, 1952. 588 с.
- Кютт Р.Н., Сморгонская Э.А., Гордеев С.К., Гречинская А.В., и др. *ФТТ.* 1999, **41**(8), 1484–1488.
- Paul W. *J Appl Cryst.* 1991, **24**(5), 414–435. doi: 10.1107/S0021889891003400.
- Мандзюк В.И., Кулик Ю.О., Нагірна Н.І., Яремій І.П. *Фізика і хімія твердого тіла.* 2012, **13**(3), 616–624.

Поступила 14.04.15

После доработки 23.06.15

Summary

This work presents the results of the research of structure of porous carbon materials obtained by carbonization of plant raw materials, and modification of the graphite oxide or thermally expanded graphite. It was experimentally established that the studied materials have a porous fractal structure, average micropore radius of which ranges from 17 to 37 Å. Based on this and previous results, it can be argued that the investigated materials can be effectively used as supercapacitor electrodes. By adsorption/desorption of the vapors and an aqueous solution of ethyl alcohol it was also found that the received materials are not worse than the pharmaceutical activated carbon. At the same time, a carbonized husk of sunflower seeds at 37°C keeps the adsorbate three times longer than the activated carbon, which allows its use for medical purposes.

Keywords: porous carbon material, thermally expanded graphite, husk of sunflower seeds, microstructure, sorption.

Механические свойства композитной системы типа «слой/подложка»: наноструктурные пленки меди на подложке LiF

*Д. Грабко^a, К. Пырцак^a, Л. Гимпу^b, Г. Володина^a

^aИнститут прикладной физики АН Молдовы,

ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, *e-mail: grabco@phys.asm.md

^bИнститут электронной инженерии и нанотехнологий АН Молдовы,
ул. Академическая, 3/3, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова

Изучение серии композитных структур КС-1, КС-2 и КС-3, принадлежащих к типу систем «мягкий слой/мягкая подложка», выявило много новых сведений относительно механических свойств данных материалов. Обнаружены общие и отличительные свойства композитных структур как внутри серий КС-1, КС-2 и КС-3, так и со свойствами исходных материалов Cu и LiF. Установлено, что в широком интервале нагрузок при наномикроиндентировании КС Cu/LiF процесс деформирования проходит три основные стадии: 1 – при $\beta = h/t < 0,5$ (h – глубина отпечатка; t – толщина слоя) пластическая деформация в основном сосредоточена в объеме пленки, в подложке могут возникнуть лишь небольшие упругие деформации; 2 – при $\beta \approx 1,0$ деформация происходит в пленке и в интерфейсной зоне А; 3 – при $\beta > 1,0$ пластическая деформация простирается в объем подложки, захватывая все типичные уровни системы (пленка–интерфейсная зона–подложка), закономерно усложняясь по мере увеличения нагрузки. Показано, что КС типа «слой/подложка» являются сложными системами со своими сугубо индивидуальными свойствами даже при одинаковом химическом составе и способе получения, отличаясь лишь одним параметром (толщиной пленки t).

Ключевые слова: механические свойства, специфика деформирования, Cu/LiF, динамическое индентирование.

УДК 539.9:539.2:539.5

ВВЕДЕНИЕ

Композитные структуры (КС) типа «слой/подложка» являются на сегодняшний день предметом интенсивного изучения с целью выяснения поведения этих структур при воздействии на них внешней локальной нагрузки, в частности при микро- и наноиндентировании [1–10]. Однако в большинстве работ основной акцент ставится на изучение механических свойств слоя и в меньшей степени – на выяснение прочностных свойств КС как единого целого, в то время как КС фактически представляют собой новый материал, упругие и пластические свойства которого отличаются от свойств компонент, его составляющих. Так, в работах [6, 11] показано, что твердость КС превышает твердость как подложки, так и слоя. В других работах [5, 12] установлено, что твердость КС меняется в зависимости от величины приложенной нагрузки. Поэтому при определении твердости тонких пленок методом индентирования очень важно учитывать вклад подложки, поскольку измеряемая твердость является комплексной величиной, зависящей от относительной глубины отпечатка и механических свойств как пленки, так и подложки, и представляет собой так называемую «композитную твердость» [2, 7, 13].

В литературе существуют разные мнения относительно величины критической нагрузки, ниже которой в КС типа «слой/подложка» вся деформация под отпечатком концентрируется только в слое, а по ее достижении распространяется и в объем подложки. В работе [6] показано, что в случае КС типа «мягкий слой/твердая подложка», и именно для пары Cu/Si, вклад подложки начинает заметно сказываться на величине твердости КС при достижении отпечатком глубины, примерно равной толщине пленки. Для пары «твердый слой/мягкая подложка», или при близких значениях твердости и модуля Юнга слоя и подложки, вклад подложки наблюдается при гораздо меньших глубинах отпечатков. В работах [7, 14] введен параметр β – относительная глубина отпечатка: $\beta = h/t$ (где h – глубина отпечатка, а t – толщина слоя), с помощью которого авторы оценивают вклад подложки в величину твердости системы «слой/подложка». Для систем различного состава авторы показали, что влияние подложки начинает сказываться на значениях $\beta \approx 0,35$. Другие авторы [2, 15] считают, что влияние подложки начинает проявляться уже на глубинах $\beta \approx 0,1$ и что для правильного определения величины твердости слоя глубина отпечатка не должна превышать 10% от толщины слоя. Следует отметить при этом, что указанные

исследования базируются, как правило, на измерениях твердости, модуля Юнга и оценках других физико-механических параметров.

Наряду с этим имеется ряд работ, в которых особенности создания деформированной зоны под отпечатком индентора в КС изучаются на дислокационном уровне [16, 17]. Так, на КС состава GaN/Al₂O₃ методом трансмиссионной электронной микроскопии были проведены исследования дислокационной зоны под отпечатком индентора в слое GaN [16]; аналогичные исследования были выполнены на КС состава Al-Mg/Si [17]. Однако авторы этих работ преследовали цель: изучить пластические свойства *слоя*, а не *композитной структуры в целом*. В наших предыдущих работах [9, 11] изучено поведение КС состава Cu/LiF и Cu/MgO при квазистатическом микроиндентировании с использованием в качестве индентора четырехгранной алмазной пирамиды Виккерса. В [9] было выявлено, что в области относительно больших нагрузок ($\beta \gg 10$) вклад слоя в ответную реакцию КС при микроиндентировании является еще достаточно заметным, и им не следует пренебрегать при изучении материалов типа «тонкая пленка/подложка». На КС Cu/MgO было показано, что в области микроиндентирования при деформировании индентором Виккерса критическими нагрузками для возникновения дислокационных зон в подложке являются нагрузки, которым соответствует величина $\beta \approx 0,5$, а отклик подложки MgO на внедрение индентора становится ощутимым при $\beta > 1,0$, когда в подложке создается хорошо сформированная дислокационная структура, приводящая к качественной смене механизма деформации КС. При микроиндентировании структур Cu/LiNbO₃, Cu/SiO₂ и Cu/Si авторы установили преобладающий вклад подложки в величину нанотвердости, когда $\beta \approx 4,0$ [4], тогда как в работе [2] указывается, что твердость КС соответствует твердости подложки лишь при $\beta > 10,0$. В [6] показано, что для КС типа «мягкий слой/твердая подложка» (Al/Si) пластическая деформация композита сосредоточена почти исключительно в слое. В то же время обратное расположение компонентов структуры (Si/Al), КС типа «твердый слой/мягкая подложка», приводит к такому отклику композита, в котором пластическая деформация сконцентрирована главным образом в подложке с незначительной пластической областью в слое непосредственно под отпечатком. Как результат, авторы делают вывод, что подобная специфика распределения пластической зоны при индентировании КС свидетельствует о различном характере протекания деформации в КС типа «мягкий слой/твердая подложка» и «твердый слой/мягкая

подложка», и этот факт необходимо иметь в виду при изучении композитных материалов типа «слой/подложка».

Делаются попытки оценить теоретически специфику деформирования КС *как единого целого*, используя метод конечных элементов [18]. Используются модели, с помощью которых можно более точно определить нанотвердость отдельно пленки и подложки. Это известные приближения Кинга, Чена и Влассака, Пара с соавторами, Саха и Никса, Хан-Ю-Влассака [3]. Однако в работе [2] делается попытка оценить так называемую «композитную твердость», которая предполагается быть в промежутке между твердостью «чисто-слоя» (“film-only”) и «чисто-подложки» (“substrate-only”), и проверить ее на соответствие пяти известным моделям «композитной твердости»: 1 – Джонсона-Хогмарка, 2 – Бурнетта-Риккбери, 3 – Чикот-Лессажа, 4 – Корсунского и 5 – Пуччи-Кабрера. Было найдено, что 4-я и 5-я модели наиболее близко соответствуют полученным экспериментальным данным, что может позволить выделить на кривых $H(\beta)$ три участка, которые условно могут характеризовать твердость «чисто-слоя», «композитную твердость» и твердость «чисто-подложки».

Таким образом, проведенный анализ продемонстрировал наличие всевозможных подходов к решению вопроса о корректной оценке твердости КС типа «слой/подложка». Однако, несмотря на большое количество накопленных в литературе сведений относительно деформирования КС при динамическом микро- и микроиндентировании, на сегодняшний день отсутствуют прямые доказательства о физике процесса на дислокационном уровне. Неизвестно, когда и как начинается отклик подложки на воздействие внешней нагрузки при деформировании индентором Берковича в интервале нагрузок, при которых относительная глубина отпечатка твердости колеблется в пределах $0,1 > \beta > 10,0$, какова эволюция процесса в зависимости от величины нагрузки, приложенной к КС. Выяснение этих вопросов и явилось задачей данного исследования.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

В качестве объекта исследования была выбрана композитная структура Cu/LiF типа «мягкое-на-мягком», компоненты которой имеют много общих свойств: принадлежность к кубической структуре, близкие значения микротвердости ($H_B \approx 0,8$ ГПа для Cu и $H_B \approx 1,1$ ГПа для LiF), достаточно высокие пластические свойства. Формирование дислокационных розеток вокруг отпечатков в подложке LiF при $T_{комн.}$ дает воз-

возможность провести анализ отклика подложки в зависимости от величины нагрузки на индентор при динамическом вдавливании в данную КС. Пленки Cu были нанесены на свежесколотую поверхность монокристаллов LiF методом магнетронного распыления с использованием прибора Magnetron Sputtering RF, в режиме $P = 200\text{W}$, $T = 50^\circ\text{C}$. Были получены КС с различной толщиной пленок Cu: $t_1 = 85$; $t_2 = 470$ и $t_3 = 1000$ нм. Шероховатость поверхности пленок (R) была оценена методами атомно-силовой микроскопии и составляла $R = 15\text{--}20$ нм. Фазовый состав и микроструктура полученных КС определялись на рентгеновском дифрактометре ДРОН-УМ1 (Fe K_α -излучение, Mn-фильтр, $\Theta/2\Theta$ -метод). Было показано, что пленки меди в КС Cu/LiF имели нанокристаллическую структуру с текстурой кристаллов Cu по (111). Основная часть кристаллитов меди имела ориентацию (111) со средним размером нанокристаллов $D_{[111]} \approx 50$ нм. Небольшая часть кристаллитов имела ориентацию (100) со средним размером нанокристаллов $D_{[100]} \approx 8$ нм.

Изучение механических свойств проводили методом динамического индентирования на приборе Nanotester-PMT-NI-02, оснащенный индентором Берковича. Микроструктура поверхности изучалась методами оптической микроскопии (ОМ) на приборах XJL-101, Amplival, интерферометре Линника МИИ-4 и на атомно-силовом микроскопе Nanostation II.

При испытаниях на нано- и микроиндентирование для каждого образца выполнялись следующие этапы:

- процесс «нагрузка-разгрузка» для 18 максимальных нагрузок, $P_{\max} = 2\div 900$ мН по следующей схеме: нагрузка – 20 с, выдержка при максимальной нагрузке (P_{\max}) – 5 с, разгрузка – 20 с. Для каждой нагрузки наносилось по 5 отпечатков. Результаты вычислялись как среднее значение 5 испытаний:

- затем для каждого образца были построены следующие зависимости: кривая нагрузка – глубина отпечатка, $P(h)$; модуль Юнга – нагрузка, $E(P)$; твердость – нагрузка, $H(P)$. На основании анализа кривых нано- и микроиндентирования и изучения морфологии деформированных зон вокруг отпечатков были оценены основные параметры упругости, пластичности и прочности;

- вычисления проводились по методу Оливера-Фарра [19]. Все вычисления выполнялись автоматизированно с помощью программного обеспечения прибора.

Динамические микро- и нанотвердость (H) вычислялись в соответствии с формулой:

$$H = \frac{P_{\max}}{A_{\max}}, \quad (1)$$

где P_{\max} – максимальная нагрузка на индентор Берковича; A_{\max} – площадь проекции отпечатка. Модуль Юнга (E) определялся в соответствии с формулами:

$$\frac{1}{E_r} = \frac{(1-\nu^2)}{E} + \frac{(1-\nu_i^2)}{E_i}, \quad (2)$$

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} \cdot S}{2\beta \cdot \sqrt{A_p(h_c)}}. \quad (3)$$

Здесь E_r – приведенный модуль упругости, который определяется из формулы (3); E и ν – соответственно модуль упругости и коэффициент Пуассона образца; E_i и ν_i – те же коэффициенты для индентора. Параметр $S = dP/dh$ и называется контактной жесткостью, которая определяется как тангенс угла наклона кривой $P(h)$ в начале участка разгрузки; β – поправочный коэффициент Кинга для индентора Берковича, равный 1,034.

Для выявления дислокационных структур вокруг отпечатков на подложках LiF использовался стандартный селективный травитель: слабо концентрированный водный раствор FeCl_3 (~ 15 мин). Предварительно с композитных структур, на которых были нанесены отпечатки, химическим путем удаляли слой Cu в конц. HNO_3 (~ 1 с).

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

Механические свойства и особенности деформирования КС Cu/LiF при индентировании

Для решения поставленной задачи были взяты КС трех видов, отличающиеся между собой толщиной пленки Cu: $t_1 = 85$; $t_2 = 470$ и $t_3 = 1000$ нм. Рассмотрим по отдельности специфические свойства каждой из полученных КС Cu/LiF и сравним их между собой и со свойствами компонент их составляющих. Для этого проведем исследование каждой из трех КС Cu/LiF как отдельного нового материала, а также изучим степень взаимного влияния пленки и подложки в широком интервале максимальных нагрузок (2÷900 мН) и эволюцию свойств КС с изменением толщины пленки.

1. КС Cu/LiF с толщиной пленки меди $t_1 = 85$ нм (КС-1)

Изучим основные механические свойства и специфику деформирования композитных структур по такой же схеме, как и для исходных компонент Cu и LiF, исследованных в работе [20]. Прежде всего отметим, что для данной толщины пленки даже самая минимальная нагрузка 2 мН (из 18 P_{\max}) создавала отпечаток, имеющий

предельную глубину $h_c \approx 160$ нм, которая в два раза превышала толщину пленки Cu, то есть $\beta = h/t = 2,0$. Учитывая, что в соответствии с работами [2, 7, 11, 14, 15] влияние подложки на разные КС начинает проявляться уже на глубинах $\beta = 0,1-0,5$, механические параметры, оцененные при индентировании КС-1, будут отражать только свойства композитной структуры как целостного материала (integral material) с преобладающей долей влияния подложки.

В соответствии со сказанным ход кривых $E_{КС-1}(P)$ и $H_{КС-1}(P)$ для КС-1 (рис. 1) по своему виду был близок аналогичным кривым для Cu и LiF: кривые проявляли слабую зависимость от нагрузки при ее уменьшении от 900 до 20 мН. При дальнейшем уменьшении P_{max} разброс данных для $E_{КС-1}$ возрастал. Увеличение разброса данных с уменьшением P_{max} в некоторой степени может быть обусловлено нанозеренной структурой поверхности пленки. При больших нагрузках контакт индентора с образцом охватывает сразу несколько зерен, и чем выше нагрузка, тем большее количество зерен принимает участие в деформации. С уменьшением нагрузки число зерен в контакте индентор-образец резко уменьшается, а первое касание индентора с образцом может произойти иногда по вершине зерна, а иногда по межзеренному углублению [21]. Это вызовет различие в сопротивлении материала внедрению индентора и, как следствие, возрастание разброса полученных результатов. При этом среднее значение $E_{КС-1}$ оказалось равным ~ 105 ГПа, это на 20 ГПа меньше, чем значения E_{LiF} и E_{Cu} . Значение же $H_{КС-1}$ при $P_{max} = 4$ мН равнялось $\sim 1,56$ ГПа, увеличившись в 1,42 раза по сравнению с 1,1 ГПа в интервале больших нагрузок, $P_{max} = 100 \div 900$ мН. Эти данные незначительно меньше результатов, полученных при тех же условиях на чистом LiF, 1,6 ГПа для 5 мН и (1,1-1,2) ГПа для больших нагрузок, и аналогично на поликристаллической меди.

Таким образом, КС-1 продемонстрировала несколько меньшие значения механических параметров в сравнении с поликристаллической Cu и подложкой LiF, то есть можно сказать, что система КС-1 является чуть более мягким материалом, чем компоненты, ее составляющие. Наряду с этим система КС-1 проявила более высокие релаксационные свойства на этапе разгрузки, чем одна из ее компонент (Cu): участки кривых разгрузки заметнее отклоняются от перпендикуляра при удалении индентора из образца КС-1 (рис. 2), чем на Cu (вкладыш на рис. 2г), но близки по виду с такими же на чистом LiF.

Примечательной особенностью кривых «нагрузка-относительная глубина отпечатка» $P(\beta)$ является появление большой “pop-in” ступеньки, когда индентор достигает величины $\beta = 0,47-0,6$ (рис. 3а). Размер ступеньки простирается до величины $\beta \approx 1,3-1,4$ и хорошо виден на графиках в интервале нагрузок $P_{max} = 2 \div 50$ мН. На графиках для $P_{max} > 50$ мН “pop-in” ступеньки менее заметны ввиду уменьшенного масштаба, однако фиксировались при регистрации числовых данных прибора.

Следует указать, что наклон кривой (угол φ) на рис. 3б после “pop-in” ступеньки несколько уменьшается ($\varphi_2 = 40^\circ$) по сравнению с ее начальным участком ($\varphi_1 = 50^\circ$), что может указывать на изменение механизма деформирования КС в сторону облегчения протекания пластической деформации. Принимая во внимание, что начало формирования “pop-in” ступеньки наблюдается тогда, когда вершина индентора достигает $\sim 50\%$ толщины пленки Cu (t_{Cu}) и длится почти до достижения $140\% t_{Cu}$, можно предположить, что данный “pop-in” эффект связан с деформированием переходной зоны между подложкой и пленкой. Наличие этой зоны подтверждается данными рентгенодифрактометрического анализа. На этом уровне кристаллическая структура сформирована еще недостаточно четко, следствием чего являются резкое уменьшение сопротивления пластической деформации и достижение отпечатком глубин, в два раза превышающих толщину пленки Cu.

После прохождения “pop-in” ступеньки глубина проникновения индентора в КС равномерно возрастает, сохраняя постоянным угол наклона кривых. Поскольку на этой стадии в процесс деформации вовлечена уже и подложка, то можно сказать, что механизм деформирования КС уже будет представлять собой сумму трех специфических механизмов деформации, характерных для: 1 – нанокристаллической пленки Cu; 2 – интерфейсной зоны «слой-подложка» (interface region “film-substrate”) и 3 – монокристаллической подложки LiF. С ростом P_{max} на кривых $P(\beta)$ появляется небольшая “pop-in” ступенька при $P = 5$ мН, $h = 0,35$ мкм и $\beta = 4,2$. Как следует из рис. 3в, после этой ступеньки угол наклона кривой меняется следующим образом: $\varphi_1 = 40^\circ$, $\varphi_2 = 32^\circ$ и затем снова возрастает до $\varphi_3 = 43^\circ$, указывая на увеличение сопротивления КС. По всей вероятности, на этой стадии дислокационная структура в окрестности отпечатка заметно усложняется, создавая дополнительное сопротивление проникновению индентора. Дальнейшее возрастание приложенной нагрузки не меняет качественно вид деформационных кривых (рис. 3г) вплоть до $P_{max} = 900$ мН.

Подтверждением высказанной гипотезы могут служить два экспериментальных факта. Во-первых, наличие большого сходства вида

Подтверждением высказанной гипотезы могут служить два экспериментальных факта. Во-первых, наличие большого сходства вида

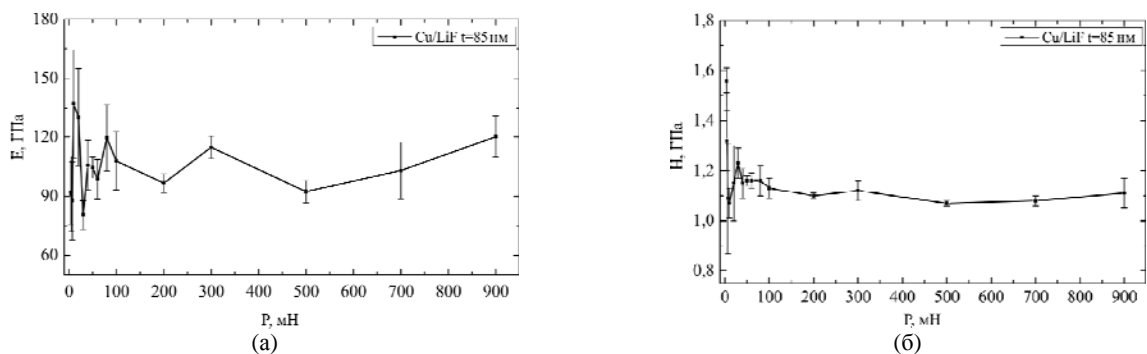


Рис. 1. КС Cu/LiF (KC-1). Зависимости «модуль Юнга-нагрузка» $E(P)$ (а) и «твердость-нагрузка» $H(P)$ (б).

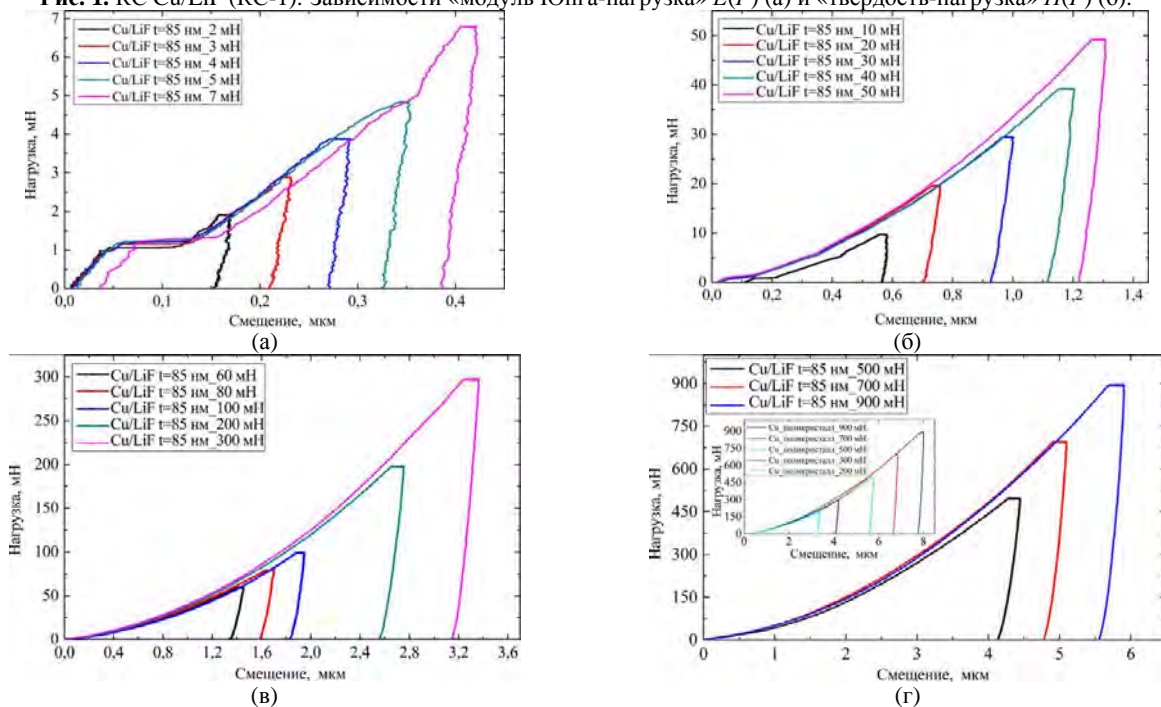


Рис. 2. КС Cu/LiF (KC-1). Кривые «нагрузка-разгрузка» $P(h)$, полученные при разных максимальных нагрузках. $P_{\max} = 2 \div 900$ мН. На вкладыше рис. 2г представлены кривые $P(h)$ для поликристаллической меди.

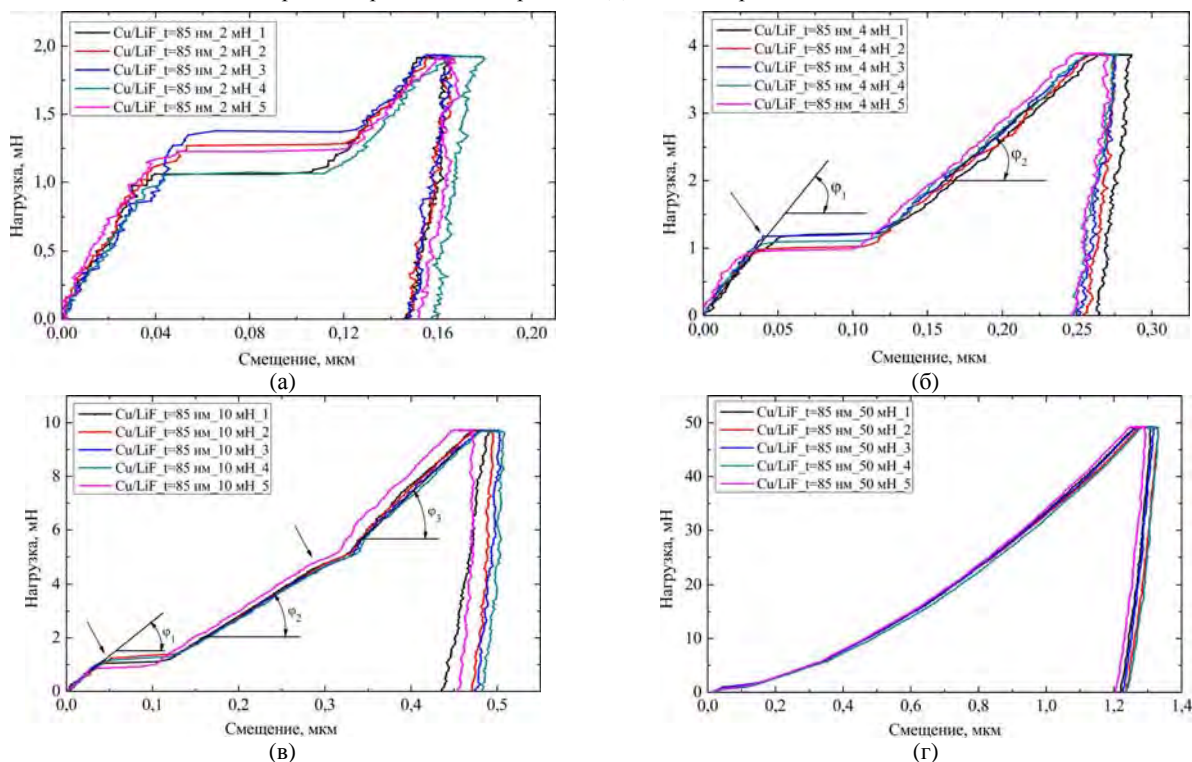


Рис. 3. КС Cu/LiF (KC-1). Кривые «нагрузка-разгрузка» $P(h)$, полученные при разных максимальных нагрузках. P_{\max} , мН: (а) 2; (б) 4; (в) 10; (г) 50. Стрелками указаны «pop-in» эффекты на начальных и последующих стадиях нагружения.

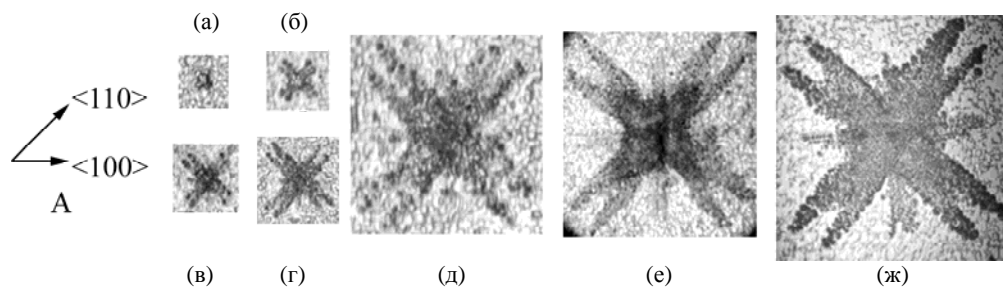


Рис. 4. КС Cu/LiF, (КС-1). Дислокационные розетки на подложке LiF после удаления пленки меди. Нагрузка на индентор, P , мН: (а) 2; (б) 7; (в) 30; (г) 70; (д) 200; (е) 700; (ж) 900. Увеличение – горизонтальная сторона фотокадра, мкм: (а) – 30; (б) – 40; (в) – 50; (г) – 65; (д) – 100; (е) – 180; (ж) – 220. А – лучи вдоль $\langle 100 \rangle$ соответствуют выходам плоскостей скольжения дислокаций $\{110\}_{45}$, а лучи вдоль $\langle 110 \rangle$ являются выходами плоскостей скольжения $\{110\}_{90}$ [22]. Данная ориентация сохраняется и для всех последующих фотоснимков.

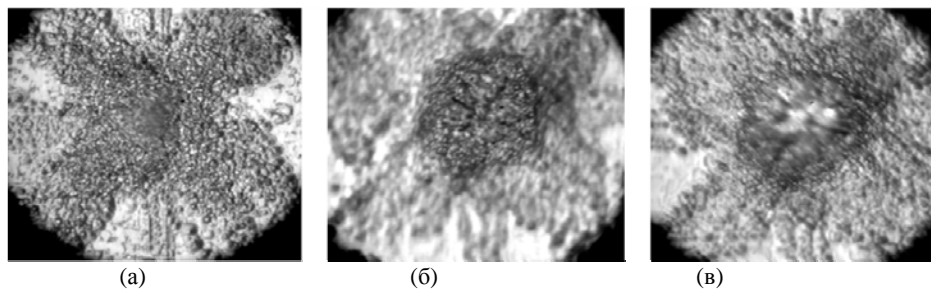


Рис. 5. КС Cu/LiF, (КС-1). Центральная часть дислокационных розеток на подложке LiF после удаления пленки меди: (а) 500 мН; (б) 900 мН; наведение резкости на центр дислокационной розетки; (в) тот же отпечаток 900 мН, наведение резкости на зону дислокационной розетки вокруг центра. Увеличение – горизонтальная сторона фотокадра, мкм: (а), (б), (в) – 150.

кривых $P(\beta)$ для КС Cu/LiF и кристалла-подложки LiF [20], что указывает на действие одинаковых механизмов деформации в рассмотренном интервале нагрузок. Во-вторых, эволюция дислокационных розеток в окрестности отпечатков при возрастании P_{\max} в интервале (2÷900) мН, выявленных на поверхности подложки LiF после удаления слоя Cu (рис. 4), и их аналогия при сравнении с дислокационными розетками на поверхности чистого кристалла LiF [20]. Как показал эксперимент, зародыш дислокационной розетки появился на подложке LiF при $P_{\max} = 2$ мН и $\beta \approx 0,5$ (рис. 4а). Это может означать, что при появлении первой “por-in” ступеньки протяженностью ~ 70 нм на кривых деформирования до начала “por-in” эффекта ($h_i = 45\text{--}50$ нм или $\beta_i = 0,5\text{--}0,6$) вся пластическая деформация сосредоточивается в пленке меди. При этой нагрузке в подложке могли возникнуть лишь упругие напряжения, которые после удаления индентора могли релаксировать полностью или частично. Конец “por-in” ступеньки имеет место при $h_i \approx 120$ нм или $\beta_i \approx 1,41$. Следовательно, углубление индентора превысило почти в полтора раза толщину пленки, что привело к возникновению остаточной пластической деформации в объеме подложки после удаления индентора (рис. 4а). По мере увеличения максимальной нагрузки дислокационные розетки увеличиваются в размере и усложняются по своей структуре: лучи, ориентированные вдоль $\langle 110 \rangle$

(для краткости назовем их «краевыми» лучами), раздваиваются, а лучи вдоль $\langle 100 \rangle$ («винтовые» лучи) концентрируются в центральной части розетки, формируя зону, близкую к форме квадрата (рис. 4в–е; 5а).

При самых больших нагрузках $P_{\max} = 300\text{--}900$ мН происходит дальнейшее усложнение дислокационной структуры, краевые лучи становятся многорядными, приобретая клешнеобразную форму с резко возросшей плотностью дислокаций в центральной части; в самом центре структуры просматривается след отпечатка треугольной формы (рис. 5а). При нагрузке 900 мН центральная часть дислокационной розетки теряет свою кристаллографическую ориентацию, образуя зону округлой формы с мелко раздробленной структурой, где протекают самые сложные дислокационные реакции, приводящие к трансляции материала, ротационным процессам, нанофрагментации структуры вплоть до трещинообразования (рис. 5б,в) [22, 23].

Таким образом, исследования показали, что в широком интервале приложенных нагрузок при наномикроиндентировании КС-1 процесс деформирования проходит три основные стадии: 1 – до $P_i = 1,0$ мН и $\beta_i \approx 0,5$ пластическая деформация в основном сосредоточена в объеме пленки, в подложке могут возникнуть лишь небольшие упругие деформации; 2 – в интервале нагрузок $P_i = (1,0\text{--}1,25)$ мН и $\beta_i \approx 1,0$ деформация происходит в переходной зоне слой-подложка;

3 – начиная с нагрузок $P_i \approx 1,3$ мН и $\beta_i > 1,0$, пластическая деформация простирается в объем подложки, закономерно усложняясь по мере увеличения нагрузки. Эволюция развития дислокационной структуры в подложке в большой степени повторяет эволюцию развития дислокационных розеток на «чистом» LiF, демонстрируя лишь некоторое отставание в степени усложнения структуры и менее выраженный след от отпечатка [20].

2. КС Cu/LiF с толщиной пленки меди $t_2 = 470$ нм (КС-2)

Следующим этапом исследования было изучение механических свойств и специфики деформирования образца КС-2, толщина пленки меди в котором превышала в 5,53 раза толщину пленки предыдущего образца. Учитывая этот факт, ожидалось выявить большую степень вклада свойств пленки в комплексные свойства данной системы как единого материала. И действительно, различие в свойствах этих двух структур проявилось уже при оценке основных механических параметров, и именно модуля Юнга и твердости. Так, усредненная величина $E_{КС-2}$ составила 90 ГПа, уменьшившись примерно на 14% по сравнению с $E_{КС-1}$ и на 44% по сравнению с E_{LiF} . Твердость же, сохранив значение $H_{КС-2} \approx 1,1$ ГПа в области высоких нагрузок, при переходе к малым нагрузкам до $P_{max} = 4$ мН резко возросла до значений $H_{КС-2} = 1,78$ ГПа, то есть увеличилась в 1,62 раза, проявив существенный размерный эффект (РЭ) (рис. 6).

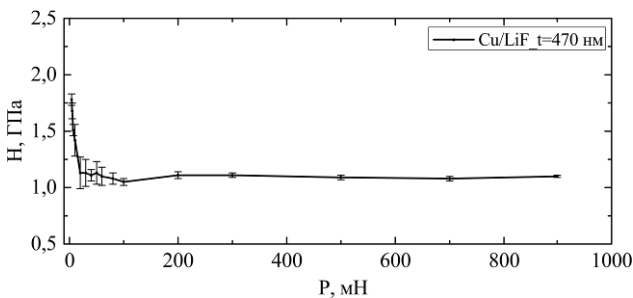


Рис. 6. КС Cu/LiF, КС-2. Зависимость «твердость-нагрузка» $H(P)$.

Как следует из рис. 7, отпечатки при различных нагрузках имеют пластичный вид, лишь при нагрузке 900 мН от углов отпечатков простираются трещины. Возникновение этих трещин вызвано формированием навалов вдоль сторон отпечатков. Поскольку вытесненный материал поднимается значительно выше основного уровня поверхности (рис. 7ж,з), в углах отпечатков накапливаются большие растягивающие напряжения, которые приводят к разрыву пленки. Не исключается и частичное отслоение пленки от подложки в деформированной зоне вокруг отпе-

чатка. Отличительной особенностью деформирования КС-2 было отсутствие «pop-in» эффекта на кривых $P(\beta)$ для самых малых нагрузок 2 и 3 мН, вместо которых на кривых возникали едва заметные перегибы на этапе нагружения (рис. 8а). Яркий «pop-in» эффект, подобный тому, какой был зарегистрирован для КС-1, в данной структуре возник лишь для $P_{max} = 4$ мН, когда глубина отпечатка находилась в пределах $h_i = 100-130$ нм ($\beta_i = 0,21-0,27$) для разных отпечатков при максимальной их глубине $h_{max} \sim 240$ нм ($\beta_{max} \sim 0,5$). Это соответствует глубине отпечатков, достигших уровня переходной зоны.

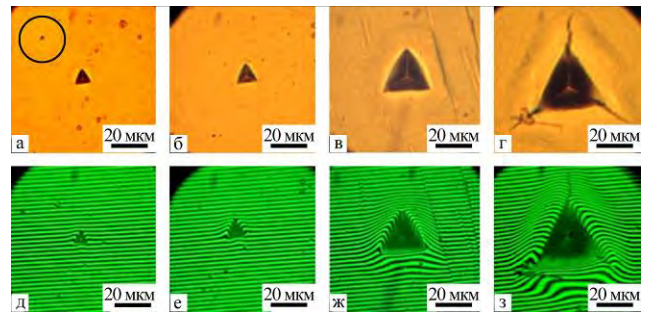


Рис. 7. Оптическая микроскопия. Вид отпечатков Берковича на поверхности КС Cu/LiF, КС-2, полученных при разных нагрузках в режиме отражения (а-г) и в режиме интерференции (д-з). P , мН: (а), (д) – 20; (б), (е) – 80; (в), (ж) – 300; (г), (з) – 900. На вкладыше рис. 7а показан отпечаток для 5 мН.

Начиная с $P_{max} = 7$ мН, наряду с первым «pop-in» эффектом, на кривых появился и второй эффект в форме перегиба, после которого угол ϕ возрос, что указывает на увеличение сопротивления КС-2 проникновению индентора. Параметры данного перегиба были очень близкими подобному перегибу на кривых КС-1, а именно $P_i = 5-6$ мН и $h_i \approx 0,35$ мкм. Данные «pop-in» эффекты наблюдались далее на всех кривых до $P_{max} = 100$ мН. Обе «pop-in» ступеньки закономерно присутствовали при деформировании образцов и более высокими нагрузками, но эффект не виден на кривых ввиду сжатого масштаба. Наличие аналогии между спецификой деформирования систем «слой-подложка» КС-1 и КС-2 указывает на сходство механизмов пластической деформации, участвующих в процессе индентирования в широком интервале нагрузок. Различие заключалось в том, что первый «pop-in» эффект в КС-1 появился при $P_{max} = 2$ мН, когда вершина индентора проникла в объем образца до 40 нм, то есть примерно до половины толщины пленки Cu, $\beta_i \approx 0,47$. В образце КС-2 первый «pop-in» эффект возник при $P_{max} = 4$ мН, когда вершина индентора достигла глубины $h_i \sim 120$ нм, что соответствует значению $\beta_i \approx 0,26$ и составляет примерно четвертую часть толщины пленки (рис. 9).

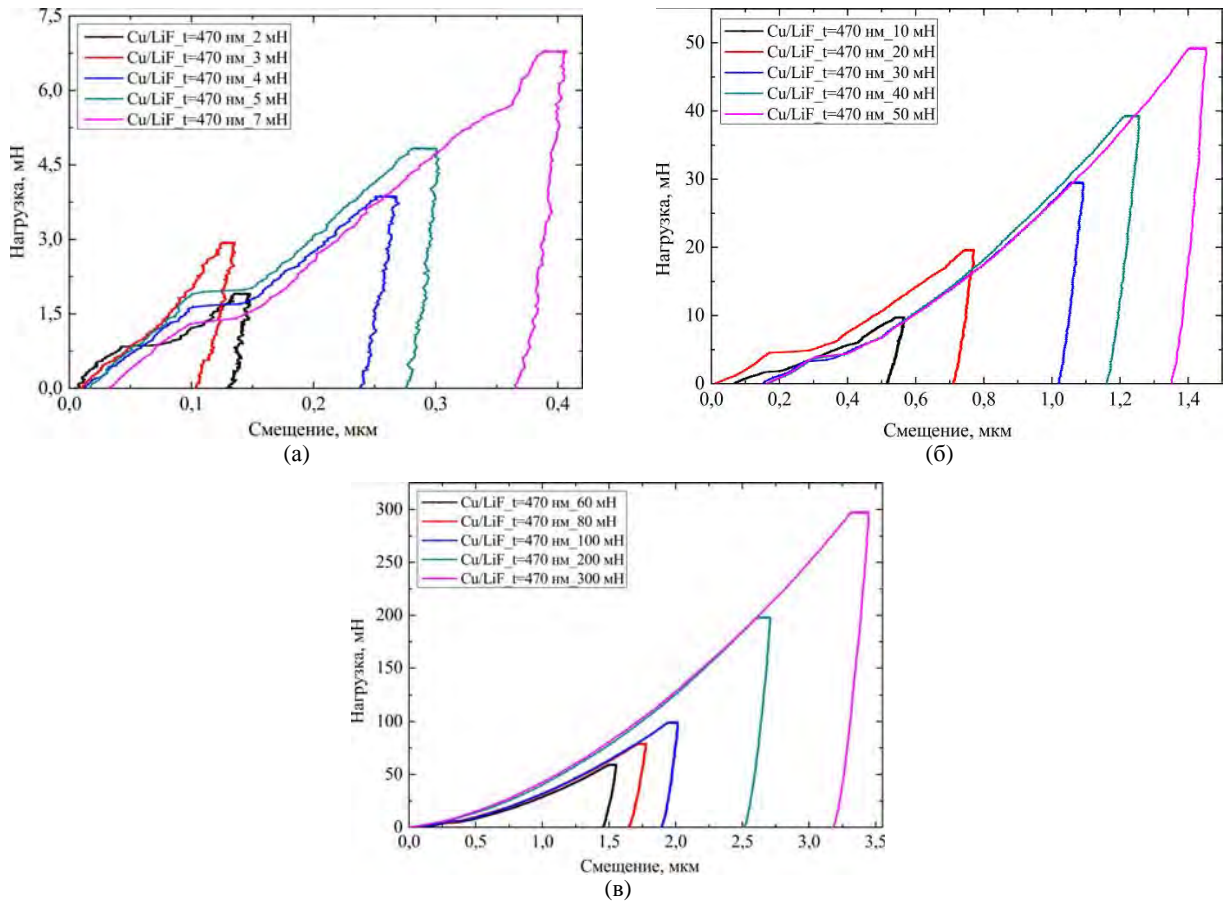


Рис. 8. KC-2. Кривые «нагружение-разгрузка» $P(h)$, полученные при разных максимальных нагрузках. $P_{\max} = 2 \div 300 \text{ мН}$.

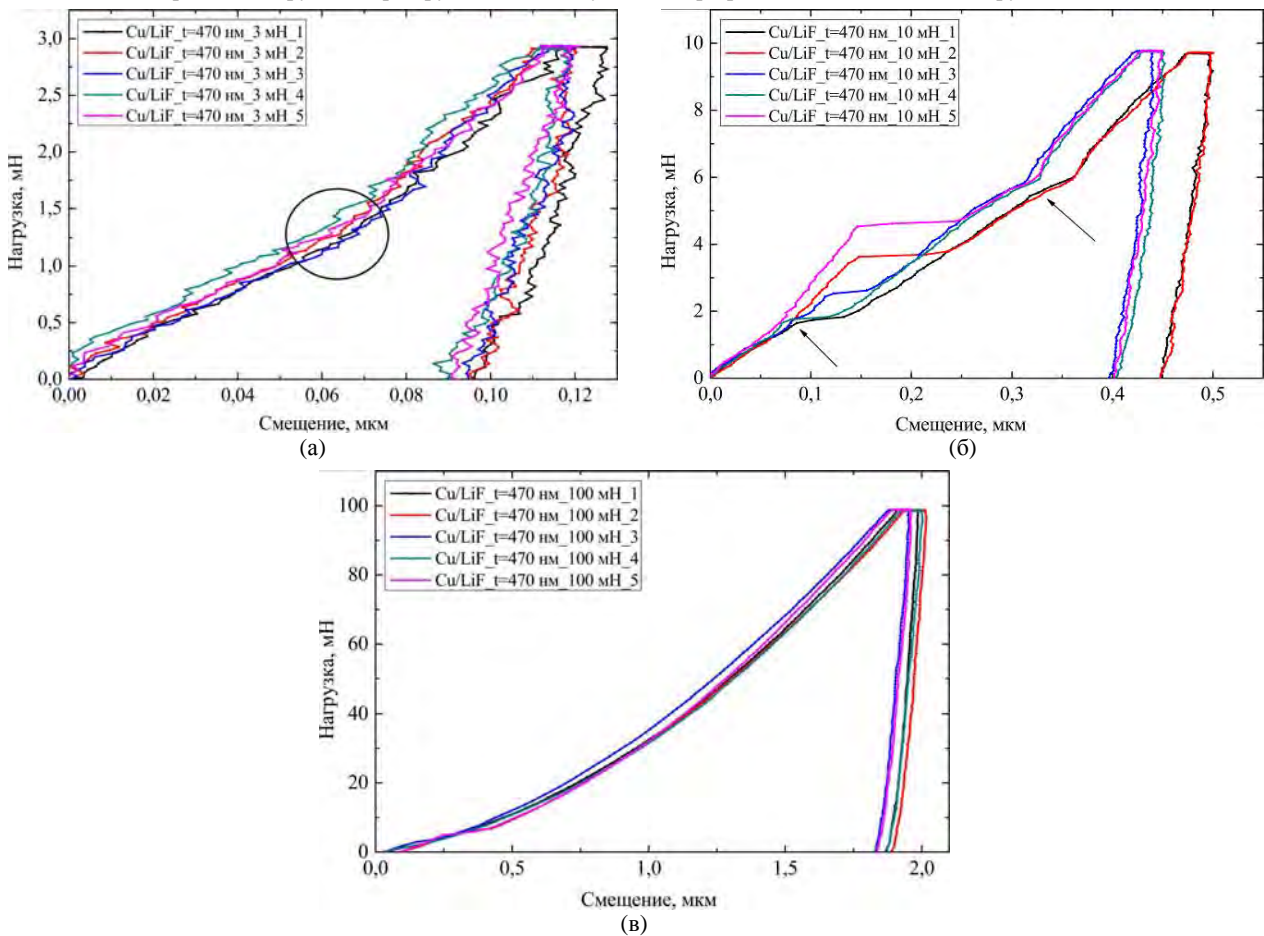


Рис. 9. KC-2. Кривые «нагружение-разгрузка» $P(h)$, полученные при разных максимальных нагрузках. P_{\max} , мН: (а) 3; (б) 10; (в) 100. Окружность на рис. 9а обозначает перегиб, а стрелки указывают «pop-in» эффекты на начальных и последующих стадиях нагружения.

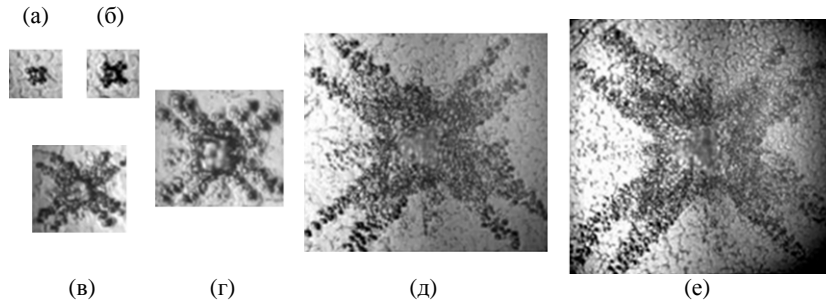


Рис. 10. КС Cu/LiF, (КС-2). Дислокационные розетки на подложке LiF после удаления пленки меди. Нагрузка на индентор, P , мН: (а) 3; (б) 4; (в) 10; (г) 30; (д) 100; (е) 500. Увеличение – горизонтальная сторона фотокадра, мкм: (а) – 18; (б) – 20; (в) – 25; (г) – 40; (д) – 100; (е) – 200.

Данный вывод подтвердился и при анализе дислокационных структур, появившихся в результате селективного химического травления на поверхности подложки LiF после удаления слоя Cu (рис. 10). Видно, что зародышевая дислокационная розетка соответствует нагрузке $P_{\max} = 3$ мН, $h_{\max} \sim 120$ нм и $\beta_{\max} \approx 0,26$, что согласуется с тем, что первый отклик подложки в виде упругого сопротивления проявился при $h_i \sim 70$ нм, $\beta_i \approx 0,15$, когда на кривой $P(h)$ возник перегиб (см. перегиб на рис. 9а) и вершина индентора проникла на глубину, примерно равную $1/7t$ пленки. Далее структура дислокационных розеток последовательно усложняется с ростом P_{\max} , подтверждая эволюцию дислокационных розеток, выявленную на КС-1 и подложке LiF.

3. КС Cu/LiF с толщиной пленки меди $t_3 = 1000$ нм (КС-3)

Третья КС типа «слой-подложка» (КС-3) отличалась от двух предыдущих наибольшей толщиной пленки меди $t_3 = 1000$ нм, что в 2,13 раза больше, чем у КС-2, и в 11,76 раза больше, чем у КС-1. Этот факт может привести к определенному изменению механических свойств и ответной реакции данных структур на воздействие внешней локальной нагрузки. Как показал эксперимент, усредненное значение модуля Юнга, $E_{КС-3}$ сохранило свое значение и так же, как у КС-2, составило ~ 90 ГПа. Изменение твердости с нагрузкой $H_{КС-3}(P)$ качественно было похоже на ход аналогичных кривых для КС-2, КС-1 и LiF (рис. 11). Большое сходство наблюдалось и в микроструктуре отпечатков: с ростом нагрузки отпечатки приобретали выпуклую форму, а в режиме интерференции выделялись навалы (рис. 12).

В интервале нагрузок $P_{\max} = 50\text{--}900$ мН значения твердости практически постоянны, слегка возрастая к большим нагрузкам, а при уменьшении нагрузки ниже 50 мН твердость резко начинает возрастать, достигнув значения $\sim 2,37$ ГПа. Как видим, главным общим свойством трех изучаемых КС является появление заметного РЭ при

уменьшении нагрузки $P_{\max} < 50$ мН, что коррелирует с результатами работ [24–26]. Возникает вопрос, какова причина появления такого стабильного закономерного эффекта.

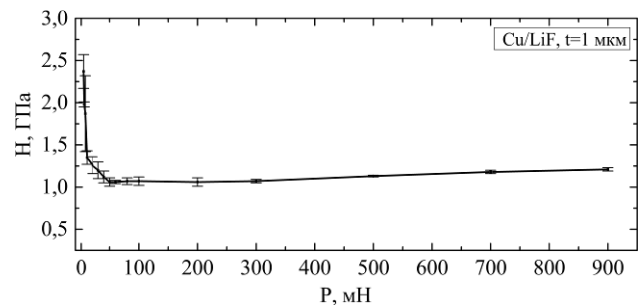


Рис. 11. КС Cu/LiF, КС-3. Зависимость «твердость-нагрузка», $H(P)$.

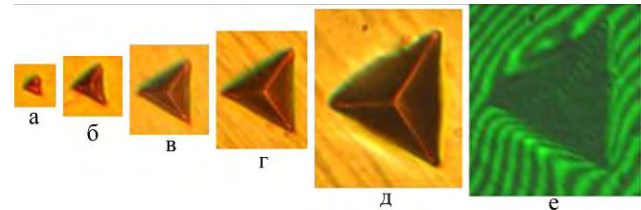


Рис. 12. Оптическая микроскопия. Вид отпечатков Берковича на поверхности КС Cu/LiF, КС-3, полученных при разных нагрузках в режимах отражения (а–д) и интерференции (е). P , мН: (а) – 20; (б) – 80; (в) – 300; (г) – 500, (д), (е) – 900.

Из литературы известно, что РЭ может быть вызван различными факторами [21, 27, 28]. Главными из них, на наш взгляд, являются нарушение правильности связей атомов в решетке в слоях, близлежащих к поверхности, отсутствие сил межатомной связи со стороны свободной поверхности, адсорбция атомов из окружающей среды на поверхности испытуемых образцов, нанонеоднородность (шероховатость) поверхности, приборные эффекты и др. Одни факторы приводят к увеличению твердости, другие, напротив, понижают ее. В зависимости от вклада того или иного фактора значения твердости могут либо возрастать, либо понижаться. В работах [21, 27–30] показано, что данные факторы начинают влиять на значения твердости, когда глубина отпечатков $h_c < 1$ мкм и их влияние возрастает по мере дальнейшего уменьшения глубины отпечатков и соответственно уменьше-

ния величины P_{\max} . В случае изучаемых в данной работе композитных структур критическая нагрузка ~ 50 мН, ниже которой начинает проявляться РЭ, как раз формирует отпечатки глубиной чуть больше одного микрона. Принимая во внимание, что шероховатость поверхности испытываемых материалов была достаточно высокой (~ 15 нм), нельзя снимать со счета возрастание разброса данных и некоторое увеличение значений твердости из-за шероховатости поверхности. Однако феномен РЭ в определенной степени может быть обусловлен и другими специфическими свойствами субмикронных приповерхностных слоев, такими как нарушение правильности связей атомов в решетке в слоях, близлежащих к поверхности, поскольку слой меди, как показал дифрактометрический анализ, имеет нанозернистую кристаллическую структуру. Также не исключено воздействие такого фактора, как отсутствие сил межатомной связи со стороны свободной поверхности, так как размерный эффект был отмечен и при индентировании свежесколотой поверхности монокристаллического LiF, кристалла-подложки для КС Cu/LiF, шероховатость которой порядка одного-двух нанометров. Отметим, что аналогичный размерный эффект был выявлен на монокристаллах LiF авторами работы [24]. Кроме того, следует учитывать и специфику деформирования структур типа «слой-подложка», ответная реакция которых на воздействие внешней локальной нагрузки подчиняется своим особым правилам. Таким образом, в соответствии с вышесказанным можно предположить, что РЭ, наблюдаемый при индентировании композитных структур Cu/LiF, имеет многофакторную основу.

Кривые деформирования «нагрузка-перемещение» $P(h)$ в большой степени повторяют эволюцию, которая была выявлена для КС-2. В качестве примера на рис. 13 показаны зависимости $P(h)$ в интервале нагрузок $P_{\max} = 2-500$ мН. Можно видеть присутствие одного или двух «pop-in» эффектов на кривых для $P_{\max} = 2-20$ мН. Для более высоких нагрузок «pop-in» ступеньки не различаются ввиду малого масштаба. Более четко «pop-in» ступеньки просматриваются на рис. 14.

Так же, как и в КС-2, было отмечено отсутствие ярких «pop-in» эффектов на начальной стадии кривых $P(\beta)$ для самых малых нагрузок 2–4 мН; вместо них наблюдаются перегибы на этапе нагружения (рис. 13а и 14а). «Pop-in» эффекты, подобные тем, какие были зарегистрированы для КС-1 при $P_{\max} = 2$ мН, а в КС-2 при $P_{\max} = 3$ мН, в данной структуре возникли лишь при $P_{\max} = 5$ мН, когда глубина отпечатка находилась в пределах $h_i = 150-170$ нм ($\beta = 0,15-0,17$)

для разных отпечатков при максимальной их глубине ~ 250 нм ($\beta_{\max} \approx 0,25$). В табл. 1 показаны характерные значения нагрузок (P_i), глубины отпечатков (h_i) и относительной глубины отпечатков (β_i) для нагрузок $P_{\max} = 3$ и 10 мН, при которых появлялись перегибы и «pop-in» эффекты на исследуемых образцах.

Из таблицы прослеживается влияние толщины пленки на возникновение «pop-in» эффекта – с увеличением толщины пленки меди эффект смещается в сторону более высоких P_{\max} и уменьшается по своей протяженности. Так, если на КС-1 при $P_{\max} = 3$ мН протяженность «pop-in» ступеньки $h_i = 80$ мкм, то на КС-2 и КС-3 «pop-in» ступеньки отсутствуют, вместо них формируется только перегиб; на КС-2 «pop-in» ступеньки появляются при $P_{\max} = 4$ мН, а на КС-3 – только при 5 мН. Для этих двух систем при $P_{\max} = 10$ мН протяженность h_i равна 45 и 10 мкм соответственно. Этот вывод подтверждается и эволюцией дислокационных структур на поверхности подложки после удаления слоя Cu (рис. 15).

На поверхности подложки LiF структуры КС-3 дислокационные розетки от отпечатков 2, 3 и 4 мН не были зарегистрированы. Первые зародыши дислокационных розеток были выявлены от отпечатков 5 мН (рис. 15а). Следовательно, «pop-in» эффект на КС-3, как и на КС-1 и КС-2, напрямую связан с началом пластической деформации в подложке. На рис. 15 также можно видеть закономерное усложнение структуры дислокационных розеток с ростом нагрузки, а именно резкое увеличение плотности дислокаций в центральной части розетки (рис. 15г,д). Увеличение плотности дислокаций в свою очередь вызывает увеличение сопротивления проникновению индентора в композитную структуру как единого материала, что выражается в эффекте упрочнения на кривых деформации $P(h)$.

Кроме того, обращает на себя внимание качественное различие вида дислокационных розеток, формирующихся в подложках LiF у КС-1, КС-2, КС-3, а также в «чистом» LiF. Так, если на «чистом» LiF длина краевых лучей дислокационной розетки примерно в 3–3,5 раза превышает размер плотной центральной зоны (рис. 15е), то на LiF-подложке КС-3 длина краевых лучей соизмерима с размером центральной плотной дислокационной зоны (рис. 15г,д). Также, сравнивая между собой дислокационные розетки у систем КС-1, КС-2, КС-3, отмечаем, что увеличение толщины пленки Cu приводит к закономерному изменению длины и ширины дислокационных лучей: с увеличением t_{Cu} дислокационные лучи становятся шире и короче. По нашему

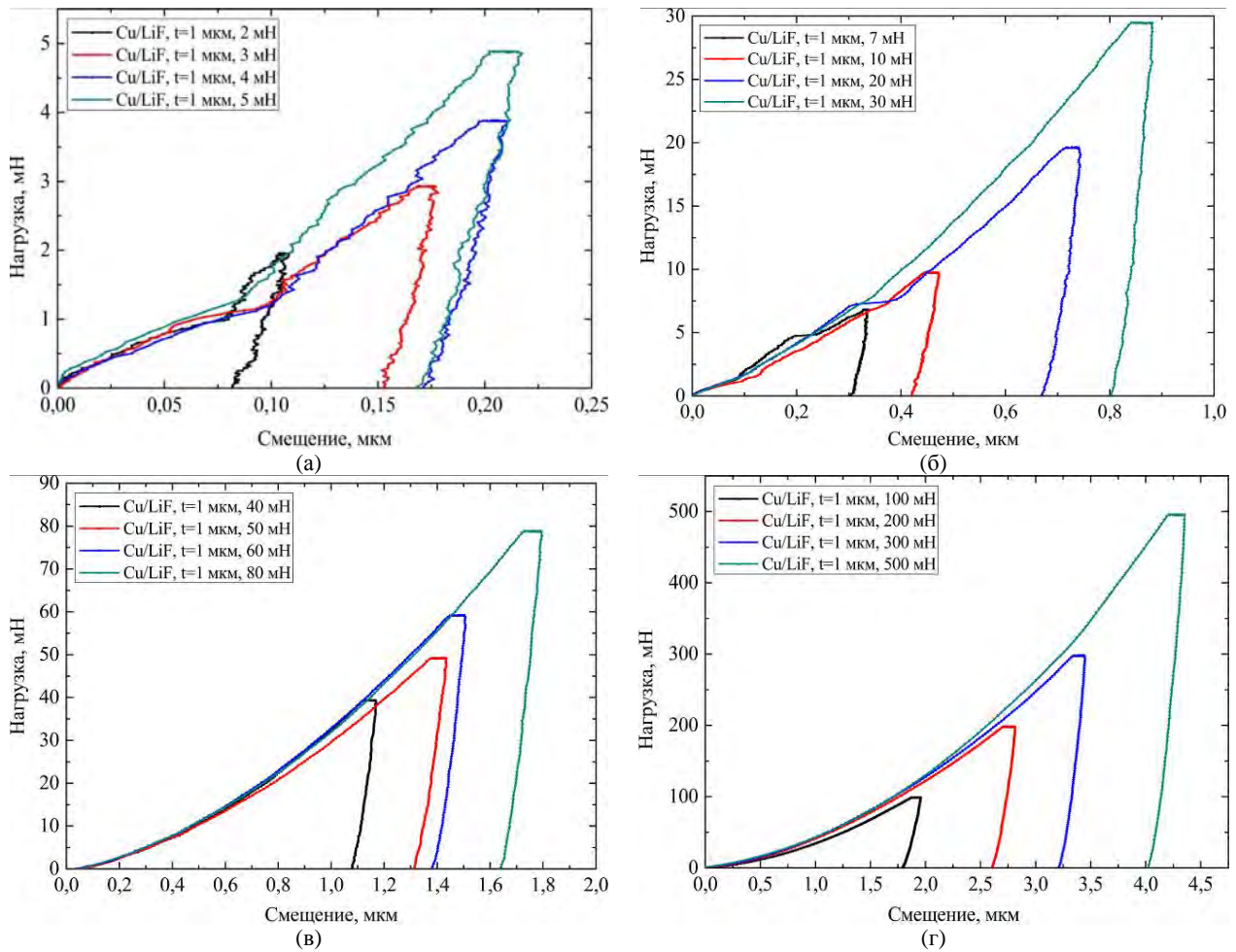


Рис. 13. КС-3. Кривые «нагружение-разгрузка» $P(h)$, полученные при разных максимальных нагрузках. $P_{\max} = 2 \div 500$ мН.

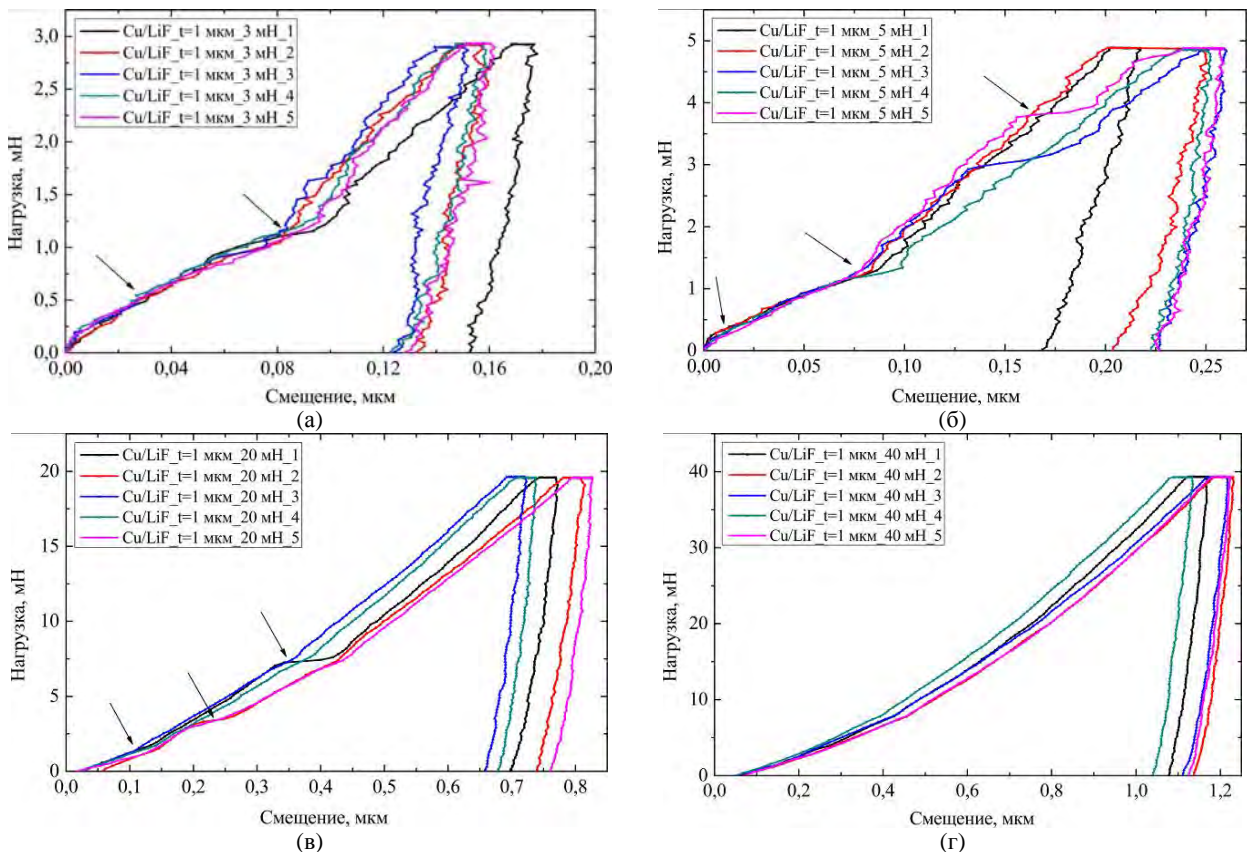


Рис. 14. КС-3. Кривые «нагружение-разгрузка» $P(h)$, полученные при разных максимальных нагрузках. P_{\max} , мН: (а) 3; (б) 5; (в) 20; (г) 40. Стрелками указаны перегибы и «pop-in» эффекты на начальных и последующих стадиях нагружения.

Таблица 1. Характерные значения нагрузок (P_i), глубины отпечатков (h_i) и относительной глубины отпечатков (β_i) при нагрузках $P_{\max} = 3$ и 10 мН для систем КС-1, КС-2 и КС-3

| Образец | $P_{\max} = 3$ мН | | | $P_{\max} = 10$ мН | | | | | |
|---------|--------------------|---------------|------------------|--------------------|---------------|------------------|---------------------|----------------|------------------|
| | I “pop-in”/перегиб | | | I “pop-in”/перегиб | | | II “pop-in”/перегиб | | |
| | P_i , мН | h_i , мкм | $\beta_i = h/t$ | P_i , мН | h_i , нм | $\beta_i = h/t$ | P_i , мН | h_i , нм | $\beta_i = h/t$ |
| КС-1 | 1,25 | 40–120 | 0,47–1,41 | 1,25 | 45–125 | 0,53–1,41 | 5,0 | 330 | 3,88 |
| КС-2 | 1,25 | 60 | 0,13 | 1,75 | 80–125 | 0,17–0,27 | 6,0 | 330 | 0,7 |
| КС-3 | 1,25 | 80 | 0,08 | 1,25 | 90–100 | 0,09–0,10 | 6,0 | 250–300 | 0,25–0,30 |

Примечание. Жирным шрифтом обозначены “pop-in” эффекты, курсивом – перегибы.

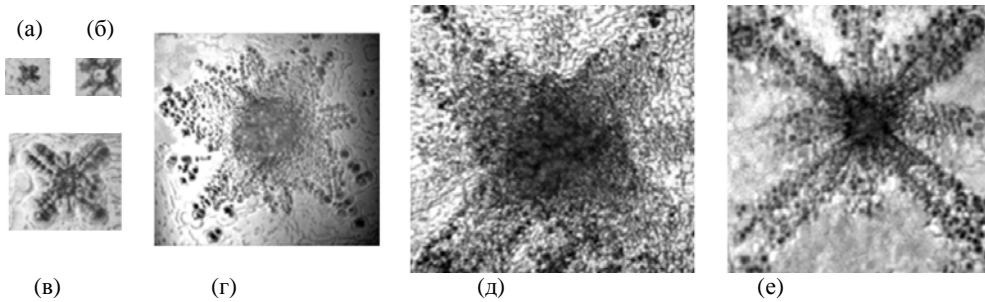


Рис. 15. КС Cu/LiF, (КС-3). Дислокационные розетки на подложке LiF после удаления пленки меди. Нагрузка на индентор P , мН: (а) 5; (б) 10; (в) 50; (г) 500; (д) 900; (е), для сравнения показана дислокационная розетка вокруг отпечатка, нанесенного на поверхность исходного монокристалла LiF при нагрузке $P = 300$ мН. Увеличение – горизонтальная сторона фотокадра, мкм: (а) – 18; (б) – 20; (в) – 45; (г) – 120; (д) – 160; (е) – 50.

мнению, этот факт обусловлен несколькими причинами. Как видно из рис. 16, отпечатки, полученные при малых нагрузках, у которых глубина существенно меньше толщины пленки ($\beta < 0,5$), характеризуют механические свойства самих пленок (стадия 1). При увеличении нагрузки, создающей отпечатки глубиной порядка толщины пленки ($h \sim t$), в процесс деформирования постепенно вовлекаются и слои материала-подложки, поскольку в месте контакта индентора с композитной структурой пленка прогибается и опускается ниже общего уровня пленки (стадия 2). В этом случае твердость представляет собой уже комплексную характеристику, суммарную твердость пленки и подложки. Чем глубже проникает индентор в деформируемую структуру с ростом нагрузки, тем большая доля комплексной твердости приходится на твердость подложки. Как показали наши исследования, при самой большой нагрузке $P_{\max} = 900$ мН максимальная глубина проникновения индентора в КС-1, КС-2 и КС-3 превышала толщину пленки меди в 65, 12 и 5,5 раза соответственно, а твердость композитных структур сравнивалась с твердостью подложки (стадия 3). Это указывает на то, что вклад твердости пленки в комплексную твердость КС становится настолько незначительным, что его можно уже не учитывать. На этой стадии деформирования твердость КС определяется почти полностью величиной твердости подложки.

Однако, несмотря на это, участием пленки в процессе деформирования композитной структу-

ры никак нельзя пренебрегать. Дело в том, что пленка Cu, будучи достаточно пластичным материалом, под действием индентора деформируется, уплотняется и изгибается, обволакивая индентор и сглаживая остроту угла у его вершины. Индентор внедряется в подложку через прослойку пленки, фактически имея более «затупленную» вершину и вследствие этого действуя более мягко. Причем чем толще пленка, тем эффект «затупления» вершины индентора становится более значительным.

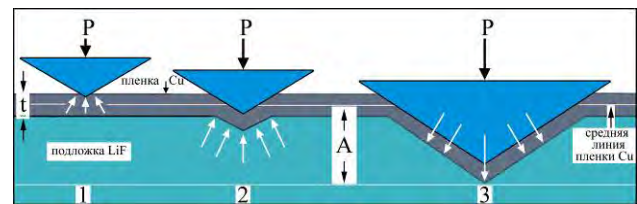


Рис. 16. Схематическое изображение развития трех основных стадий (1, 2, 3) процесса деформирования композитных структур Cu/LiF при возрастании нагрузки. A – особая интерфейсная зона, свойства которой определяются суммарными свойствами слоя и подложки; P – нагрузка, приложенная к индентору; t – толщина пленки Cu.

Действие данного эффекта выражается в изменении формы дислокационных розеток, на что указывалось выше и что наглядно можно проследить на рис. 15: широкие и короткие дислокационные лучи у розеток на подложке LiF, в отличие от узких и длинных лучей на «чистом» LiF. То есть, как мы видим из рис. 15г,д, для нагрузок $P_{\max} = 500$ –900 мН механизм деформирования кристалла-подложки существенно отличается от механизма деформирования «чистого»

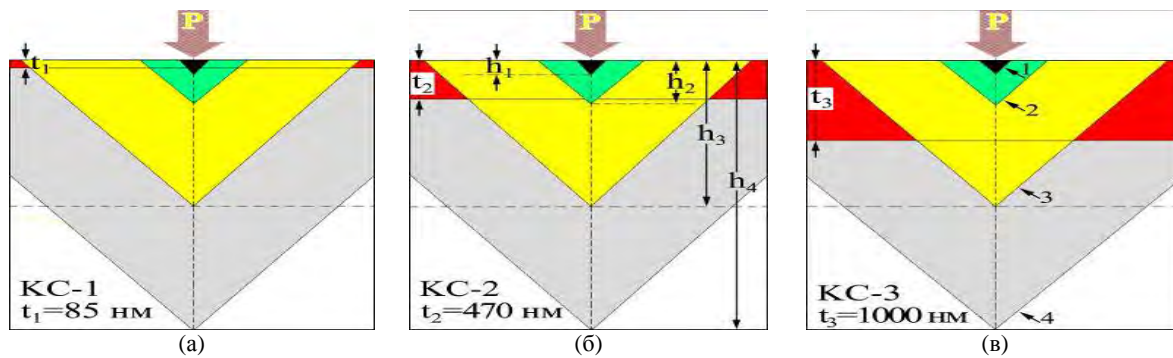


Рис. 17. Схематическое изображение формирования отпечатков в композитных структурах типа «слой-подложка» с различной толщиной слоя: (а) Cu/LiF, $t_{Cu} = 85$ нм; (б) Cu/LiF, $t_{Cu} = 470$ нм; (в) Cu/LiF, $t_{Cu} = 1000$ нм. Соотношение толщины слоя (t_1, t_2, t_3) и глубины проникновения индентора (h_1, h_2, h_3, h_4) в композитные структуры при четырех P_{max} : 1) 2; 2) 10; 3) 100 и 4) 300 мН иллюстрирует ответную реакцию КС на воздействие внешней нагрузки.

Таблица 2. Индекс пластичности H/E для серии изученных композитных структур КС-1, КС-2, КС-3 и исходных материалов для их получения: поликристалл Cu и монокристалл LiF

| P_{max} , мН | H/E | | | | |
|----------------|---------------------|----------------------|-----------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| | Cu, поликристалл | LiF, монокристалл | Cu/LiF, $t_{Cu} = 85$ нм | Cu/LiF, $t_{Cu} = 470$ нм | Cu/LiF, $t_{Cu} = 1000$ нм |
| 5 | 0,0128 | 0,0124 | 0,0145 | 0,0172 | 0,0177 |
| 40 | 0,0096 | 0,0111 | 0,0109 | 0,0131 | 0,0139 |
| 80 | 0,0074 | 0,0102 | 0,0097 | 0,0105 | 0,0140 |
| 200 | 0,0060 | 0,0094 | 0,0114 | 0,0111 | 0,0118 |
| 700 | 0,0046 | 0,0082 | 0,0105 | 0,0113 | 0,0115 |
| 900 | 0,0043 | 0,0072 | 0,0092 | 0,0124 | 0,0097 |

LiF; если на «чистом» LiF деформация простирается глубоко в объем образца за счет скольжения по плоскостям $\{110\}_{45} \langle 110 \rangle$ [31], то на подложке КС деформация носит более поверхностный характер за счет активации плоскостей $\{110\}_{90} \langle 110 \rangle$.

Подводя итог рассмотренному исследованию, можем констатировать, что изученные три типа композитных структур КС-1, КС-2 и КС-3 продемонстрировали, с одной стороны, наличие общих свойств и закономерностей протекания пластической деформации. С другой – отчетливо можно было заметить, что каждая из композитных структур проявила свои специфические, только ей присущие свойства, которые характеризуют ее как отдельный, единственный в своем роде материал со своими конкретными механическими параметрами, модулем упругости, нано- и микротвердостью, сопротивлением и ответной реакцией на воздействие внешней нагрузки (рис. 17). Отчетливо видно, что при самой малой нагрузке (2 мН) в КС-1 глубина отпечатка (h_1) превышает в 2 раза толщину слоя t_1 , а при 300 мН – в 40 раз (рис. 17а), в то время как для КС-2 эти величины составляют 0,36 и 7,5 (рис. 17б), а для КС-3 – 0,15 и 3,3 (рис. 17в) при $P_{max} = 2$ и 300 мН соответственно. Этот факт свидетельствует о создании различного напряженного состояния в композитных структурах при индентировании и придании уникальных упругопластических свойств каждой структуре.

В научной литературе [32, 33] для оценки сопротивления материалов пластической деформации в последнее время наряду с традиционными параметрами E и H рассматривается еще одна характеристика, так называемый «индекс пластичности», который контролирует сопротивление материалов пластической деформации и выражается в виде отношения твердости материала к его упругому модулю H/E . Нами было проведено сравнение данного параметра структур КС-1, КС-2, КС-3 с аналогичным параметром исходных материалов, послуживших базой для получения композитных структур.

В табл. 2 представлены числовые значения величин H/E указанных материалов для шести из 18 использованных нагрузок, а на рис. 18 для наглядности показан характерный ход кривых H/E как функция 15 нагрузок, P , мН: 5, 7, 10, 20, 30, 40, 50, 60, 80, 100, 200, 300, 500, 700, 900. Как следует из представленных данных, значения индекса пластичности для всех материалов уменьшаются с ростом нагрузки на индентор. Это означает, что сопротивление исследованных материалов проникновению индентора снижается с возрастанием приложенной нагрузки, и в этом проявляется их общее свойство.

Однако можно отметить и некоторое различие свойств, а именно, что композитные структуры обладают более высокими значениями H/E по сравнению с материалами, на базе которых данные КС были получены. Так, самые низкие H/E

отмечены для поликристаллической меди (кривая 1). Монокристалл LiF продемонстрировал более высокое сопротивление пластической деформации, чем медь (кривая 2), однако в основном уступает в этом композитным структурам (кривые 3–5).

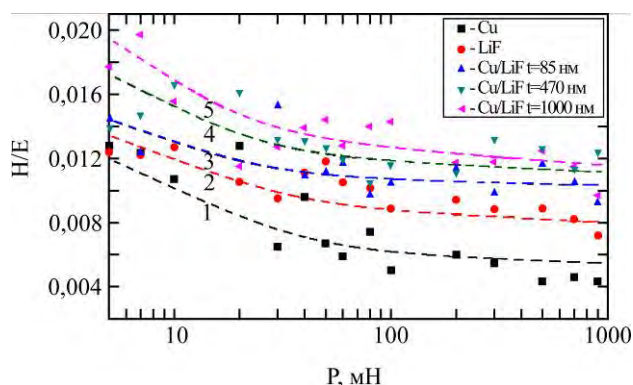


Рис. 18. Характерные кривые, отражающие изменение индекса пластичности H/E при возрастании нагрузки (P_{\max}) на индентор от 5 до 900 мН. Кривые: 1 – поликристалл Cu; 2 – монокристалл LiF; 3 – Cu/LiF, $t_{\text{Cu}} = 85$ нм; 4 – Cu/LiF, $t_{\text{Cu}} = 470$ нм; 5 – Cu/LiF, $t_{\text{Cu}} = 1000$ нм.

В области малых нагрузок $P_{\max} = (5-20)$ мН эти кривые несколько перекрываются, но с увеличением нагрузки преимущество композитных структур становится более очевидным. Следовательно, выявленные особенности упругопластического поведения композитных структур еще раз убедительно доказывают, что КС типа «слой/подложка» являются сложными системами со своими сугубо индивидуальными свойствами даже при одинаковом химическом составе и способе получения, отличаясь лишь одним параметром, в нашем случае толщиной пленки (слоя).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, изучение серии композитных структур КС-1, КС-2 и КС-3, принадлежащих к типу систем «мягкий слой/мягкая подложка», выявило много новых сведений относительно механических свойств данных материалов, их ответной реакции на воздействие внешней нагрузки, взаимовлияния слоя и подложки и установило критерии этого взаимовлияния. Следует различать общие и отличительные свойства композитных структур внутри серии КС-1, КС-2 и КС-3, а также общие и отличительные свойства данных КС со свойствами исходных материалов Cu и LiF. Общим для композитных структур и исходных материалов являются сходство вида кривых деформирования $P(h)$, появление на кривых «pop-in» эффекта и размерного эффекта твердости (H). Различие проявилось в том, что композитные структуры показали несколько более низкие значения H и E , чем Cu и LiF. В то же время КС продемонстрировали лучшие пока-

затели индекса пластичности, что указывает на их более высокое сопротивление пластической деформации.

Внутри серии композитных структур установлено большое сходство в параметрах H , E и H/E , в микроструктуре отпечатков, в характере кривых деформации и в механизме протекания пластической деформации. Так, в широком интервале приложенных нагрузок при наномикроиндентировании КС Cu/LiF процесс деформирования проходит три основные стадии: 1 – $P_i = 1,0$ мН и $\beta < 0,5$ пластическая деформация в основном сосредоточена в объеме пленки, в подложке могут возникнуть лишь небольшие упругие деформации; 2 – в интервале нагрузок $P_i = (1,0-1,25)$ мН и $\beta \approx 1,0$ деформация происходит в пленке и в интерфейсной зоне А; 3 – начиная с нагрузок $P_i \approx 1,3$ мН и $\beta > 1,0$, пластическая деформация простирается в объем подложки, захватывая все типичные уровни системы (пленка-интерфейсная зона-подложка), закономерно усложняясь по мере увеличения нагрузки.

Различие проявилось в величине P_i , при которой отмечался первый «pop-in» эффект и возникли первичные дислокационные розетки в подложке LiF. Выявлено влияние толщины пленки на появление «pop-in» эффекта: с увеличением t_{Cu} «pop-in» эффекты смещаются в сторону более высоких нагрузок и уменьшаются по своей протяженности. Отмечено сходство в эволюции развития дислокационных структур в подложке, однако наблюдается качественное различие их вида как внутри серии КС, так и при сравнении со структурами в монокристалле-подложке LiF.

Итак, выявленные особенности упругопластического поведения композитных структур еще раз убедительно доказали, что КС типа «слой/подложка» являются сложными системами со своими индивидуальными свойствами даже при одинаковом химическом составе и одинаковом способе получения, отличаясь лишь одним параметром, а именно толщиной пленки (слоя).

Работа выполнена в рамках Институционального проекта: CSSDT 15.817.02.06A (2015–2018).

ЛИТЕРАТУРА

1. Beegan D., Chowdhury S., Laugier M.T. *Thin Solid Films*. 2004, **466**, 167–174.
2. Beegan D., Laugier M.T. *Surf Coat Technol.* 2005, **199**, 32–37.
3. Han S.M., Saha R., Nix W.D. *Acta Mater.* 2006, **54**, 1571–1581.
4. Fang T.-H., Chang W.-J. *Microelectron Eng.* 2003, **65**, 231–238.
5. Saha R., Nix W.D. *Acta Mater.* 2002, **50**, 23–28.
6. Шугуров А.Р., Панин А.В., Оскомов К.В. *ФТТ*. 2008, **50**(6), 1007–1012.

7. Korsunsky A.M., McGurk M.R., Bull S.J., Page T.F. *Surf Coat Technol.* 1998, **99**, 171–183.
8. Beegan D., Chowdhury S., Laugier M.T. *Surf Coat Technol.* 2003, **176**, 124–130.
9. Грабко Д.З., Пырцак К.М. *Труды 48-й Международной конференции «Актуальные проблемы прочности»*, Тольятти, Россия. 2009, 195–197.
10. Suresh S., Nieh T.-G., Choi B.W. *Scripta Mater.* 1999, **41**(9), 951–957.
11. Грабко Д.З., Пырцак К.М., Шикимака О.А. *Деформация и разрушение материалов*. 2011, (2), 40–46.
12. Manika I. and Maniks J. *J Phys. D Appl Phys.* 2008, **41**, 074010 (6 pp).
13. Qian L., Li M., Zhou Zh., Yang H., Shi X. *Surf Coat Technol.* 2005, **195**, 264–271.
14. Tuck J.R., Korsunsky A.M., Bhat D.G., Bull S.J. *Surf Coat Technol.* 2001, **139**, 63–74.
15. Buckle H. In book “*The Science of Hardness Testing and Its Research Application*”. Editors: J.W. Westbrook and H. Conrad. Metals Park, OH: American Society for Materials, 1973. 453 p.
16. Ch.-H. Chien, S.-R. Jian, Ch.-T. Wang, J.-Y. Juang, J.C., et al. *J Phys. D Appl Phys.* 2007, **40**, 3985–3990.
17. Jeff T.M. De Hosson, Wouter A. Soer, Andrew M. Minor, Zhiwei Shan, et al. *J Mater Sci.* 2006, **41**, 7704–7719.
18. Yao Z. *Thesis of Dr. Phil. in Mech. Eng. Department of Mechanical and Aerospace Engineering Morgantown, West Virginia*, 2005. 156 p.
19. Oliver W.C., Pharr G.M. *J Mater Res.* 1992, **7**(6), 1564–1580.
20. Грабко Д., Пырцак К., Шикимака О. *ЭОМ*. 2016, **52**(3), 16–24.
21. Tam E., Petrzhik M., Shtansky D., Delplancke-Ogletree M.-P. *J Mater Sci Technol.* 2009, **25**(1), 63–68.
22. Grabco D., Pushcash B., Dyntu M., Shikimaka O. *Phil Mag A.* 2002, **82**(10), 2207–2215.
23. Grabco D. *Moldavian J of Physical Sciences.* 2002, **3**, 94–103.
24. Swadener J.G., Misra A., Hoagland R.G., Nastasi M. *Scripta Mater.* 2002, **47**, 343–348.
25. Armstrong R.W., Shin H., Ruff A.W. *Acta Metall Mater.* 1995, **43**(3), 1037–1043.
26. Volinsky A.A., Vella J., Adhietty I.S., Sarihan V., et al. *Materials Research Society Symposium.* 2001, **649**, Q 5.3.1.–Q 5.3.6.
27. Головин Ю.И., Васюков В.М., Коренков В.В., Столяров Р.А., и др. *ЖТФ*. 2011, **81**(5), 55–58.
28. Алехин В.П. *Физика прочности и пластичности поверхностных слоев материала*. М.: Наука, 1983. 281 с.
29. Stelmashenko N.A., Walls M.G., Brown L.M., Milman Y.V. *Acta Metallurgica et Materialia.* 1993, **41**(10), 2855–2865.
30. Ma Q., Clarke David R. *J of Material Research.* 1995, **10**(04), 853–863. doi: <http://dx.doi.org/10.1557/JMR.1995.0853>.
31. Боярская Ю.С., Грабко Д.З., Кац М.С. *Физика процессов микроиндентирования*. Кишинев: Штиинца, 1986. 294 с.
32. Leyland A., Matthews A. *Wear.* 2000, **246**, 1–11.
33. Musil J. *Surf Coat Technol.* 2000, **125**, 322–330.

Поступила 17.11.14

После доработки 08.06.15

Summary

A study of a series of composite structures (CSs) such as CS-1, CS-2 and CS-3 belonging to the type of systems “soft film/soft substrate” revealed many new details regarding the mechanical properties of these materials. The general and distinctive properties of CSs within the series CS-1, CS-2 and CS-3 and the properties of raw materials of Cu and LiF, are considered. It is found that the deformation process passes through three major steps in a wide range of loads at the nano-microindentation of Cu/LiF CSs: 1 – when $\beta = h/t < 0,5$ (h – indentation depth, t – coating thickness), the plastic deformation is mainly concentrated in the film and only a small elastic deformation can take place in the substrate; 2 – at $\beta \approx 1,0$, the deformation occurs in the film and in the interface zone; 3 – when $\beta > 1,0$, the plastic deformation extends in the substrate, capturing all typical levels of the system (film-interface zone-substrate) naturally becoming more complex as the load increases. The identified characteristics of the elastic-plastic behavior of the studied CSs proved that the CSs of the “film/substrate” type are complex systems with their highly individual properties, even with the same chemical composition and having the same production method, differing by only one parameter (the film thickness t).

Keywords: Cu/LiF coating/substrate, mechanical properties, specificity of deformation, dynamic indentation.

The Effect of Monomer and Clay Proportion on the Formation of Polypyrrole Clay Intercalated Nanocomposite

*R. Zidi, I. Bekri-Abbes, E. Srasra

*Physical Chemistry Laboratory for Mineral Materials and Their Applications,
National Center for Research in Materials Sciences (CNRSM), B.P.73 – 8020, Soliman-Tunisia
e-mail: rabiizidi@gmail.com

In this study, intercalated polypyrrole/montmorillonite nanocomposite was synthesized by a facile and simple solution intercalation method. The method is based on the exchanging of pyrrole monomers with sodium interlayer cations followed by polymerization by adding ammonium persulfate as oxidant. To avoid the spontaneous polymerization of pyrrole outside the clay, the proportions of pyrrole to clay and that of monomer to oxidant were varied. Several techniques have been used to study the structure and conductivity of the obtained materials: Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, Energy-dispersive X-ray spectroscopy analysis, scanning electron microscopy, Brunauer-Emmet-Teller technique, impedance spectroscopy and ultraviolet-visible spectroscopy. It was shown that it is not necessary to subject clay to organophilization with quaternary alkylammonium or to ultrasonic activation, or to treat it thermally to form intercalated nanocomposite. By increasing the amount of clay to that pyrrole, an intercalated polypyrrole clay nanocomposite is formed. The evidence of the intercalation of polypyrrole is deduced from the X-ray diffraction and the Brunauer-Emmet-Teller technique specific surface. Both the expansion of the basal interlayer distance to 14 Å and the decrease of the specific surface area from 78.2 for the clay to 48 m²·g⁻¹ prove the formation of an intercalated structure. The conductivity has been measured using impedance spectroscopy. The *dc* conductivity was in the range of 2–10⁻³ S/cm.

Keywords: nanocomposite, microcomposite, polypyrrole, montmorillonite, intercalation, conductivity.

УДК 66.0

INTRODUCTION

Polypyrrole (PPy) is the subject of numerous studies due to its good environmental stability and high electrical conductivity. This conductive polymer can be potentially used in batteries, supercapacitors, sensors, anhydrous electrorheological fluids, microwave shielding and corrosion control [1–3]. There are different approaches for preparation of PPy. These includes polymerization of pyrrole (py) in solution [4] or emulsion [5–6], electropolymerization in the presence of inorganic materials [7], exposure of oxidant-adsorbed host material to py vapour [8] and grafting of PPy on the host material via functional groups on inorganic particles [9]. In general, PPy is brittle, insoluble and infusible, hence it is not possible to process it. Over the last decades, a great effort has been invested in both academic and industrial areas into enhancing its processing potential. In order to improve its properties, a number of PPy nanocomposites have been prepared [10–12]. The location of the PPy whether on the external surface of the clay crystal or inside the interlayer space has an important effect on the properties of the obtained material complex. When PPy is localized outside the clay interlayer it forms a conventional microcomposite material. However, when PPy chains are intercalated in interlayers of clay,

PPys with an ordered chain structure and better properties can be obtained [13]. Biswas et al. have prepared Montmorillonite (Mt)/PPy through the polymerization of py with Mt containing iron redox sites [14]. From the X-ray diffraction (XRD) analyses, it was shown that PPy has not been intercalated into the Mt lamellae because of the spontaneous external polymerization of py. In order to obtain the intercalated structure, several attempts have been made in the literature based on the organo-modification of clay or on its mechanochemical or thermal treatment. Mravcaková and colleagues have studied the effect of the organic modification of clay on the chemical and electrical properties of nanocomposite [15]. For the same reason, Goa and colleagues have proved that a step of ultrasonic and a decrease of the temperature to 0°C is necessary to ensure the formation of intercalated nanocomposite [16]. Letaief and colleagues have studied in detail the effect of the localization of iron cation and the amount of iron on the spontaneous polymerization of py outside or in the clay interlayer [16]. They have shown that the ions of iron localized in the clay interlayer induce the intercalation of PPy and thus an intercalated nanocomposite is obtained, however when iron is localized in the octahedral sheet of clay, the spontaneous polymerization of py outside the clay interlayer is more rapid than the dif-

fusion to the interlayer. In the same context, Faguy and colleagues have used *in situ* the attenuated total reflectance Fourier transform infrared spectroscopy (ATR-FTIR) to follow the evolution (in real time) of the oxidative polymerization of py in Fe³⁺-montmorillonite [18], which indicated that the overall process consists of three steps: pre-concentration, polymerization and py diffusion. This sequence indicates that the polymerization is only initiated after a certain amount of py is present in the medium and it lasts until the oxidation capacity has been exhausted.

From all these studies it follows that a spontaneous polymerization of py outside the clay interlayer can be avoided by increasing the proportion of clay to that of py. In this way, the pre-concentration of py is blocked and a non-spontaneous polymerization outside the clay is avoided. Thus a difference of the present study compared to those reported in literature is that we investigate the preparation of an intercalated PPy clay nanocomposite with high-amounts of clay. It is important to mention that the volume of ammonium persulfate is a major factor that determines whether there is the intercalation of PPy in the clay interlayer and the formation of nanomaterial or not.

EXPERIMENTAL

Py monomer (98%, Aldrich) was distilled under a reduced pressure. Ammonium persulfate (APS) ((NH₄)₂ S₂O₈, oxidant) and hydrochloric acid were purchased from Aldrich and were used without further purification. Natural clay from Elfahs (North West of Tunisia) consists mainly of an interstratified illite-montmorillonite with minor kaolinite, quartz and calcite impurities. Purified clay was obtained by sedimentation, centrifugation and drying (method of Van Olphen (1963) [19]). The chemical composition of the montmorillonite was found to be as follows: 52.62% SiO₂, 3.09% MgO, 18.44% Al₂O₃, 1.12% K₂O, 0.52% CaO, 1.92% Na₂O, 3.52% Fe₂O₃ and 18.73% loss on ignition. The cation-exchange capacity (CEC) of the clay sample was 100 Meq per 100 g dry clay. Py/clay hybrid materials were prepared by dispersion of Mt in 50 ml of distilled water and by adding the py dispersed in water and stirred. The share of py varied from 0.25 CEC to 4 CEC of the clay. Py-montmorillonite hybrid materials were denoted as Mt-Py (*n*), where (*n*) indicated the ratio of py to the CEC of the clay. Mt/PPy nanocomposites were prepared by dispersing the Mt-Py (4) hybrid material in an aqueous solution, and then APS was added to the dispersion. The relative ratio of APS/py varied, with the mole ratio ranging from 0.25 to 4. The resultant black suspension was centri-

fuged with distilled water to remove the excess monomer and impurities. The procedure was repeated until the supernatant was colorless. The black slurry was allowed to dry in the ambient laboratory environment. The samples were denoted Mt/PPy(*R*), where (*R*) indicated molar ratio of APS to Py. The amount of py localized in the hybrid material has been deduced from py concentration released in the supernatant after purification of the nanocomposite determined using PERKIN ELMER (model LAMBDA 20) spectrophotometer.

The synthesized materials were examined by the X-ray diffraction through a Panalytical diffractometer using Cu radiation. The IR spectra were collected with a Nicolet spectrophotometer model 560 in a scanning range from 400 to 4000 cm⁻¹. The samples were prepared as KBr pellet. The electrical conductivity was measured for different samples prepared as pellets under a pressure of 10 Mg/cm² and coated on both sides with silver paint using a Hewlett Packard model 4192A impedance analyser in the 0.01 KHz–10 MHz frequency range. The conductivity of the samples was calculated from the impedance data, using the relation:

$$\sigma = \frac{1}{R' \times S}, \quad (1)$$

where *L* and *S* are the thickness and face area of the sample, respectively, and *R'* was derived from the low intersect of the high frequency semi-circle on a complex impedance plane with the Re (*Z*) axis.

The micro and nanostructure of nanocomposites were identified by a Scanning Electronic Microscope (SEM) Zeiss Supra 35 (back-scattered electron mode) combined with an EDX LEO 1530, thus allowing the identification of the different elements.

The specific surface area and the total pore volume were measured by an automatic adsorption instrument (Autosorb I); the amount of py monomer intercalated was determined using UV-visible absorption spectra (at a PERKIN ELMER (LAMBDA 20) spectrophotometer).

RESULTS AND DISCUSSIONS

Characterization of Mt-Py hybrid materials

The aim of the present section is to study the interaction of a py monomer with a high amount of clay containing redox sites and to visualize whether or not the octahedral structural iron has induced a spontaneous polymerization of py outside the clay interlayer.

Figure 1 shows the FTIR spectra of Mt, py and py/Mt hybrid materials for different proportions of

py to CEC of Mt that varied from 0.25 to 4. The characteristic peaks for Mt were composed essentially of broad hydroxyl and silanol bands at 3200–3700 and 900–1200 cm^{-1} , respectively [20], the peaks at 518 and 468 cm^{-1} corresponded to $\nu_{\text{Si-O}}$, and $\delta_{\text{Si-O}}$ [21]. The identification of vibration modes of py had been assigned as in [22–23]. The bands localized at 1512–1530 and 1418–1449 were assigned to $\nu_{\text{C=C}}$ symmetric and $\nu_{\text{C=N}}$ antisymmetric characteristic vibration modes of the py molecule [23–24]. In order to evaluate the mode of interaction of py with the clay, it is necessary to study the Si-O stretching of the clay and the H-O-H bending region of H_2O ; the position of the vibration of Si-O stretching was gradually shifting towards a higher frequency, this is supposed to be due to the Coulomb interaction between the nitrogen of the py layer and the partially negatively charged surface of the clay [25]. In addition, with the intercalation of py, the intensity of the band attributed to the H-O-H bending region of H_2O localized at 1610 cm^{-1} decrease because of the partial replacement of the H_2O interlayer by py molecules. Thus, it could be stated that the vibration peaks of py were presented in the FTIR spectra of different hybrid materials with a slight shift resulting from the interactions between the py functional groups and the clay functional groups. From the FTIR analysis, it can be concluded that the polymerization of py induced by the redox active structural iron clay did not take place. By decreasing the loading amount of py compared to clay, it became possible to stop the steps of pre-concentration and polymerization. These results indicate that, in a similar way to that observed by Faguy and colleagues [18], the polymerization is only initiated when the monomer concentration reaches a determined level.

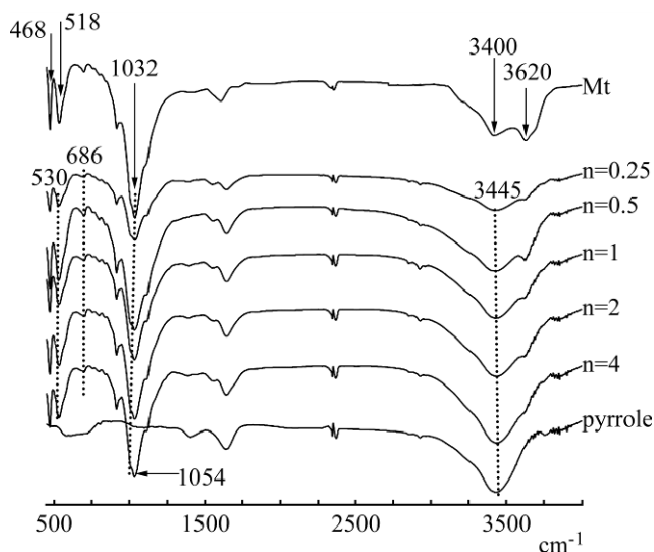


Fig. 1. FTIR spectra of Mt, Py and Mt-Py (n) hybrid materials for different proportions of py to CEC of Mt.

Table 1. Py content and basal spacing of clay samples adsorbed to py for variable CEC

| | Py content (mmol/100 g clay) | d_{001} (Å) |
|------|---------------------------------|---------------|
| Mt | – | 12.1 |
| 0.25 | 17.3 | 14.6 |
| 0.5 | 40.8 | 14.63 |
| 1 | 43 | 15.22 |
| 2 | 162.3 | 15.10 |
| 3 | 164 | 15.16 |
| 4 | 202 | 15.32 |
| 5 | 200 | 15.12 |

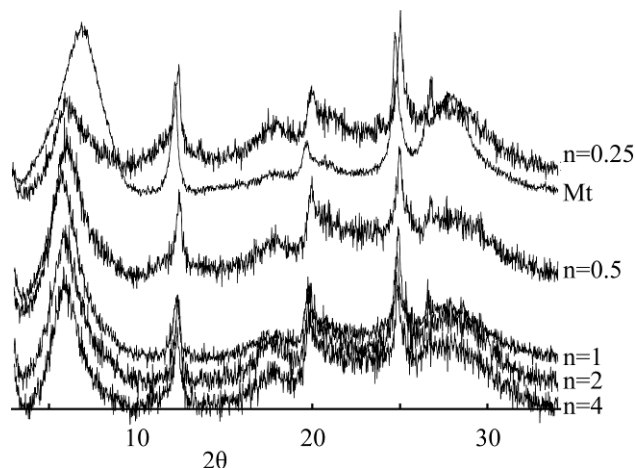
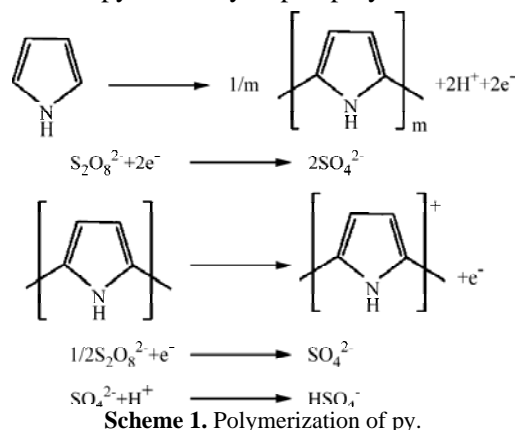


Fig. 2. XRD patterns of Mt and Mt-Py (n) hybrid materials for different proportions of py to CEC of Mt.

Using Table 1 and Figure 2, it can be mentioned that for all materials, the d_{001} basal spacing has shifted toward higher values after adding of py, which has proved a successful intercalation of py within the clay layers. However the d_{001} changes its position depending on the molar ratio of py to interlayer sodium. Taking into account the thickness of the silicate layer (9.6Å), a Δd_{001} value varying from 5Å to 5.62Å was obtained for these composites on adding py. The size of a py ring was calculated theoretically by the Complete Neglect of Differential Overlap method or by molecular simulation is about 0.4 nm [26–27]. The Δd_{001} is compatible to an arrangement in a monolayer with the py rings extended parallel to the silicate layer. Considering this model and the total amount of py retained by the clay it could be admitted that for (n) corresponding to 0.25, 0.5 and 1, the amount of retained py by clay ranged from 17 to 43 mmol/100g of the clay thus py has been intercalated in the clay galleries with a monolayer arrangement located perpendicular to the clay layers [28]. For (n) corresponding to 5, py retained in the clay increases to reach a value of 200 mmol/100g of the clay. The supplementary quantity of py is thought to be adsorbed on the clay surface.

Characterization of Mt-PPy nanocomposite

To induce polymerization of intercalated py, APS has been used. Similar to the polymerization mechanism of most conducting polymers, py is first oxidised to a polymer and then to a cationic form of PPy doped with anions, with a positive charge on, at most, every 3–4 py units [29]. Scheme 1 demonstrates the polymerization process of py; in theory an APS/py ratio equal to 1 is required for a complete oxidation of py to a fully doped polymeric form:



Infrared spectra of different samples are given in Figure 3. FTIR spectra can be used to investigate the presence of PPy and its interactions with the Mt host vibrations [25–30]. The band at 1550 cm^{-1} is assigned to the py ring, i.e., the combination of C=C and C-C stretching vibrations. The peak at 1455 cm^{-1} is associated to the C-N stretching vibration. The peaks at 1309 cm^{-1} , 1185 cm^{-1} , and 920 cm^{-1} are attributed to the in-plane vibrations of C-H. A strong broad band at around 3435 cm^{-1} corresponds to the N-H stretching vibration for PPy. The peaks at 780 cm^{-1} and 670 cm^{-1} are attributed to the out-of-the plane deformation of the C-H bond [22]. For the PPy-Mt nanocomposite, the spectrum clearly exhibits the characteristic absorption peaks associated to PPy chains (Fig. 3e) and Mt (Fig. 3a) with peak shifts indicating the presence of an interaction between Mt and PPy. With an increase of the amount of APS ($R = 4$), in Fig. 3b it can be seen that there appeared a band around 1700 cm^{-1} due to the overoxidation of PPy and the disappearance of the peaks localized at 1309 cm^{-1} , 1455 cm^{-1} and 1550 cm^{-1} . The same observation has been made in [17] when testing the adsorption of py in the clay with a very high content of structural iron.

In Figure 4, the XRD diffractograms of PPy/Mt nanocomposites are presented for different molar ratio of APS to py (R). A d_{001} basal spacing shift, depending on the R value, can be observed after the adding of an oxidant, and this shift proves that the

structure has been changed. The basal spacing d_{001} is localized at 14 Å for the PPy/Mt ($R = 0.25$) sample and it ranged from 13.1 to 13.4 Å for R within 0.5–4. Taking into account the thickness of the silicate layer (9.6 Å), an interlayer expansion of 4.2 Å was obtained for PPy/Mt ($R = 0.25$). However for nanocomposites with R within 0.5–4, the interlayer expansion is about 3.3–3.7 Å.

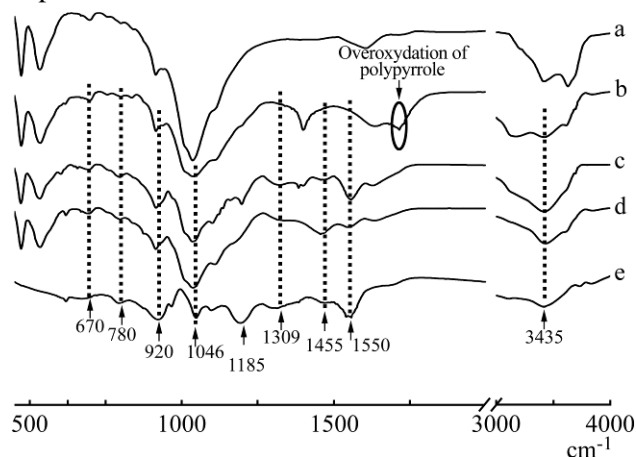


Fig. 3. FTIR spectra of: (a) Mt; (b) Mt/PPy ($R = 4$); (c) Mt/PPy ($R = 1$); (d) Mt/PPy ($R = 1/4$); (e) PPy.

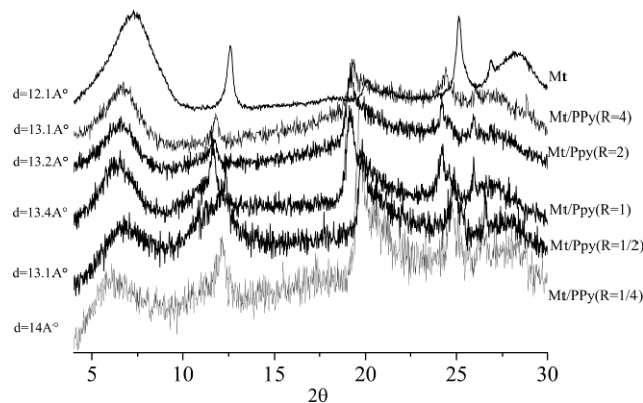


Fig. 4. XRD of Mt and Mt/PPy for: $R = 1/4$; $R = 1/2$; $R = 1$; $R = 2$; $R = 4$.

Table 2. The d_{001} basal spacing cited in literature for different PPy-clay nanocomposites

| Nanocomposites | Interlayer distance after polymerization (Å) | References |
|------------------|--|------------|
| PPy/Mt | 16.65 | [31] |
| PPy/Mt | 16 | [5] |
| Cu(I)-PPy/Mt | 16.10 | [32] |
| [Cu(I)-PPy/Clay] | 16 | [33] |
| PPy/Mt | 14.24 | [34] |

Comparing the values in Table 2 with those obtained in [5, 31–34], it can be specified that the intercalation of PPy in the clay causes an expansion of the clay interlayer of about 4.6 to 6.4 Å depending on the process and on the clay treatment. Thus, it can be concluded that these expansions are in accordance with the results obtained for the PPy/Mt (0.25) sample proving the success of a reaction of



Fig. 5. Main types of intercalated nanocomposite.

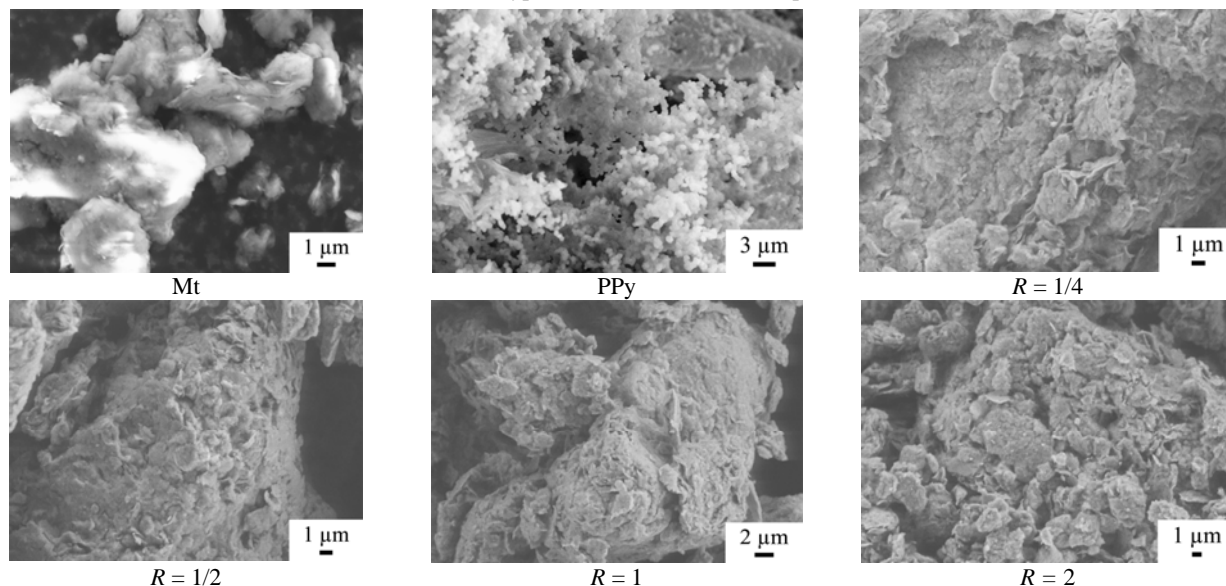


Fig. 6. SEM micrographs for Mt, for Mt, PPy/Mt($R = 1/4$); PPy/Mt($R = 1/2$); PPy/Mt($R = 1$); PPy/Mt($R = 2$) and PPy.

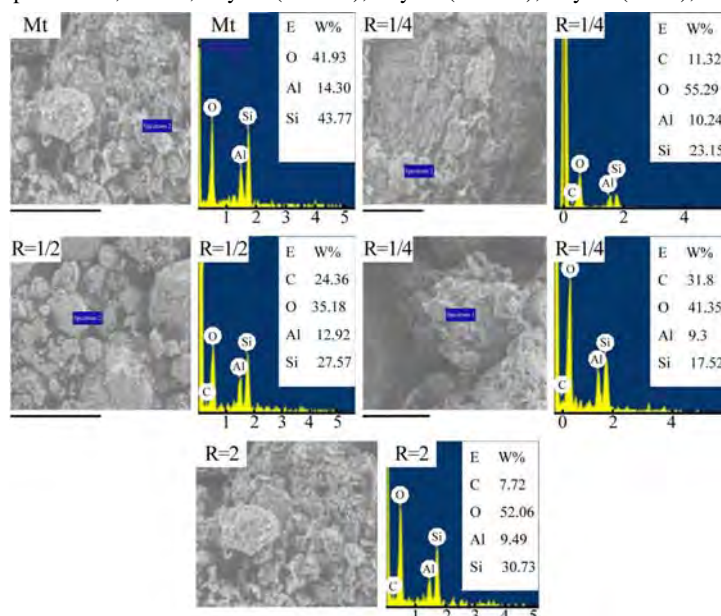


Fig. 7. EDX analysis of Mt, PPy/Mt($R = 1/4$); PPy/Mt($R = 1/2$); PPy/Mt($R = 1$); PPy/Mt($R = 2$); PPy/Mt($R = 4$).

polymerization *in situ* of py and the formation of a PPy clay intercalated nanocomposite in this case. However, for R within 0.5–4, the expansion is slightly different, which presupposes that the structures in this case are different. It is well known that the morphology of PPy formed in Mt/PPy nanocomposites depends on both rate of polymerization of py

and the sequence of py monomer diffusion. As mentioned above, although py monomers have been intercalated in the clay gallery, it was shown that the expansion of 3 nm did not correspond to a PPy ring; thus polymerization has occurred outside the clay interlayer, which proves that there are other factors involved in the *in situ* polymerization reaction [17].

As reported by Letaief and colleagues [17], the py polymerization kinetics is higher than the intercalation reaction thus giving rise to micro-composites instead of nanocomposites. In this way, PPy was formed around Mt tactoids and it coated the Mt surface rather than was inserted into Mt interlayers. To ensure the formation of an intercalated structure, Pourabbas and Peighamardoust [35] have exchanged the clay with interlayer Fe^{3+} cations as oxidant, thus ensuring the oxidant to be localized in the clay gallery, so the *in situ* polymerization takes place only when py is diffused into the Mt interlayer where Fe^{3+} is present. The d_{001} obtained in this case was 1.5 nm compared to values reported in literature and corresponding to a monolayer of a PPy ring [31–34]. In all these studies, a step of organophilization of the clay with quaternary alkylammonium, or thermal or ultrasonic activation are necessary to form an intercalated nanocomposite. However, sodium Mt without modification has been used; the idea was to vary the ratio of a monomer and an oxidant. Thus it has been proved that for a low amount of APS the *in situ* polymerization is possible. On the other hand, the obtained expansion approaches that of a montmorillonite exchanged with ammonium cations together with water molecules gives rise to d_{001} of about 1.2 nm [36]. Depending on R values, the morphology of PPy/clay nanocomposite is shown in Figure 5.

The SEM micrographs in Fig. 6 demonstrate that Mt exhibited flaky aggregates, while pure PPy showed globular particles with a diameter of 400–600 nm. These types of morphologies of Mt and pure PPy are common in previous publications [20, 37–38]. On the contrary, the Mt/PPy nanocomposites (Fig. 6) had a completely different morphology compared with that of a pure PPy. An obvious flake-like morphology was observed in the Mt/PPy nanocomposite micrographs, and these flake sheets became much looser and more separated with respect to Mt.

The EDX analysis of nanocomposite Mt/PPy (Fig. 7) shows the appearance of carbon, which proves the py polymerization. A higher value of the carbon proportion (31.8%) is obtained for R corresponding to 1, which is in accordance with the obtained rate of polymerization. As shown above (Scheme 1), in theory, a molar APS/py ratio equal to 1 is required for a complete oxidation of py to a fully doped polymeric form.

Table 3 reports the specific surface area and micro-mesopore volume of Na-Mt. It can be seen the values decreased dramatically to $48 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ and $0.093 \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ for PPy/Na-Mt, respectively. This could be explained in terms of covering or filling of the pores by PPy [37–39].

Table 3. Specific surface areas and specific micro-mesopore volumes of the Mt and PPy/Na-Mt nanocomposites

| Sample | S_{BET} (m^2/g) | pore volume (cm^3/g) |
|---------------------|--|--|
| Mt | 78.02 | 0.143 |
| Mt/PPy($R = 1/2$) | 69.88 | 0.111 |
| Mt/PPy($R = 1$) | 48.97 | 0.093 |
| Mt/PPy($R = 2$) | 69.88 | 0.116 |

Mt composite was studied by plotting Z' against Z'' (Fig. 8), which depicts part of a semicircular arc. Ideally, in the case of the impedance of the bulk solid electrolyte, Nyquist's diagram is a semicircle with an equivalent circuit consisting of a resistance and a capacitor in parallel. As this semicircle is most commonly depressed, it is better to replace the capacitor with a constant phase element (CPE). The equivalent circuit can be expressed by a parallel connection of an ohmic resistor R' and a CPE (Fig. 8). The resistor (R') and the conductivities for all the composite systems are estimated and presented in Table 4.

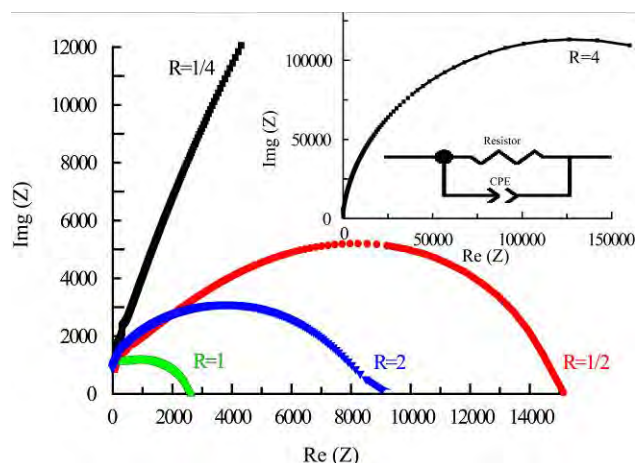


Fig. 8. The equivalent circuit and the Nyquist plots of: PPy/Mt($R = 1/4$); PPy/Mt($R = 1/2$); PPy/Mt($R = 1$); PPy/Mt($R = 2$); PPy/Mt($R = 4$).

Table 4. Resistor and current conductivity of PPy/Na-Mt nanocomposites

| APS/monomer molar ratio (R) | 1/4 | 1/2 | 1 | 2 | 4 |
|---|------------------|-------------------|------|-------|--------------------|
| conductivities ($10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$) | 0.0911 | 0.611 | 2.1 | 0.912 | 0.0237 |
| Resistor (Ohm) | 14×10^4 | 1.6×10^4 | 3250 | 8400 | 24.5×10^4 |

As shown in Fig. 8 and Table 4, the higher the APS content, the higher the conductivity, reaching a value of $2.1 \cdot 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ for R corresponding to 1, then it reaches a plateau value after a threshold. It is well known that the conductivity of Mt/PPy nanocomposites depends on the molar ratio of the oxidant to monomer and the arrangement of polymer. The

findings are consistent with earlier reports that a high oxidant concentration leads to a low conductivity in PPy [40] and the properties of the oxidant solution influences the conductivity of PPy. This result can be accounted for by the over oxidation of a PPy chain, which leads to a later degradation and decrease of conductivity.

CONCLUSIONS

In this study, a PPy clay nanocomposite has been synthesized by a conventional solution intercalation method using APS as oxidant. Two parameters: (i) the amount of py to the cation exchange capacity of the clay and (ii) the ratio of APS to the intercalated py have varied. It was decided to increase the amount of clay compared to py in order to avoid a spontaneous external polymerization outside the clay. It was shown, that depending on the monomer clay ratio, py is inserted into the interlayer space of the clay forming a monolayer arrangement. While varying the ratio of the oxidant to py monomers, two different structures were obtained: an intercalated nanocomposite material for a low value of APS and a conventional microcomposite material for a high amount of the oxidant. The obtained structures are explained in terms of the competition and de-intercalation of py by the excess of ammonium cations.

The values of conductivities obtained for clay/PPy nanocomposites show clearly that electrically insulating clay may be converted to an electrically conducting nanocomposite material simply by introducing electrically conducting polymers together with mobile ions into their layer spaces. The materials should find applications as battery materials.

REFERENCES

1. Aldissi M. *Intrinsically Conducting Polymers. An emerging Technology*. Kluwer: Dordrecht, Netherlands, 1993. p. 223.
2. Nalwa H.S. *Handbook of organic conducting molecules and polymers*. vol. 2 Wiley. Chichester, 1997. p. 888.
3. Skotheim T.A., Elsenbaumer R.L., Reynolds J.R. *Handbook of conducting polymers*. 2nd Marcel Dekker: New York, 1998, 881–920.
4. Han Y. *Polym composite*. 2009, **30**(1), 66–69.
5. Kim J.W., Liu F., Choi H.J., Hong S.H., et al. *Polymer*. 2003, **44**, 289–293.
6. Ruckenstein E., Hong L. *Synthetic Met*. 1994, **66**, 249–256.
7. Liu Y.C., Huang J.M., Tsai C.E., Chuang T.C., et al. *Chem. Phys Lett*. 2004, **387**, 155–159.
8. Acqua L., Dall’Tonin C., Varesano A., Canetti, et al. *Synthetic Met*. 2006, **156**, 379–386.
9. Bae W.J., Kim K.H., Joa W.H., Park Y.H. *Polymer*. 2005, **46**, 10085–10091.
10. Eckle M., Decher G. *Nano Lett*. 2001, **1**, 45–49.
11. Gomez R. *Adv Mater*. 2001, **13**, 163–174.
12. Graces J.M., Moll D.J., Bicerano J., Fibiger R., et al. *Adv Mater*. 2000, **12**, 1835–1839.
13. Lin J., Tang Q., Wu J., Sun H. *J Appl Polym Sci*, 2008, **110**, 2862–2866.
14. Biswas M., Ray S.S. *Mater Res Bull*. 1999, **34**, 1187–1194.
15. Mravcakova M., Boukerma K., Omastova M., Chihimi M.M. *Mater Sci Eng C Mater Biol Appl*. 2006, **26**(2–3), 306–313.
16. Gao I.W., Li G., Yao Y.F., Jiang J.M. *J Macromol Sci B*. 2011, **50**, 1364–1375.
17. Letaief S., Aranda P., Ruiz-Hitzky E. *Appl Clay Sci*, 2005, **28**, 183–198.
18. Faguy P.W., Lucas R.A., Ma W. *Colloid Surface A*. 1995, **105**(1), 105–112.
19. Van Olphen H. *An Introduction to Clay Colloid Chemistry*. Interscience publishers, New York, London. 1963, 239–243.
20. Vaia R.A., Krishnamoorti R. *Polymer Nanocomposites: Introduction. Polymer Nanocomposites Synthesis*, 804, ACS: Washington, 2002.
21. Kuila B.K., Nandi A.K. *Macromolecules*. 2004, **37**, 8577–8584.
22. Tian B., Zerbi G. *J Chem Phys*. 1990, **92**, 3892–3898.
23. Furakawa Y., Tazawa S., Fuji Y., Harada I. *Synthetic Met*. 1988, **24**, 329–341.
24. Tian B., Zerbi G. *J Chem Phys*. 1990, **92**, 3886–3891.
25. Liu J., Wan M. *J Mater Chem*. 2001, **11**, 404–407.
26. Ford W.K., Duke C.B., Salaneck W.R. *J Chem Phys*. 1982, **77**, 5030.
27. Mellier A. Étude Expérimentale Par Spectrométrie Infrarouge DE L’Influence Des Forces De Surface Sur Des Couches Minces DE Molécules Polaires. *J de Physique*. 1967, **29**, 501.
28. Yoshimoto S., Ohashi F., Kameyama T. *Macromol Rapid Comm*. 2005, **26**, 461–466.
29. Bredas J.L. *Mol Cryst Liq Cryst*. 1985, **118**, 49–56.
30. Wang T., Liu W., Tian J., Shao X. Sun. *Polym composite*. 2004, **25**, 111–117.
31. Anuar K., Murali S., Fariz A., Ekramul H.N.M. *Mater Sci-Medzg*. 2004, **10**(3), 255–258.
32. Krishantha D.M.M., Rajapakse R.M.G., Tennakoon, D.T.B., Dias H.V.R. *J Compos Mater*. 2005, **40**, 1009–1021.
33. Rajapakse R.M.G., Rajapakse R.M.M.Y., Bandara H.M.N., Karunarathne B.S.B. *Electrochim Acta*. 2008, **53**, 2946–2952.
34. Zahra Rizvi T., Shakoore A. *J Phys D Appl Phys*. 2009, **42**, 095415–095421.

35. Pourabbas B., Peighambaroust S.J. *Macromol Symp.* 2007, **247**, 99–109.
36. Gautier M. Interactions entre argile ammoniée et molécules organiques dans le contexte du stockage des déchets. *Thèse*, Université d'Orléans, France, 2008.
37. Morgan A.B., Gilman J.W. *J Appl Polym Sci.* 2003, **87**, 1329–1338.
38. Yeh J.M., Chin Ch.P., Chang S. *J Appl Polym Sci.* 2005, **88**, 3264–3272.
39. Chehimi M.M., Boukerma K., Piquemal J.Y. *Polymer.* 2006, **47**, 569–576.
40. Hsu C.F., Zhang L., Peng H., Travas-Sejdic J., Kilmartin P.A. *Synthetic Met.* 2008, **158**, 946–952.

Received 05.05.15

Accepted 24.07.15

Реферат

В настоящей работе легким и простым методом интеркаляции был синтезирован полипиррола/монтмориллонит нанокомпозит внедрения. Метод основан на обмене мономеров пиррола с катионами натрия в межслойных промежутках с последующей полимеризацией путем добавления персульфата аммония в качестве окислителя. Для того, чтобы избежать спонтанной полимеризации пиррола вне глины, пропорции пиррола к глине, а также соотношение мономера и окислителя варьировали. Ряд методов был исполь-

зован для изучения структуры и проводимости полученных материалов: ИК-спектроскопия с преобразованием Фурье, анализ методом рентгеновской дифракции, энергодисперсионная рентгеновская спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия, метод Брюнера-Эммета-Теллера, импедансная спектроскопия и спектроскопия в ультрафиолетовой и видимой области спектра. Было показано, что не надо подвергать глину органофиляции с ультразвуковой активацией или активацией четвертичным алкиламмонием, или же термически обрабатывать для образования интеркалированного нанокомпозита. За счет увеличения количества глины относительно пиррола, формируется внедренный полипиррол-глиняный нанокомпозит. Доказательство интеркаляции полипиррола основывается на данных рентгеновского дифракционного анализа и определения удельной поверхности методом Брюнера-Эммета-Теллера. Расширение базальных межплоскостных расстояний до 14 Å, и уменьшение удельной площади поверхности от 78,2 для глины до 48 м²·г⁻¹ доказывают образование структуры внедрения. Электропроводность была измерена с помощью импедансной спектроскопии. Проводимость постоянного тока находится в диапазоне от 2–10⁻³ См/см.

Ключевые слова: нанокомпозит, микрокомпозит, полипиррол, монтмориллонит, интеркаляция, проводимость.

Влияние параметров электроискрового разряда на шероховатость и микроабразивный износ поверхности стали 45 после ЭИЛ электродами на основе TiC

*С. В. Николенко^а, **А. Д. Верхотуров^б, *Н. А. Сую^а, ***Е. Н. Кузьмичев^с

^аФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН,

ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия, *e-mail: nikola1960@mail.ru

^бФедеральное государственное бюджетное учреждение науки

Институт водных и экологических проблем ДВО РАН, **e-mail: verhoturov36@mail.ru

ул. Ким-Ю-Чена, г. Хабаровск, 680000, Россия

^сДальневосточный государственный университет путей сообщений,

ул. Серышева, 47, г. Хабаровск, 680021, Россия, ***e-mail: e_kuzmichev@mail.ru

Исследовано влияние параметров электроискрового разряда и электродных материалов для электроискрового легирования с использованием добавок борсодержащего минерального сырья на характеристики микрогеометрии и значения микроабразивного износа поверхности покрытий. Определено, что с увеличением длительности электроискрового разряда с 20 до 80 мкс происходит повышение шероховатости поверхности. Введение 1–2% борсодержащего сырья улучшает физико-химические свойства легированного слоя, снижает шероховатость и увеличивает износостойкость.

Ключевые слова: электроискровое легирование, электродные материалы, карбид титана, датолитовый концентрат, шероховатость, микроабразивный износ.

УДК 669.15-194:621.9.048.4

ВВЕДЕНИЕ

В литературе имеется большое количество работ по влиянию параметров электрических разрядов на формирование поверхностного слоя на электродах при электроискровом легировании (ЭИЛ) [1–4]. Однако эта проблема далеко не исчерпана и представляет не только практический и научный интерес, особенно при использовании для исследований новых установок с регулируемыми параметрами искрового разряда, а также новых электродных материалов.

Перспективным для ЭИЛ сталей является использование в качестве электродных материалов (ЭМ) твердых сплавов на основе карбида титана, который характеризуется высокими значениями твердости, износостойкости, тугоплавкости и т.д. Известен ряд работ [5–9] по созданию ЭМ из безвольфрамовых твердых сплавов карбида титана со связками Ni-Mo, Ni-Cr, Ni-Cr-Mo. Наиболее равномерный и износостойкий слой был получен при легировании твердыми сплавами, содержащими 20–30% связки Ni-Mo.

При создании ЭМ необходимо учитывать влияние межэлектродной среды и возможность образования карбидных и боридных фаз непосредственно в процессе легирования. Для уменьшения образования оксидных пленок в формируемой поверхности целесообразно в

состав электрода вводить компоненты, выполняющие роль флюсов (бор, кремний, кальций, марганец, щелочные металлы). В качестве флюсов рационально введение минеральных ассоциаций, выполняющих одновременно роль микролегирующих добавок поверхностного слоя. Введение бора также целесообразно с целью уменьшения эрозионной стойкости легирующих электродов [5, 10]. В этом аспекте представляет интерес использование в ЭМ добавок датолитового концентрата (ДТК).

Эксплуатационные свойства деталей машин и их соединений зависят от системы параметров качества рабочих поверхностей: геометрических параметров (отклонения формы, волнистость и шероховатость поверхности); физико-механических свойств (толщина упрочненного поверхностного слоя, его строение и фазовый состав).

Одним из главных недостатков покрытий, созданных методом электроискрового легирования, является шероховатость поверхности, формирующаяся за счет локальности воздействия разрядов и неравномерности распределения перенесенного вещества. Шероховатость поверхности является одной из важнейших эксплуатационных характеристик материалов и влияет на износостойкость, контактную жесткость, коррозионную стойкость, коэффициент трения и другие функциональные характеристики поверхности. Неровности, являясь концен-

траторами напряжений, снижают сопротивление усталости деталей. На грубо обработанных поверхностях, особенно в местах концентрации напряжений, быстрее возникает и распространяется коррозия металла, сопротивление усталости в этом случае снижается в несколько раз [11].

Цель проводимых исследований – изучение влияния изменения параметров электроискрового разряда, а также влияния содержания ДТК в электродных материалах на шероховатость и микроабразивный износ поверхности покрытий.

МЕТОДИКА, ОБОРУДОВАНИЕ И МАТЕРИАЛЫ

Процесс ЭИЛ физически основан на искровом разряде в газовой среде, при котором происходит преимущественно эрозия материала анода (А) и перенос продуктов эрозии на катод (К). На поверхности К образуется слой с сильно модифицированной структурой и составом, что обусловлено как перемещением материала, так и действием импульсных тепловых и механических нагрузок, возникающих при воздействии искрового разряда (рис. 1).

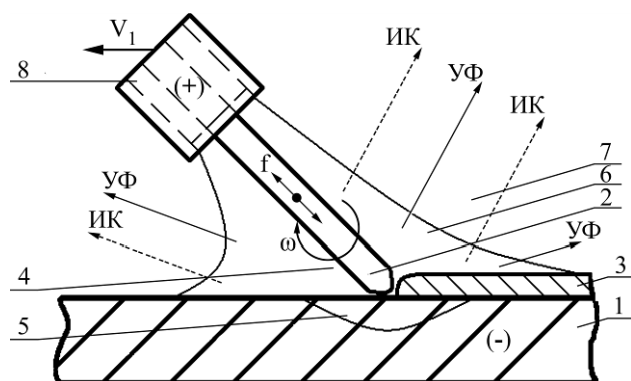


Рис. 1. Принципиальная схема процесса ЭИЛ: 1 – материал основы (катод); 2 – электрод (анод); 3 – легируемый слой (ЛС); 4 – плазма разряда; 5 – зона термического влияния (ЗТВ); 6 – инертный газ; 7 – воздух; 8 – держатель электрода; УФ – ультрафиолетовое излучение; ИК – инфракрасное излучение.

Шихту для ЭМ на основе TiC изготавливали из реакционной смеси порошков титана, никеля, молибдена, датолитового концентрата и сажи путем смешения шихты в шаровой мельнице в течение 4 часов. Готовую шихту формовали в цилиндрические заготовки в пресс-форме предварительного прессования. Электроды получали в установке для СВС-экструзии (лаборатория СВС-экструзии, ИСМАН – г. Черноголовка). Ниже приведены обозначения электродных материалов на основе карбида титана с добавкой борсодержащего минерального сырья: Д0 – 70% TiC + 30% (Ni + Mo); Д2 – 70% TiC + 29% (Ni + Mo) + 1,0% ДТК; Д4 – 70% TiC + 28% (Ni – Mo) + 2,0% ДТК.

В процессе ЭИЛ определялось изменение массы катода – стали 45 и эрозии анодов от удельного времени легирования с различными электрическими параметрами.

Обработка велась электрическими импульсами от специально разработанного генератора импульсов модели “IMES” с возможностью управления от встроенного контроллера или внешнего компьютерного устройства [12] при электрических параметрах, представленных в табл. 1.

Исследовали временные зависимости суммарных и удельных эрозий анода, а также суммарных и удельных привесов катода. Эффективность процесса формирования легированного слоя (ЛС) рассчитывалась по формуле $\gamma = \Sigma \Delta_k K_{cp} t_x$, (см³/мин). Здесь t_x – порог хрупкого разрушения ЛС, то есть время обработки, после которой возникает отрицательный удельный привес катода, K_{cp} – коэффициент переноса материала за время t_x , равный отношению $K_{cp} = \Delta_k / \Delta_a$, где Δ_k и Δ_a – привес катода и эрозия анода за каждую последующую минуту легирования.

Для измерения микропрофиля использовался измеритель шероховатости TR200 фирмы TIME GROUP. Профилометр позволяет определить основные параметры, характеризующие шероховатость поверхности и предусмотренные ГОСТом 2789–73 [13]. Диапазон измерений 160 мкм. Материал пера – алмаз. Радиус кончика пера 5 мкм. Сигнал первичного профиля подвергался фильтрации с целью устранения волнистости. Средняя линия выбиралась с помощью алгоритма наименьших квадратов. Исследовали параметры R_a (среднее арифметическое из абсолютных значений отклонений профиля от средней линии); R_y (максимальный перепад высот между самой верхней и нижней точками поверхности профиля); R_z (сумма средних абсолютных значений высот пяти наибольших выступов профиля и глубин пяти наибольших впадин профиля в пределах базовой длины); R_p (наибольшая высота профиля), асимметрия профиля S_k , опорная длина профиля t_p и средний шаг неровностей профиля S_m . Анализ микрогеометрии профиля проводился с помощью программного обеспечения DataView for TR200. Перед замером калибровка прибора была осуществлена на прилагаемом к нему образце шероховатости, отклонение составило 0,2%.

Гранулометрический анализ продуктов эрозии осуществлялся по методике [14] на микроскопе МБС-10. Исследования легированного слоя на микроабразивный износ проводили на приборе CALOTEST CSM Instruments путем воздействия вращающегося стального шарика на плоский образец с добавлением эмульсии, содержащей абразивные частицы [14].

Таблица 1. Электрические параметры установки электроискрового легирования IMES

| Электрические параметры | Длительность искровых разрядов, мкс | | | |
|-------------------------|-------------------------------------|-------|-------|------|
| | 20 | 40 | 60 | 80 |
| I_p , А | 180 | 195 | 210 | 225 |
| U , В | 40 | | | |
| Частота импульсов, Гц | 400 | | | |
| Скважность | 125 | 63 | 42 | 31 |
| E , Дж | 0,144 | 0,312 | 0,504 | 0,72 |

Примечание. I_p – рабочий ток; U – напряжение; E – энергия единичного разряда.

Металлографический анализ шлифов легированных слоев проводился на микроскопе ММР-2Р, дюрометрический – на микротвердометре ПМТ-3М с нагрузкой 50 Н.

Фазовый состав покрытий исследовали с помощью рентгеновского дифрактометра ДРОН-7 в $\text{Cu K}\alpha$ -излучении. Для расшифровки дифрактограмм использовали программное обеспечение PDWin. Фазовый анализ проводили также с помощью просвечивающего электронного микроскопа ZEISS Libra-120, оснащенного HAADF-детектором и энергетическим Ω -фильтром. Исследования проводились в режимах на просвет, темного поля и электронной микродифракции. Образцы для просвечивающей микроскопии подготавливались методом электролитической полировки и ионным травлением.

Исследования ЛС на микроабразивный износ проводили на приборе CALOTEST CSM Instruments путем воздействия вращающегося стального шарика на плоский образец с добавлением эмульсии, содержащей абразивные частицы. Испытание на износ проводили по схеме «шар-плоскость» при наклонном расположении образца с прижатием к нему за счет собственной массы вращающегося шарика. Износ обеспечивается добавлением абразивной суспензии, содержащей взвешенные в масле МС 20 частички Al_2O_3 ($d_{cp} \approx 6$ мкм). После проведения испытаний диаметр эрозионной лунки измеряли, применяя оптический микроскоп МБС-10.

В результате экспериментов и обработки полученных результатов были установлены зависимости величины шероховатости и микроабразивного износа от энергии и длительности импульсов. Все остальные настраиваемые режимы установки оставались постоянными.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Эффективность процесса ЭИЛ тем выше, чем большее количество материала анода разрушится и закрепится на поверхности катода за единицу времени.

Учитывая, что установление общих закономерностей эрозии металлов и тугоплавких соединений при ЭИЛ металлических поверхно-

стей невозможно без анализа состава продуктов эрозии, были выполнены исследования продуктов эрозии материалов системы TiC-Ni-Mo-ДТК, позволившие определить характер разрушения материала анода. В табл. 2 показаны данные гранулометрического состава продуктов эрозии ЭМ. Из данных табл. 2 видно, что при ЭИЛ стали 45 продукты эрозии в основе своей представлены частицами хрупкого разрушения.

При этом введение ДТК до 1–2% (Д2, Д4) увеличивает процентное содержание жидкофазной составляющей продуктов эрозии в сравнении со сплавом Д0, а также повышается количество сферических частиц с увеличением длительности импульсов с 20 до 80 мкс.

Исследуя влияние содержания ДТК на кинетику процесса ЭИЛ, установили, что добавка датолитового концентрата в электродный материал существенно влияет на характеристики массопереноса (табл. 3).

Для сплавов системы TiC-Ni-Mo-ДТК с повышением содержания добавки суммарная эрозия анода и привес катода повышаются. Очевидно, что введение добавки концентрата снижает эрозионную стойкость сплавов TiC-Ni-Mo за счет охрупчивающего влияния оксидных компонентов, которые сегрегируют по границам зерен, ослабляя межзеренные контакты. Анализ параметров массопереноса показал, что при содержании ДТК до 2 масс.% повышение привеса катода объясняется увеличением доли эрозии электрода в жидкой фазе, что хорошо коррелирует с данными о продуктах эрозии.

Анализ значений удельного привеса катода Δ_k и удельной эрозии анода Δ_a показал, что во всех случаях наблюдается положительное значение привеса катода. Максимальные значения эрозии анода и привеса катода наблюдаются при ЭИЛ с временем легирования 1 мин/см² обрабатываемой поверхности. При повышении времени легирования наблюдается закономерное уменьшение значений Δ_k , Δ_a . Это связано с тем, что на поверхности анода образуется устойчивая «вторичная структура», снижающая значения Δ_a и соответственно Δ_k . Анализ зависимостей $\Delta_a = f(t)$, $\Delta_k = f(t)$ свидетельствует о циклическом харак-

Таблица 2. Гранулометрический состав продуктов эрозии электродного материала системы TiC-Ni-Mo-ДТК при ЭИЛ стали 45

| Электрод | Длительность, мкс | Средний диаметр частиц, мкм | | Количественная доля сферических частиц, % | Количественная доля осколочных частиц, % |
|----------|-------------------|-----------------------------|------------|---|--|
| | | сферических | осколочных | | |
| Д0 | 20 | 11,02 | 33,14 | 18,1 | 81,9 |
| Д0 | 80 | 9,74 | 40,32 | 23,7 | 76,3 |
| Д2 | 20 | 8,17 | 24,62 | 25,4 | 74,6 |
| Д2 | 80 | 7,74 | 23,74 | 45,2 | 54,8 |
| Д4 | 20 | 10,66 | 22,17 | 17,9 | 82,1 |
| Д4 | 80 | 6,93 | 27,56 | 44,6 | 55,4 |

Таблица 3. Параметры процесса механизированного ЭИЛ стали 45, частота 400 Гц

| Длительность, мкс | $\sum \Delta k \times 10^{-4}$, см ³ за время t_x | $\sum \Delta a \times 10^{-4}$, см ³ за время t_x | t_x , мин | K^{cp} , мин ⁻¹ | $\gamma \times 10^{-4}$, см ³ /мин |
|-------------------|---|---|-------------|------------------------------|--|
| Электрод Д0 | | | | | |
| 20 | 1,13 | 7,59 | 9 | 0,16 | 1,63 |
| 40 | 1,42 | 10,21 | 10 | 0,14 | 1,99 |
| 60 | 2,13 | 12,91 | 10 | 0,16 | 3,41 |
| 80 | 2,48 | 15,18 | 10 | 0,17 | 4,22 |
| Электрод Д2 | | | | | |
| 20 | 1,06 | 4,68 | 10 | 0,21 | 2,23 |
| 40 | 2,55 | 7,38 | 10 | 0,35 | 8,93 |
| 60 | 3,48 | 11,06 | 10 | 0,32 | 11,14 |
| 80 | 3,97 | 12,2 | 10 | 0,32 | 12,70 |
| Электрод Д4 | | | | | |
| 20 | 2,24 | 6,98 | 10 | 0,32 | 7,17 |
| 40 | 3,75 | 10,63 | 10 | 0,35 | 13,13 |
| 60 | 6,97 | 15,35 | 10 | 0,45 | 31,37 |
| 80 | 7,12 | 19,47 | 10 | 0,37 | 26,34 |

Таблица 4. Характеристики покрытий, полученных при ЭИЛ стали 45

| Материал электрода | Микротвердость H_{μ}^{50} , ГПа | | Толщина слоя, Мм | Сплошность, % | $K_{упр}^*$ |
|--------------------|-------------------------------------|-----------------|-------------------------------------|---------------|-------------|
| | Слой | Основа | | | |
| Д0 20 мкс | $7,83 \pm 1,31$ | $2,55 \pm 0,1$ | 0,02–0,035 ср. $0,012 \pm 0,002$ | 72 | 3,07 |
| Д0 80 мкс | $7,09 \pm 0,95$ | $2,46 \pm 0,16$ | 0,02–0,057 ср. $0,018 \pm 0,005$ | 81 | 2,88 |
| Д2 20 мкс | $8,23 \pm 0,15$ | $2,33 \pm 0,1$ | 0,02–0,037 ср. $0,009 \pm 0,002$ | 82 | 3,53 |
| Д2 80 мкс | $13,85 \pm 2,1$ | $2,26 \pm 0,15$ | 0,02–0,105 ср. $0,020 \pm 0,006$ | 91 | 6,13 |
| Д4 20 мкс | $9,95 \pm 0,75$ | $2,75 \pm 0,13$ | 0,02–0,030 ср. $0,009 \pm 0,001$ | 93 | 3,61 |
| Д4 80 мкс | $10,53 \pm 1,15$ | $2,45 \pm 0,19$ | 0,02–0,058 ср. $0,014 \pm 0,003$ | 97 | 4,3 |

$K_{упр}^*$ – коэффициент упрочнения, равный отношению $H_{\mu}^{лс} / H_{\mu}^{основа}$, где H_{μ} – микротвердость легированного слоя и основы соответственно.

тере хрупкого разрушения материала анода. Циклический характер изменения эрозии анода связан с образованием «вторичной структуры», которая с повышением времени обработки характеризуется увеличением плотности дислокаций и образованием экранирующей фазы на аноде. Внешние термомеханические воздействия, а также релаксация напряжений приводят

к увеличению эрозионной способности электродного материала и разрушению «вторичной структуры».

Из данных табл. 3 видно, что при 1% ДТК в TiC-Ni-Mo увеличивается эффективность процесса при длительности 80 мкс в 3 раза по сравнению с той же длительностью для сплава Д0, а при добавке 2% – в 6 раз. Повышение частоты

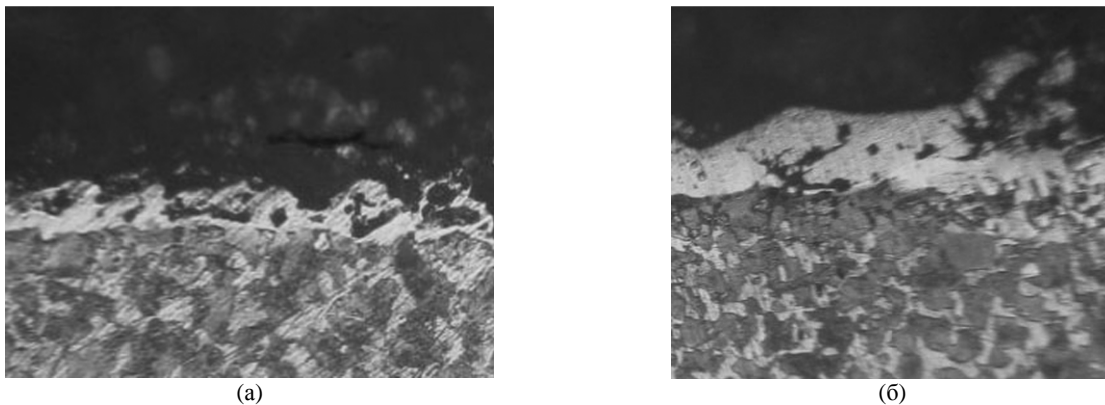


Рис. 2. Характерный вид микроструктуры ЛС, полученного после ЭИЛ стали 45 материалом на основе карбида титана Д2 при длительности (700 \times): (а) 20 мкс; (б) 80 мкс.

следования импульсов с 20 до 80 мкс во всех случаях увеличивает массоперенос и эффективность процесса ЭИЛ.

Результаты влияния ДТК на характеристики безвольфрамовых покрытий приведены в табл. 4. Металлографический анализ микроструктуры ЛС, полученных ЭИЛ электродами TiC-Ni-Mo-ДТК, показал, что повышение содержания ДТК до 2% несколько снижает твердость и толщину слоя при длительности импульсов 20 мкс, однако наличие концентрата в сплаве способствует улучшению характеристик формируемого слоя (рис. 2). Большой плотностью нанесенного слоя обладают образцы, легированные сплавами Д2 и Д4, микротвердость ЛС наибольшая у сплава Д2 при длительности импульсов 80 мкс. Белый слой (БС) представляет собой аустенит, насыщенный дисперсными карбидами Ti, Cr, Mo, Fe. Под этим слоем находится зона термического влияния (ЗТВ), являющаяся зоной отпуска (твердость ЗТВ ниже твердости основы). Предполагается, что БС образуется из жидкой фазы путем перемешивания с основой и взаимопроникающей диффузии.

С повышением содержания ДТК в материале электрода увеличивается содержание кремния и бора. Кремний вызывает охрупчивание, образование оксидов; бор, будучи поверхностно активным элементом, располагается в пограничных областях, затрудняя диффузию углерода и способствуя образованию интерметаллидов.

Введение ДТК в сплавы способствует улучшению характеристик ЛС. Коэффициент упрочнения K представлен в табл. 4. Видно, что наибольший эффект упрочнения достигнут при ЭИЛ сплавами Д2 и Д4 на максимальной длительности электрических импульсов.

Свойства ЛС определяются фазовым составом покрытий, который отличается от состава материала электрода. По данным рентгенофазового анализа, покрытия, кроме основной фазы TiC, содержат фазу FeNi. Фазовый анализ покрытий уточнялся с помощью просвечивающей элек-

тронной микроскопии. На поверхности катода обнаружены интерметаллиды Ni-Mo-Fe, $Fe_{36}Mo_{10}$, Ni_3Ti_2Si , $Ni_4Si_7Ti_4$ и др. Образование интерметаллидов с участием никеля, молибдена и железа является следствием микрометаллургических процессов, протекающих на катоде в результате перемешивания и химического взаимодействия компонентов легирующего сплава с материалом катода. Электронная дифракция показала, что в покрытии, полученном электродом с 2% ДТК, появляются бориды титана различной стехиометрии – TiB_2 Ti_2B_5 . Кроме основной фазы TiC появляются фазы Ni_3Ti и SiC (рис. 3).

Параметры качества поверхностного слоя взаимосвязаны с эксплуатационными свойствами. С увеличением высотных параметров шероховатости (R_a , R_z , R_{max} , R_p) возрастает коэффициент трения, а при увеличении t_p и S_m , наоборот, снижается. Износостойкость поверхности повышается с увеличением параметра t_p и с уменьшением R_p . Контактная жесткость зависит от параметров t_p и S_m [10].

Как видно из рис. 4, 5 и табл. 5, шероховатость покрытий возрастает с увеличением длительности импульса. Возрастание шероховатости поверхности объясняется тем, что при увеличении длительности импульса увеличивается энергия разряда и при одновременном механическом воздействии и высокой скорости охлаждения происходит более интенсивное перемешивание материалов анода и катода. Установили, что добавка ДТК в электродный материал существенно влияет на характеристики шероховатости поверхности. При увеличении ДТК до 1–2% (Д2, Д4) увеличивается процентное содержание жидкофазной составляющей продуктов эрозии в сравнении со сплавом Д0, а также возрастает количество сферических частиц с увеличением длительности импульсов с 20 до 80 мкс, что способствует улучшению условий формирования ЛС, приводящих к уменьшению шероховатости.

Влияние формы неровностей на эксплуатационные показатели качества детали параметром R_a



Рис. 3. Электронная дифрактограмма ЛС, полученного электродом Д4: (а) Ti_2B_5 ; (б) SiC.

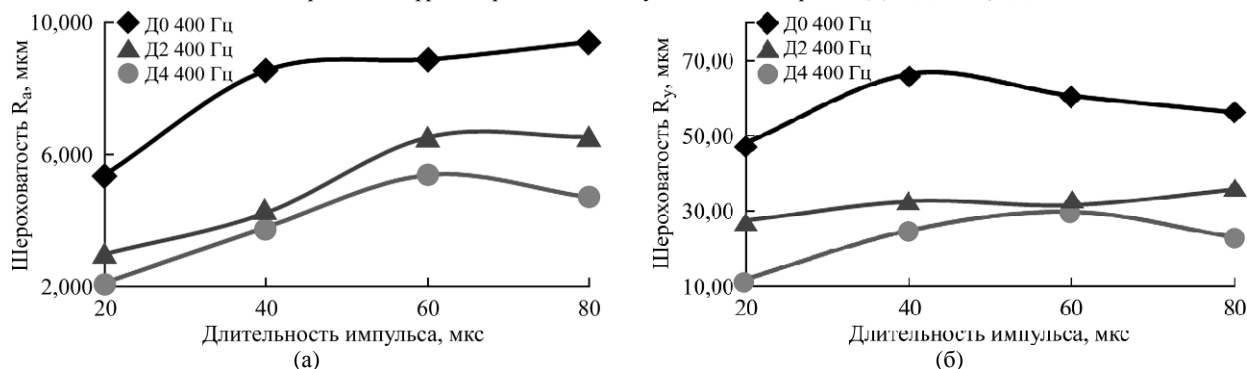


Рис. 4. Зависимость параметров R_a (а) и R_y (б) от длительности импульса.

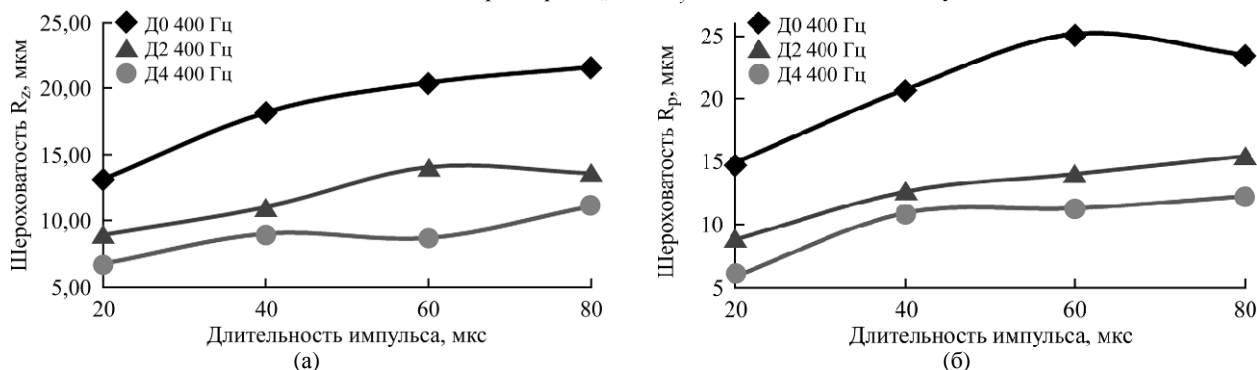


Рис. 5. Зависимость параметров R_z (а) и R_p (б) от длительности импульса.

Таблица 5. Параметры микрогеометрии поверхности

| Образец | R_a , мкм | R_z , мкм | R_y , мкм | R_p , мкм | S_m , мкм | S_k |
|------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|--------|
| Д0 400 Гц 20 мкс | 5,382 | 13,150 | 48,040 | 14,970 | 0,222 | 0,245 |
| Д0 400 Гц 40 мкс | 8,556 | 18,280 | 66,510 | 20,760 | 0,222 | -0,637 |
| Д0 400 Гц 60 мкс | 8,900 | 20,490 | 60,880 | 25,180 | 0,222 | 0,888 |
| Д0 400 Гц 80 мкс | 9,435 | 21,690 | 56,310 | 23,540 | 0,235 | -0,154 |
| Д2 400 Гц 20 мкс | 2,981 | 9,005 | 27,340 | 8,895 | 0,160 | 0,354 |
| Д2 400 Гц 40 мкс | 4,232 | 11,060 | 32,590 | 12,680 | 0,174 | 0,342 |
| Д2 400 Гц 60 мкс | 6,534 | 14,090 | 31,430 | 14,090 | 0,266 | -0,885 |
| Д2 400 Гц 80 мкс | 6,546 | 13,620 | 35,840 | 15,460 | 0,235 | -0,047 |
| Д4 400 Гц 20 мкс | 2,111 | 6,813 | 11,640 | 6,013 | 0,126 | 0,230 |
| Д4 400 Гц 40 мкс | 3,794 | 9,039 | 24,840 | 10,980 | 0,200 | 0,024 |
| Д4 400 Гц 60 мкс | 5,386 | 8,720 | 29,870 | 11,350 | 0,343 | -0,764 |
| Д4 400 Гц 80 мкс | 4,715 | 11,170 | 23,100 | 12,330 | 0,235 | 0,163 |

однозначно оценить нельзя, так как при различных формах неровностей значения R_a могут быть одинаковыми. Для лучшей оценки свойств шероховатости необходимо знать ее высотные, шаговые параметры и параметры формы кривой t_p . Износостойкость, контактная жесткость и другие

эксплуатационные свойства связаны с фактической площадью их контакта. Из анализа кривых Аббота, приведенных на рис. 6, видно, что при увеличении ДТК до 1–2% происходит возрастание средней относительной опорной длины профиля на разных уровнях. В связи с ростом пара-

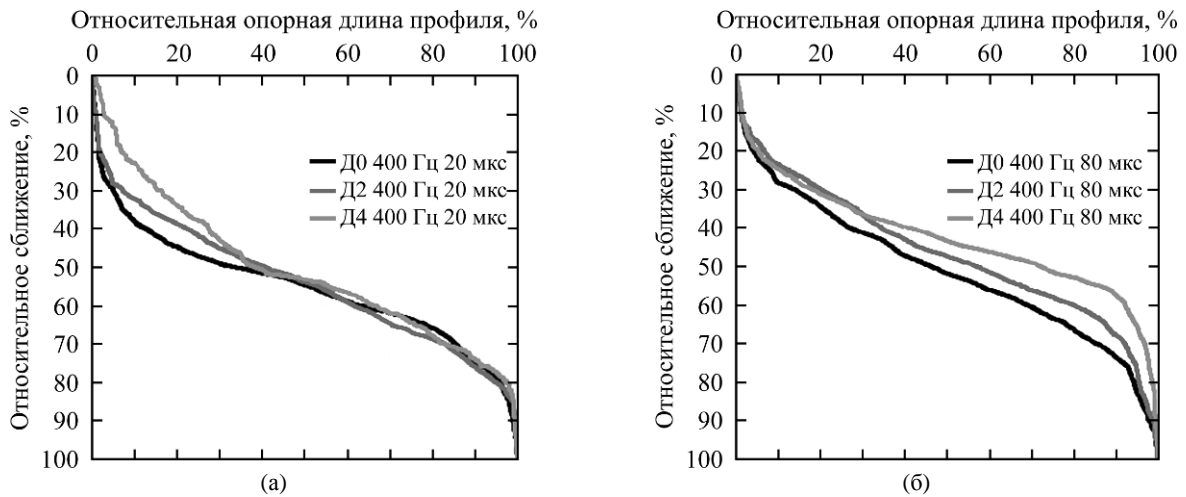


Рис. 6. Кривая Аббота: (а) с длительностью импульсов 20 мкс; (б) с длительностью импульсов 80 мкс; 400 – частота следования электрических импульсов в Гц.

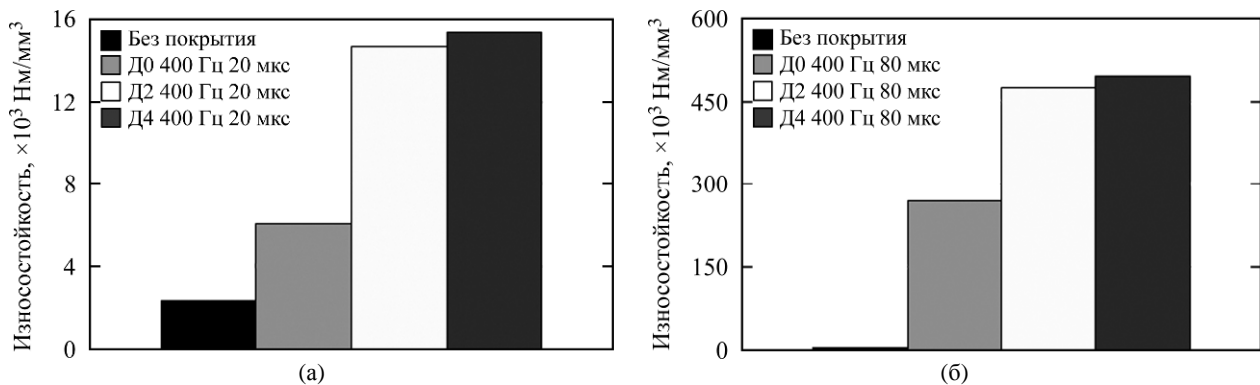


Рис. 7. Износостойкость ЛС на стали 45 с покрытиями из сплавов Д0 и Д2, Д4 с добавкой датолитового концентрата: (а) с длительностью импульсов 20 мкс; (б) с длительностью импульсов 80 мкс; 400 – частота следования электрических импульсов в Гц.

метра t_p отмечается расширение площади фактического контакта, способствующее повышению контактной жесткости.

Проанализировав данные по асимметрии профиля поверхности покрытий (табл. 5), получили как положительные, так и отрицательные значения. При этом обнаружены выступы большой высоты (рис. 5б), что может послужить прорыву смазочной пленки и непосредственному контакту металлов. Поэтому перед эксплуатацией полученных покрытий необходимо провести процесс приработки для уменьшения значений шероховатости, так как выступы приработанной поверхности имеют значительно меньшую кривизну в вершинах, чем выступы неприработанной поверхности, а впадины профиля могут служить карманами для смазочного масла.

Исследования ЛС на микроабразивный износ приведены на рис. 7. Видно, что наилучшей износостойкостью обладает покрытие с 2% добавкой, полученное при частоте следования импульсов 400 Гц и длительности 80 мкс. Полученные данные при исследовании ЛС на микроабразивный износ хорошо коррелируют с данными о шероховатости поверхности. Параметры микроабразивного износа при длительности

импульсов 80 мкс в 14 раз выше, чем при длительности 20 мкс.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Изучение процесса формирования ЛС на стали 45 с помощью механизированного ЭИЛ с использованием электродов из TiC с Ni-Mo добавкой позволило установить, что при увеличении длительности импульса повышается шероховатость поверхности покрытия. Введение в состав электродного материала 1–2 масс.% добавки борсодержащего минерального сырья (датолитового концентрата) уменьшает шероховатость поверхности ЛС.

Таким образом, созданные безвольфрамовые композиционные ЭМ на основе карбида титана с никель-молибденовой связкой и добавкой борсодержащего минерального сырья (датолитового концентрата) позволяют получать поверхностные слои на стали 45 высокой микротвердости (10,53–13,85 ГПа), повышенной износостойкости (в сотни раз по сравнению со сталью 45). Представляется перспективным использование технологии СВС-экструзии для производства электродных материалов для ЭИЛ. Также перспективно использование в качестве добавки в элект-

тродный материал датолитового концентрата, который присутствует в нем в виде стеклофазы, повышающей триботехнические характеристики покрытий.

Авторы благодарят сотрудников Института материаловедения ХНЦ ДВО РАН за помощь в проведении и обсуждении результатов экспериментов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Лазаренко Б.Р., Лазаренко Н.И. *Электроискровая обработка токопроводящих материалов*. М.: Изд. АН СССР, 1968. 182 с.
2. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца. 1985. 196 с.
3. Верхотуров А.Д., Парамонов А.М., Бондарь В.Т. *Порошковая металлургия*. 1980, 7(211), 90–94.
4. Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Верхотуров А.Д., Михайлюк А.И., Беляков А.В., Коневцов Л.А. *ЭОМ*. 2013, 49(5), 21–44.
5. Николенко С.В., Верхотуров А.Д. *Новые электродные материалы для электроискрового легирования*. Владивосток: Дальнаука, 2005. 219 с.
6. Шевелева Т.А., Верхотуров А.Д., Николенко С.В. и др. Влияние добавок датолитового концентрата в электродные материалы TiC-Ni-Mo на свойства поверхностного слоя сталей после электроискрового легирования. *ЭОМ*. 1991, (1), 26–30.
7. Nikolenko S.V., Suy N.A., Pugachevskii M.A., Metlitskaya L.P. *Russian Engineering Research*. 2013, 33(5), 258–264.
8. Ковальченко М.С., Паустовский А.В., Кириленко С.Н. и др. *Порошковая металлургия*. 1984, (6), 47–50.
9. Подлесов В.В., Кудряшов А.Е., Левашов Е.А., Котов Р.Н. *ЭОМ*. 1995, (3), 9–12.
10. Николенко С.В., Верхотуров А.Д., Сую Н.А. Создание и исследование электродов на основе карбидов вольфрама и титана для механизированного электроискрового легирования. *ЭОМ*. 2015, 51(1), 38–44.
11. Сергеев А.Г., Латышев М.В., Терегеря В.В. *Метрология, стандартизация, сертификация*. М: Логос, 2003. 596 с.
12. Сую Н.А., Николенко С.В. *Программа генерации микросекундных импульсов для установки электроискрового легирования* [Электронный ресурс]. М.: Ф «ВНТИЦ», 2011. Рег. №2011611649. – 1 электрон. опт. диск (CD-ROM).
13. Намитоков К.К. *Электроэрозионные явления*. М.: Энергия, 1978. 456 с.
14. Kusano Y., Van Acker Y., Hutchings I.M. *Surf Coat Tech*. 2004, 183(2–3), 312–327.

Поступила 30.04.15

После доработки 04.09.15

Summary

The work is devoted to the study of the influence of parameters of the electric-discharge and electrode materials for the electrospark alloying using boron-containing additives of mineral raw materials on the parameters of micro-geometry and microabrasive wear surface coatings obtained by electrospark alloying. It is found that the longer the electric-discharge duration (from 20 ms to 80 ms), the higher the surface roughness. Injection of 1–2% raw boron improves the physic-chemical properties of the alloyed layer, reduces the roughness, and increases the wear resistance.

Keywords: electrospark alloying, electrode materials, titanium carbide, datolite concentrate, roughness, wear resistance.

Гель-хроматографическое разделение бор-глюконатного электролита для получения нанокристаллических Co-W покрытий: состав и электрохимическая активность компонентов.

Часть 1. Разделение и состав компонентов

С. С. Белевский^a, В. А. Буравец^a, С. П. Ющенко^{a,b}, И. М. Згардан^c, * А. И. Дикусар^{a,b}

^aИнститут прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академическая, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, *e-mail: dikusar@phys.asm.md

^bПриднестровский госуниверситет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь

^cQUEST SRL, г. Флорешты, Республика Молдова

Применением гель-хроматографического (гель-фильтрационного) метода осуществлено исследование состава бор-глюконатного электролита, используемого для получения нанокристаллических Co-W покрытий и его деление на фракции по величинам молекулярных масс составляющих. Показано, что вводимые в электролит борная кислота (как буферизирующая добавка) и хлорид натрия (для повышения электропроводности) образуют с глюконатом соответствующие комплексы, причем большей молекулярной массой обладает глюконатборный комплекс. Выделены 3 фракции соединений с различной молекулярной массой, включая фракции, содержащие Co-глюконатборный и W-глюконатборный комплексы. Показано, что образование соответствующих высокомолекулярных комплексов – процесс медленный, следствием чего является зависимость объемных свойств электролита от времени.

Ключевые слова: электроосаждение, индуцированное соосаждение, Co-W покрытия, бор-глюконатный электролит, гель-хроматография, гель-фильтрация.

УДК 541.135 + 546-3

Электролитическое получение сплавов металлов группы железа с вольфрамом является одним из трендов современного электрохимического материаловедения в силу, с одной стороны, перспективных функциональных свойств получаемых покрытий (механических, антикоррозионных, магнитных и др.), а с другой – поскольку они могут быть альтернативой широко используемым в настоящее время хромовым покрытиям [1]. Интерес к исследованию фундаментальных особенностей получения таких покрытий диктуется еще и тем, что электроосаждение сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами (вольфрамом, молибденом, рением) относится к категории аномального [2]. Элементный состав получаемых слоев невозможно предсказать на основе классических электрохимических представлений о формировании состава сплава при электроосаждении. Процесс электроосаждения подобного рода получил название индуцированного соосаждения [1–6]. Частным случаем индуцированного соосаждения металлов группы железа с тугоплавкими металлами является электроосаждение Co-W покрытий из цитратных и глюконатных растворов [1–3, 7–24]. Известно также, что такие покрытия, как правило, являются нанокристаллическими [1, 8–10, 14, 15, 18, 20–23].

Особенностью электролитов, используемых для получения сплавов (двойных и тройных соединений металлов группы железа с тугоплавкими металлами), является наличие комплексов металлов. Несмотря на значительное число работ, посвященных комплексам металлов, образующимся в электролитах для получения сплавов (цитратных и глюконатных, см., например, [1, 2, 25–27] и др.) состав комплексов, из которых происходит осаждение, как правило, неизвестен. В работах [28, 29] было показано, что это комплексы и ассоциаты с высокой молекулярной массой. Следствием этого могут быть особенности использования таких растворов в качестве электролитов. В частности, их свойства (электропроводность, вязкость) могут сильно изменяться просто при стоянии, до использования в качестве электролита [30]. Это, в свою очередь, может приводить к влиянию времени выдержки электролита до электроосаждения на функциональные свойства покрытия (например, микротвердость) [31]. Именно существование комплексов и ассоциатов с высокой молекулярной массой может являться фактором, замедляющим установления равновесий в растворе и, как следствие, наличие такого необычного явления, как макроскопический размерный эффект

микротвердости электроосажденных слоев [31]. Наличие таких комплексов в электролите в процессе электроосаждения может приводить к полимеризации компонентов раствора [32].

Указанные выше особенности комплексных электролитов, используемых для получения нанокристаллических сплавов металлов группы железа с тугоплавкими металлами, диктуют методы их исследования. Очевидно, что для изучения таких растворов целесообразно применение методов, обычно используемых в белковой химии, в частности, гель-хроматографическое разделение и исследование [28–30] в сочетании с вольтамперометрическими методами определения электрохимической активности. В [30] с использованием гель-хроматографического разделения было показано, что именно фракции электролита с высокой молекулярной массой ответственны за изменение таких его свойств, как электропроводность и вязкость.

Настоящая работа посвящена применению новой модификации использованной ранее [28–30] гель-фильтрации и исследованию борглюконатного электролита для получения Co-W покрытий. Цель исследования – применение этого метода для определения природы возможных комплексов и ассоциатов в растворе на основе разделения электролита с использованием гель-хроматографической колонки (по разнице молекулярных масс компонентов) в сочетании со спектрофотометрической их идентификацией с последующим определением электрохимической активности.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Использованная методика гель-хроматографического разделения электролита была основана на описанной в [28, 29], однако по сравнению с ней была существенно модифицирована.

Измерение, стабилизация скорости потока и подготовка элюента. В настоящей работе (так же, как и в [28, 29]) гель-хроматографическое разделение компонентов электролита осуществлялось на вертикально расположенной колонке, заполненной сорбентом (гранулированный полиакриламид) и прокачиваемой элюентом (вода) с заданной скоростью (1 мл/мин.). Детектирование продуктов разделения исследуемой пробы (0,5 мл), после введения ее в хроматографическую колонку, проводилось путем измерения оптической плотности исходящего из колонки раствора в УФ области при длине волны 230 нм. Поскольку исходный раствор содержал компоненты с различной молекулярной массой, а фракции, отличающиеся молекулярной массой, характеризуются разным временем удержания в хроматографической колонке, то, собственно,

хроматограмма представляла собой зависимость оптической плотности от объема элюента, прошедшего через колонку (или времени, так как скорость потока элюента постоянна) [33]. Точность и воспроизводимость таких хроматограмм в сильной степени зависят от точности фиксации скорости прокачивания элюента через колонку. В настоящей работе фиксация скорости потока осуществлялась гравиметрическим методом. Емкость с элюентом (водой) взвешивалась на электронных весах BEL M17021, сопряженных с компьютером, что обеспечивало автоматическую регистрацию изменения массы. Регистрация значений массы пропущенного растворителя осуществлялась по команде компьютера и точно соответствовала значению оптической плотности раствора в текущий момент. Таким образом, мы получили не усредненное значение скорости прокачки носителя, а мгновенное значение количества прошедшего растворителя для каждой измеряемой точки. Такой подход позволил значительно повысить воспроизводимость положения и формы хроматографических пиков.

Для стабилизации скорости прокачки элюента через колонку перед ней в систему была включена эластичная трубка из тонкой резины, которая играла роль демпфера и компенсировала пульсации, возникавшие в процессе работы перистальтического насоса. В процессе проведения экспериментов в хроматографической колонке накапливалось некоторое количество воздуха, выделяющегося из воды, что приводило к формированию воздушных полостей, нарушающих нормальную работу колонки. Резкое падение давления растворителя на выходе из хроматографической колонки также приводило к выделению растворенного воздуха и его последующего накоплению в кювете, что вызывало искажение реальных значений оптической плотности и соответственно приводило к ошибкам при ее регистрации. Чтобы избежать этих негативных факторов проводили деаэрацию воды путем ее длительного кипячения непосредственно перед экспериментом с последующим охлаждением в сосуде с минимальной свободной поверхностью.

Состав сорбента хроматографической колонки также был изменен. Сорбент Bio-Gel P-4 с диаметром гранул 50–150 меш и «пределом исключения» молекул из гранул <3600 а.е.м., использовавшийся в предыдущих работах [28, 29], был заменен на Bio-Gel P-2 с меньшим диаметром гранул (200–400 меш) и меньшим «пределом исключения» молекул из гранул (<1600 а.е.м.), что позволило улучшить степень деления исследуемого раствора.

Способ измерения оптической плотности раствора, проходящего через колонку, был

модифицирован. Спектрофотометр Specord M40 был переоборудован для компьютерной записи результатов измерений. В режиме реального времени хроматограмма записывалась в файл и выводилась на экран монитора в координатах «количество пропущенного элюента (время) – оптическая плотность».

Для контроля воспроизводимости результатов и качества деления хроматографической колонки в каждую вносимую в колонку пробу добавлялось 0,1 мл водного раствора BSA (бычий сывороточный альбумин), не взаимодействующего с компонентами раствора электролита и выполняющего роль репера. Положение пика этого белка соответствует свободному объему колонки и позволяет судить о работоспособности всей системы.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

В табл. 1 приведены составы исследованных электролитов. Были исследованы бор-глюко-натный электролит состава, приведенного в таблице (электролит 9, рН = 6,5), [11–13, 23, 24, 29, 31], а также его составляющие (электролиты 1–8 при том же значении рН).

На рис. 1 представлена типичная хроматограмма бор-глюко-натного электролита (электролит 9).

Как видно из рисунка, при использовании данного метода разделения имеет место выделение 3-х фракций соответствующих различным молекулярным массам компонентов (фракции с более высокими молекулярными массами выйдут из колонки раньше).

Из результатов, представленных на рис. 2, видно, что глюконат натрия образует соединение с борной кислотой. Это следует из наличия на хроматограмме электролита 5 специфической области поглощения (рис. 2б). Причем время выхода этого комплекса из колонки меньше, чем чистого глюконата (электролит 2, рис. 2а). А это, в свою очередь, свидетельствует об увеличении молекулярной массы. Хроматограмма, соответствующая электролиту 4 (рис. 2б), свидетельствует об образовании двух глюконат-хлоридных комплексов с различной молекулярной массой. Очевидно также, что при введении борной кислоты в хлоридно-глюко-натную смесь образуется ион глюконатборной кислоты, аналогичный хорошо известной маннитборной кислоте, используемой в аналитической химии [34]. Эта реакция сопровождается ростом молекулярной массы органической молекулы, что видно из рис. 2б. В электролите 6 образуются 2 группы соединений с различной молекулярной массой, одна из которых (с большей молекулярной мас-

сой) представляет собой глюконат-борный комплекс, а другая – смесь глюконата и хлорида (рис. 2в).

Видно также, что третий пик на геле-хроматограмме рис. 1 представляет собой смесь глюконата с хлоридом и, возможно, их продуктов взаимодействия, а первый и второй включают анион глюконатборной кислоты. Таким образом, введение в электролит борной кислоты в качестве буферизирующей добавки, а хлорида натрия для повышения его электропроводности в итоге приводит к образованию соответствующих соединений с большей молекулярной массой.

Результаты геле-хроматографического разделения, представленные на рис. 3, свидетельствуют в пользу того, что первый пик на хроматограмме рис. 1 соответствует кобальтсодержащим, а второй вольфрамсодержащим комплексам с глюконатборным соединением, в то время как гидратированный ион кобальта не поглощает при использованной длине волны (рис. 2).

Полученные результаты позволили перейти к препаративному разделению составляющих электролита на три фракции. На рис. 4 представлены объемы фракций отбиравшихся при элюировании. При препаративном разделении первая и вторая фракции составляли ~ 7 мл, а третья ~ 9 мл. Всего было проведено 17 делений. Соответствующие фракции от каждого эксперимента объединялись. Затем каждая из проб концентрировалась в роторном испарителе (объем доводился до ~ 50 мл), и полученный раствор подвергался анализу на содержание вольфрама и кобальта (методика определения описана в [29]), после чего проводилось исследование электрохимической активности фракций методом циклической вольтамперометрии, результаты которой будут представлены в сообщении II.

Результаты, представленные в табл. 2, показывают, что если первая фракция представляет собой кобальтовые комплексы, «загрязненные» вольфрамом, то вторая и третья фракции – вольфрамсодержащие комплексы, «загрязненные» кобальтом. Так, например, I фракция содержит ~ 70% всего кобальта, введенного в колонку, а II фракция ~ 75% всего вольфрама. Соответственно III фракция содержит ~ 3% Co и ~ 15% W. Данные, представленные в табл. 2, свидетельствуют также о точности анализа (наличие баланса по кобальту и вольфраму). Видно, что с точностью 2–7% такой баланс между содержанием кобальта и вольфрама, внесенного в колонку и обнаруженного после фракционного разделения, соблюдается.

В работах [30, 31] было показано, что свойства используемых цитратного и глюконатного электролитов изменяются во времени после их приготовления, следствием чего является изме-

Таблица 1. Состав и концентрация исследованных электролитов

| Электролит | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------------------------------------|---|---|---|---|---|---|---|---|---|
| CoSO ₄ 0,05 | + | - | - | - | - | - | + | - | + |
| Na ₂ WO ₄ 0,05 | - | - | - | - | - | - | - | + | + |
| Глюконат Na 0,55 | - | + | - | + | + | + | + | + | + |
| H ₃ BO ₃ 0,65 | - | - | - | - | + | + | + | + | + |
| NaCl 0,51 | - | - | + | + | - | + | + | + | + |

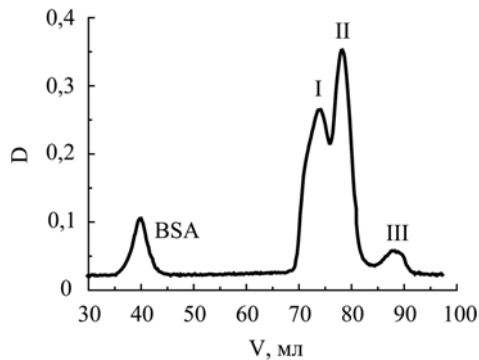


Рис. 1. Гель-хроматограмма бор-глюконатного электролита.

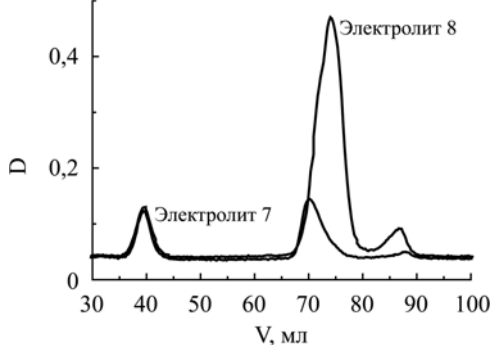


Рис. 3. Сравнение гель-хроматограмм, содержащих только соль кобальта и только вольфрамат при наличии в растворе также остальных компонентов (электролиты 7 и 8).

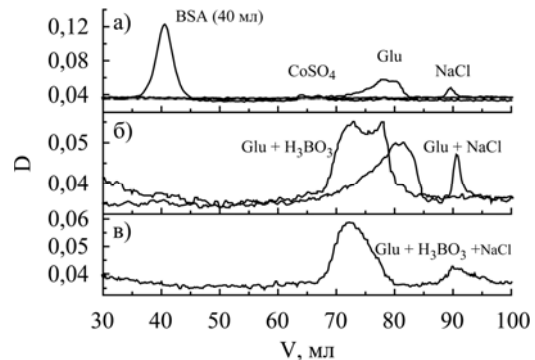


Рис. 2. Гель-хроматограммы составляющих электролита (электролиты 1–6).

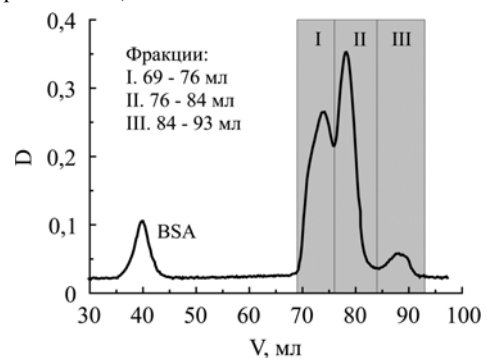


Рис. 4. Разделение электролита на фракции.

Таблица 2. Содержание вольфрама и кобальта во фракциях после гель-хроматографического разделения

| Фракция | Co, мг | W, мг | Co:W (ат.%) |
|-----------------------------|------------|-------------|-------------|
| I | 6,64 | 3,02 | 6,8:1 |
| II | 2,66 | 23,82 | 1:2,9 |
| III | 0,32 | 4,70 | 1:4,7 |
| Сумма, мг: | 9,62 (93%) | 31,54 (98%) | |
| Всего внесено в колонку, мг | 10,33 | 32,2 | |

нение свойств осажденного слоя в зависимости от времени выдержки электролита после приготовления, то есть до начала электроосаждения [31]. Результаты, представленные на рис. 5, показывают, что наблюдаемые ранее изменения свойств являются следствием химических процессов, приводящих к увеличению оптической плотности фракций, соответствующих высокомолекулярным компонентам электролита (фракций I и II). Причем в первые сутки идет интенсивный рост содержания первой (I) фракции, а впоследствии – второй (II) (рис. 5).

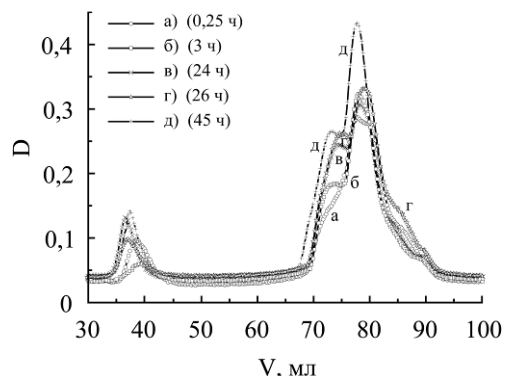


Рис. 5. Динамика изменения состава фракций электролита во времени.

Регистрируемые пики (фракции) на хроматограммах, вероятнее всего, являются суперпозицией сигналов группы комплексных соединений с близкими молекулярными массами. Наибольший интерес представляют фракции I и II, так как именно в них содержится основное количество кобальта и вольфрама соответственно. К сожалению, на данном этапе исследований использование метода гель-хроматографического разделения с выбранным сорбентом не позволило выделить фракцию, содержащую Co-W комплекс. Такой комплекс может присутствовать в растворе, как это предполагалось, например в [29], но его существование на основании данных настоящего исследования нельзя доказать, так как он не был выделен в виде чистого соединения (отдельной фракции). Однако это не доказывает его отсутствия (невозможности образования), поскольку существуют два фактора, препятствующих его обнаружению при использовании метода гель-хроматографии:

1. Суперпозиция. Если Co-W комплекс и существует в растворе, то его сигнал (пик) может быть маскирован сигналом от других комплексных соединений кобальта или вольфрама, имеющих близкую молекулярную массу.

2. Неустойчивость Co-W комплекса. Прочность Co-W комплекса настолько низка, что он полностью разрушается по мере прохождения по колонке и, как результат, на хроматограммах, мы наблюдаем только сигнал от наиболее прочных его составных частей (комплексных соединений), часть из которых попадает в первую фракцию (содержащую кобальт), а остальные во вторую фракцию (содержащую вольфрам). Из этого следует, что если Co-W комплекс и образуется в растворе, то концентрация его должна быть значительно меньше исходных концентраций металлов (кобальта /вольфрама).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования показывают, что вводимые в состав глюконатного электролита для получения нанокристаллических Co-W покрытий борная кислота (как буферизирующая добавка) и хлорид натрия (для повышения электропроводности) образуют с глюконатом натрия соответствующие комплексы, причем наибольшей молекулярной массой обладает глюконатборный комплекс. Применение модифицированного метода гель-хроматографического разделения (гель-фильтрации) позволяет выделить 3 группы соединений с близкими молекулярными массами. Использованный сорбент в сочетании с модификацией всей методики (контроль скорости потока элюента, способ измерения оптической плотности и др.) в сравнении с

ранее примененным [29, 30] обеспечивает более тонкое деление на фракции, но не позволяет зафиксировать наличие в растворе Co-W комплекса, хотя и исключать его существование в растворе пока нет оснований. Результаты гель-хроматографического разделения демонстрируют, что образование соответствующих высокомолекулярных комплексов – процесс медленный, следствием чего является зависимость объемных свойств электролитов (электропроводности, вязкости) от времени, что проявляется также во влиянии на механические свойства получаемых покрытий.

Работа выполнена в рамках институционального проекта «Физико-химические методы и инженерные аспекты получения новых материалов и поверхностей для многомасштабных технологий» (15.817.02.05А), европейского проекта № 295202 (Oil & Sugar), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Tsyntaru N., Cesiulis H., Donten M., et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(6), 491–520.
2. Eliaz N., Gileadi E. *Mod Aspect Electrochem.* 2008, **42**, 191–301.
3. Brenner A. *Electrodeposition of Alloys. Principle and Practice.* New York and London: Academic Press, 1963. 658 p.
4. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 885–893.
5. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1996, **143**, 893–899.
6. Podlaha E.J., Landolt D. *J Electrochem Soc.* 1997, **144**, 1672–1680.
7. Donten M., Stojek Z., Osteryoung J.G. *J Electrochem Soc.* 1993, **140**, 3417–3424.
8. Donten M., Stojek Z. *J Appl Electrochem.* 1996, **26**, 665–672.
9. Donten M., Stojek Z., Cesiulis H. *J Electrochem Soc.* 2003, **150**, C95–C98.
10. Ibrahim M.A.M., Abd El Rehim S.S., Moussa S.O. *J Appl Electrochem.* 2003, **33**, 627–633.
11. Capel H., Shipway P.H., Harris S.J. *Wear.* 2003, **255**, 917–923.
12. Weston D.P., Harris S.J., Shipway P.H., et al. *Electrochim Acta.* 2010, **55**, 5695–5708.
13. Weston D.P., Harris S.J., Capel H., et al. *Trans Inst Met Finish.* 2010, **88**, 47–56.
14. Tsyntaru N., Belevsky S., Dikusar A., et al. *Trans. Inst. Metal Finish.* 2008, **86**, 301–307.
15. Tsyntaru N., Cesiulis H., Budreika A., et al. *Surf. Coat. Technol.* 2012, **206**, 4262–4269.
16. Tsyntaru N., Dikusar A., Cesiulis H., et al. *Powder Metall Met Ceram.* 2009, **48**, 419–428.

17. Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2010, **46**, 570–578.
18. Vasauskas V., Padgurskas J., Rukuiza R., et al. *Mechanika.* 2008, **72**(4), 21–27.
19. Admon U., Dariel M.P., Gundbaum E., Lodder J.C. *J Appl Phys.* 1987, **62**, 1943–1948.
20. Park D.Y., Ko J.M. *J Korean Electrochem. Soc.* 2003, **6**, 236–241.
21. Sasikumar D., Ganesan S. *Dig J Nanomater. Bios.* 2010, **5**, 236–241.
22. Tsyntaru N., Cesiulis H., Pellicer E., et al. *Electrochim Acta.* 2013, **104**, 94–103.
23. Weston D.P., Gill S.P.A., Fay M., et al. *Surf Coat Technol.* 2013, **226**, 75–83.
24. Готеляк А.В., Данильчук В.В., Дикусар А.И., Силкин С.А. *Известия ВУЗов. Химия и химическая технология.* 2014, **57**(6), 78–82.
25. Tsyntaru N., Cesiulis H., Pelliser E., et al. *Electrochim Acta.* 2013, **104**, 94–103.
26. Llopis E., Ramires J.A., Cervilla A. *Transition Met Chem.* 1986, **11**, 489–494.
27. Survila A., Moskus Z., Kanapeckaitė S. *Electrochim Acta.* 2000, **46**, 571–577.
28. Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2012, **48**(1), 97–98.
29. Shulman A.I., Belevskii S.S., Yushchenko S.P., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2014, **50**(1), 9–17.
30. Belevskii S.S., Kosova A.P., Yushchenko S.P., et al. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2011, **47**(1), 4–8.
31. Silkin S.A., Gotelyak A.V., Tsyntaru N.I., Dikumar A.I. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2015, **51**(3), 228–234.
32. Berkh O., Burstein L., Shacham Y., Gileadi E. *J Electrochem Soc.* 2011, **158**(6), F85–F91.
33. Остерман Л.А. *Хроматография белков и нуклеиновых кислот.* М.: Наука, 1985. 536 с.
34. Гиллебранд В.Ф., Лендель Г.Э., Брайт Г.А., Гофман Д.И. *Практическое руководство по неорганическому анализу.* М.: Химия, 1966, 1112 с.

Поступила 23.04.15

После доработки 21.04.16

Summary

The research of boron gluconate electrolyte for obtaining nanocrystalline Co-W coatings and its separation by molecular weights components has been carried out by gel-filtration. It is shown that the electrolyte is introduced into boric acid (as bufferings agent) and sodium chloride (to increase conductivity) to form appropriate gluconate complexes in the solution. A gluconate-boron complex has a larger molecular weight. Three fractions with different molecular weights, including the fractions containing the Co-boron-gluconate and W-boron-gluconate complexes, are identified. It is shown that the formation of the appropriate macromolecular complexes is a slow process, resulting in the dependence of the electrolyte properties on time.

Keywords: electrodeposition, induced codeposition, Co-W coatings, boron-gluconate electrolyte, gel-chromatography, gel-filtration.

Неустойчивость капли по отношению к собственному или поляризационному заряду

* А. И. Григорьев, С. О. Ширяева, Н. А. Петрушов

Ярославский государственный университет им. П.Г. Демидова,
ул. Советская, 14, г. Ярославль, 150000, Россия, *e-mail: grig@uniyar.ac.ru

Изучены закономерности изменения потенциальной энергии осциллирующей сферической и виртуально сфероидальной капли на пороге потери устойчивости по отношению к собственному заряду. Для незаряженной капли в однородном электростатическом поле, в котором она принимает равновесную форму вытянутого по полю сфероида и для которой не существует простого вывода критерия неустойчивости по отношению к поляризационному заряду, предложен математически несложный и физически прозрачный метод оценки критерия по порядку величины, основанный на сравнении потенциальной энергии капиллярных и электростатических сил.

Ключевые слова: сферическая капля, заряд, вытянутая сфероидальная капля, однородное электростатическое поле, осцилляции, критические условия устойчивости, потенциальная энергия.

УДК 532.62: 541.24

ВВЕДЕНИЕ

В конце XIX века лорд Рэлей теоретически строго вывел критерий электростатической неустойчивости заряженной сферической капли [1], который имел вид:

$$W_n \equiv \frac{Q^2}{4\pi\sigma R^3} \geq (n+2),$$

где W_n – безразмерный параметр (параметр Рэлей), характеризующий устойчивость n -й моды осцилляций капли по отношению к собственному заряду; Q и R – заряд и радиус капли; σ – коэффициент поверхностного натяжения жидкости. Этот критерий многократно подтверждался экспериментально на каплях разных жидкостей и размеров [2–8]. Изложение расчетов Рэрея было излишне компактно, но интересовало многих, и в середине XX века его расчеты были повторены более подробно [9]. И тем не менее, с физической точки зрения, в изложении этой проблемы остались лакуны.

В частности, известно [10], что в жидкости всегда существует тепловое капиллярное волновое движение и имеет место искажение равновесной поверхности жидкости волнами весьма малой амплитуды: $\xi \sim \sqrt{\kappa T / \sigma}$, где κ – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура. Строго говоря, такие волны можно считать бесконечно малыми, так как в рамках модели сплошной среды их амплитуда меньше размеров молекулы, а порождаются они уже тепловым движением молекул жидкости.

При определенных внешних условиях (при достаточно большом заряде капли, как говорят,

«критическом») некоторые моды тепловых волн становятся неустойчивыми: их амплитуда начинает неограниченно нарастать во времени. Вопрос в том: почему существует критический заряд, свой для каждой моды? Что происходит с потенциальной энергией системы на пороге потери устойчивости? В [1, 9] ответы на эти вопросы подразумеваются, но в неявной форме, и их целесообразно изложить детальнее в общепринятых терминах, так как подход, использованный в [1, 9], строг математически, но не изобилует физическими деталями.

СФЕРИЧЕСКАЯ ЗАРЯЖЕННАЯ КАПЛЯ

Пусть сферическая капля радиуса R с коэффициентом поверхностного натяжения σ несет заряд Q . Температура капли и окружающей среды постоянна, и объем жидкой фазы не меняется. В соответствии с вышесказанным равновесная сферическая поверхность жидкости возмущена капиллярным волновым движением тепловой природы. В сферической системе координат с началом в центре масс капли уравнение границы раздела сред, возмущенной осесимметричными капиллярными осцилляциями, будет иметь вид:

$$r = R + \xi(\theta, t), \quad |\xi| \ll R,$$

где θ – угол между осью симметрии и радиус-вектором точки на поверхности капли в сферической системе координат с началом в центре сферы.

Будем решать задачу об устойчивости такой капли. Представим уравнение поверхности капли в виде:

$$r = a_0 + \sum_{n=1}^{\infty} a_n P_n(\cos \theta), \quad (1)$$

где r – расстояние от начала координат до поверхности; $a_n \ll a_0 \forall n$, $P_n(\cos \theta)$ – полиномы Лежандра; a_n – постоянные коэффициенты, имеющие смысл амплитуд капиллярных волн. Отношения a_n/a_0 весьма малы ($|a_n/a_0| \ll 1$) и убывают с увеличением номера моды n так, что $|a_n/a_{n+1}| > 1$. Как показано в [9], в принятых обозначениях радиус равновесной сферической капли R можно выразить через амплитуды капиллярных волн a_n в виде:

$$R \approx a_0 \left[1 + \sum_{n=1}^{\infty} (2n+1)^{-1} \left(\frac{a_n}{a_0} \right)^2 \right].$$

Площадь возмущенной поверхности капли при этом примет вид:

$$S = 4\pi \cdot R^2 + 2\pi \sum_{n=1}^{\infty} (n-1)(n+2)(2n+1)^{-1} \cdot a_n^2.$$

Потенциальная энергия сил поверхностного натяжения рассматриваемой системы (потенциальная энергия, связанная с возмущением поверхности капли капиллярными осцилляциями) равна произведению коэффициента поверхностного натяжения на приращение площади реальной поверхности капли по сравнению с площадью сферы (то есть если за ноль потенциальной энергии выбрать потенциальную энергию сферы). Если σ – коэффициент поверхностного натяжения, то потенциальная энергия сил поверхностного натяжения, отсчитываемая от потенциальной энергии капиллярных сил равновесной сферы, равна:

$$U_{\sigma} = 2\pi\sigma \sum_{n=1}^{\infty} \frac{(n-1)(n+2)}{(2n+1)} a_n^2. \quad (2)$$

Электрический потенциал капли имеет вид (с сохранением слагаемых второго порядка малости):

$$\Phi \approx \frac{Q}{R} - \frac{Q}{R^3} \sum_n \frac{(n-1)}{(2n+1)} a_n^2.$$

Электростатическая потенциальная энергия капли определяется известной формулой:

$$U_Q = Q\Phi / 2.$$

Если за нулевой уровень отсчета энергии принять электростатическую энергию равновесной сферы, то можно получить соотношение:

$$U_Q = -\frac{Q^2}{2R^3} \sum_n \frac{(n-1)}{(2n+1)} a_n^2. \quad (3)$$

Знак «минус» в (3) показывает, что электростатические силы противодействуют силам поверхностного натяжения.

Обозначим приращение полной потенциальной энергии капли при ее деформации через ΔU . Отметим, что возможны три варианта численного значения величины: $\Delta U < 0$ (усиление деформации энергетически выгодно системе, так как ее полная потенциальная энергия при этом уменьшается, капля неустойчива), $\Delta U > 0$ (увеличение деформации энергетически невыгодно системе, так как ее полная потенциальная энергия при этом увеличивается, капля устойчива), $\Delta U = 0$ разделяет эти два крайних состояния (режим безразличного равновесия).

Найдем сумму (2) и (3), что даст ΔU , и приравняем ΔU нулю, чтобы найти положение системы, при смещении от которого она свалится к одному из крайних режимов:

$$\Delta U \equiv 2\pi\sigma \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(n-1)(n+2)}{(2n+1)} a_n^2 - \frac{Q^2}{2R^3} \sum_n \frac{(n-1)}{(2n+1)} a_n^2 = 0.$$

Это выражение можно перегруппировать, приведя к виду:

$$\Delta U \equiv 2\pi\sigma \sum_{n=2}^{\infty} \frac{(n-1)}{(2n+1)} [(n+2) - W_n] a_n^2 = 0. \quad (4)$$

Поскольку ряд (4) знакпостоянный, то его равенство нулю означает, что равны нулю все члены ряда, а это может иметь место только тогда, когда для всех n равно нулю выражение, стоящее в квадратных скобках:

$$W_n - (n+2) = 0. \quad (5)$$

Из сказанного выше и из условия (5) критерий реализации неустойчивости n -й моды осцилляций капли примет вид:

$$W_n \geq (n+2), \quad (6)$$

что совпадает с полученным Рэлеем [1].

Прежде всего отметим, что, как видно из (2), при принятом бесконечно малом возмущении, связанном с любой модой осцилляций (поскольку согласно приведенному выше, моды не взаимодействуют между собой) или со всеми модами сразу, потенциальная энергия сил поверхностного натяжения только увеличивается, а потенциальная энергия заряда капли (3) только уменьшается. Если увеличение потенциальной энергии, вызванное возмущением поверхности капли и связанное с силами поверхностного натяжения, меньше ее уменьшения (по абсолютной величине), связанного с электрическим полем собственного заряда, то общая потенциальная энергия уменьшится и капля претерпит неустойчивость. Чтобы найти условия реализации неустойчивости, нужно определить величину собственного заряда Q , при котором изменение электростатической свободной энергии по абсолютной

величине превысило изменение свободной энергии капиллярных сил. Именно это и было сделано выше, но в безразмерном виде, объединило в одном безразмерном параметре W заряд капли Q с ее радиусом R и с коэффициентом поверхностного натяжения σ , чтобы охватить все возможные заряды, размеры капель и виды жидкостей с различными коэффициентами поверхностного натяжения.

Проиллюстрируем вышесказанное прямыми расчетами для основной моды: $n = 2$. Примем для качественных расчетов (хотя это далеко от действительности), что α_2 изменяется от 0 до 0,1. Тогда в безразмерных переменных, в которых $R = \sigma = \rho = 1$ (2) и (3) и безразмерный параметр W будут выглядеть как

$$U_\sigma = \frac{8\pi}{5}a_2^2; \quad U_Q = -\frac{2\pi W}{5}a_2^2; \quad W \equiv \frac{Q^2}{4\pi}. \quad (7)$$

На рис. 1 приведены результаты расчета по (7). Видно, что две поверхности $U_\sigma(a_2)$ (редкая сетка) и $U_Q(W, a_2)$ (частая сетка) пересекаются при $W = 4$ при любых значениях амплитуды a_2 .

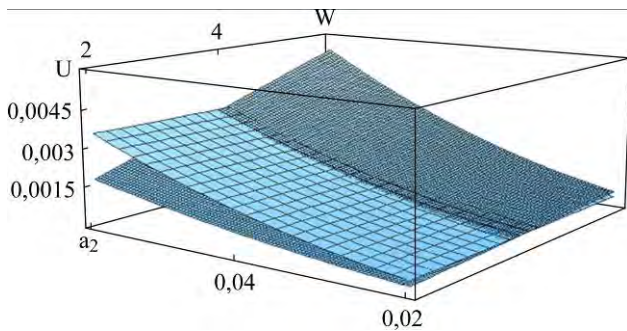


Рис. 1. Потенциальная энергия сил поверхностного натяжения $U_\sigma(a_2)$ (редкая сетка) и потенциальная энергия собственного заряда $U_Q(W, a_2)$ (частая сетка).

То же самое продемонстрируем на примере деформации заряженной капли к сфероидальной форме. Известно [11–13], что в линейном приближении по величине деформации капли, пропорциональной второму полиному Лежандра, она принимает сфероидальную форму. При этом величину деформации ζ (степень отклонения от сферической формы) можно связать в линейном приближении по ζ с квадратом эксцентриситета соотношением: $e^2 \approx \beta \cdot \zeta$ (более точное выражение для связи e^2 с величиной сфероидальной деформации приведено в «Приложении»).

Следует отметить, что вторая мода имеет минимальный среди всех мод порог потери устойчивости и первой среди них претерпевает неустойчивость по отношению к собственному заряду при повышении последнего. Это, в частности, означает, что при потере устойчивости капля деформируется к вытянутому сфероиду.

СФЕРОИДАЛЬНАЯ ЗАРЯЖЕННАЯ КАПЛЯ

Пусть теперь виртуальным образом в результате действия сил неэлектрической природы капля приняла форму вытянутого сфероида. Энергия сил поверхностного натяжения капли при сфероидальной деформации (если за нулевой уровень принимать энергию сил поверхностного натяжения сферической капли) будет иметь вид:

$$U_\sigma = 2\pi R^2 \sigma \left[(1-e^2)^{1/3} \left(1 + \frac{\arcsin e}{e(1-e^2)^{1/2}} \right) - 2 \right]. \quad (8)$$

На рис. 2а эта поверхность нанесена в безразмерных переменных, в которых $R = \sigma = \rho = 1$.

Поместим теперь на каплю электрический заряд Q . Свободная энергия при этом изменится (если за нулевой уровень принимать электростатическую энергию сферической капли):

$$U_Q = -\frac{Q^2}{4R} \left[\frac{(1-e^2)^{1/3}}{e} \cdot \ln \frac{1+e}{1-e} - 2 \right]. \quad (9)$$

На рис. 2б эта поверхность нанесена в указанных безразмерных переменных.

Найдем сумму (8) и (9) и приравняем ее нулю. В тех же безразмерных переменных она примет вид:

$$\Delta U = \left[(1-e^2)^{1/3} \left(1 + \frac{\arcsin e}{e(1-e^2)^{1/2}} \right) - 2 \right] - \frac{W}{2} \left[\frac{(1-e^2)^{1/3}}{e} \cdot \ln \frac{1+e}{1-e} - 2 \right] = 0, \quad (10)$$

где параметр W определяется выражением (7) (или (4)). Поверхности (8) и (9) пересекаются при $W = 4$, как и на рис. 1.

Интересно отметить, что при $e \ll 1$ можно записать:

$$U_\sigma = 2\pi R^2 \sigma \left[(1-e^2)^{1/3} \left(1 + \frac{\arcsin e}{e(1-e^2)^{1/2}} \right) - 2 \right] \approx \frac{8}{45} \pi R^2 \sigma e^4 + O[e^6]; \quad (11)$$

$$U_Q = -\frac{Q^2}{4R} \left[\frac{(1-e^2)^{1/3}}{e} \cdot \ln \frac{1+e}{1-e} - 2 \right] \approx -\frac{Q^2 e^4}{90R} + O[e^6]. \quad (12)$$

Суммируя (11) и (12), получаем:

$$\left(\frac{Q^2}{4\pi R^3 \sigma} - 4 \right) e^4 + O(e^6) = 0$$

или в указанных выше безразмерных переменных с точностью до e^6 получим: $W_2 = 4$.

Итак, при $W < 4$ и сфероидальных деформациях заряженной капли ее полная потенциальная

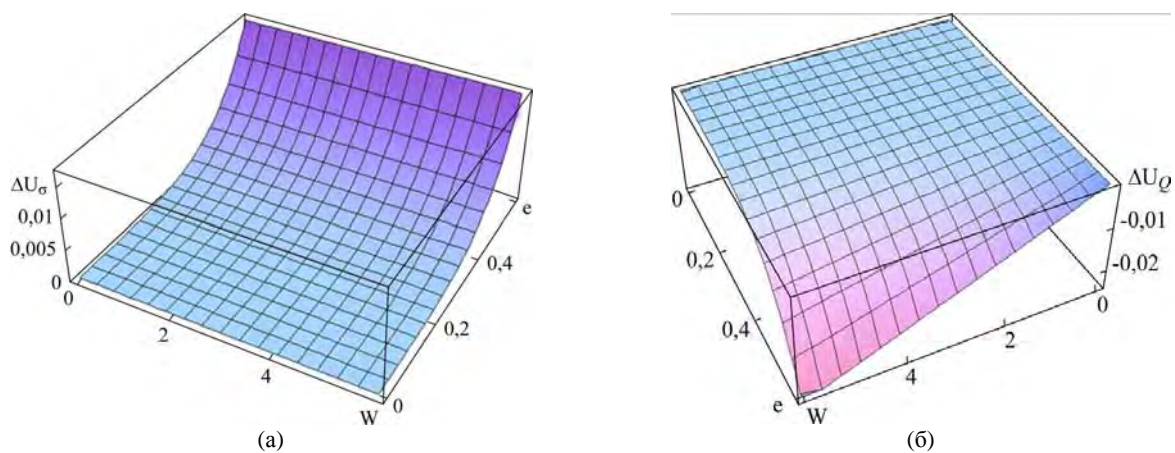


Рис. 2. Приращение безразмерной потенциальной капиллярной энергии (а) и безразмерной потенциальной энергии собственного заряда (б).

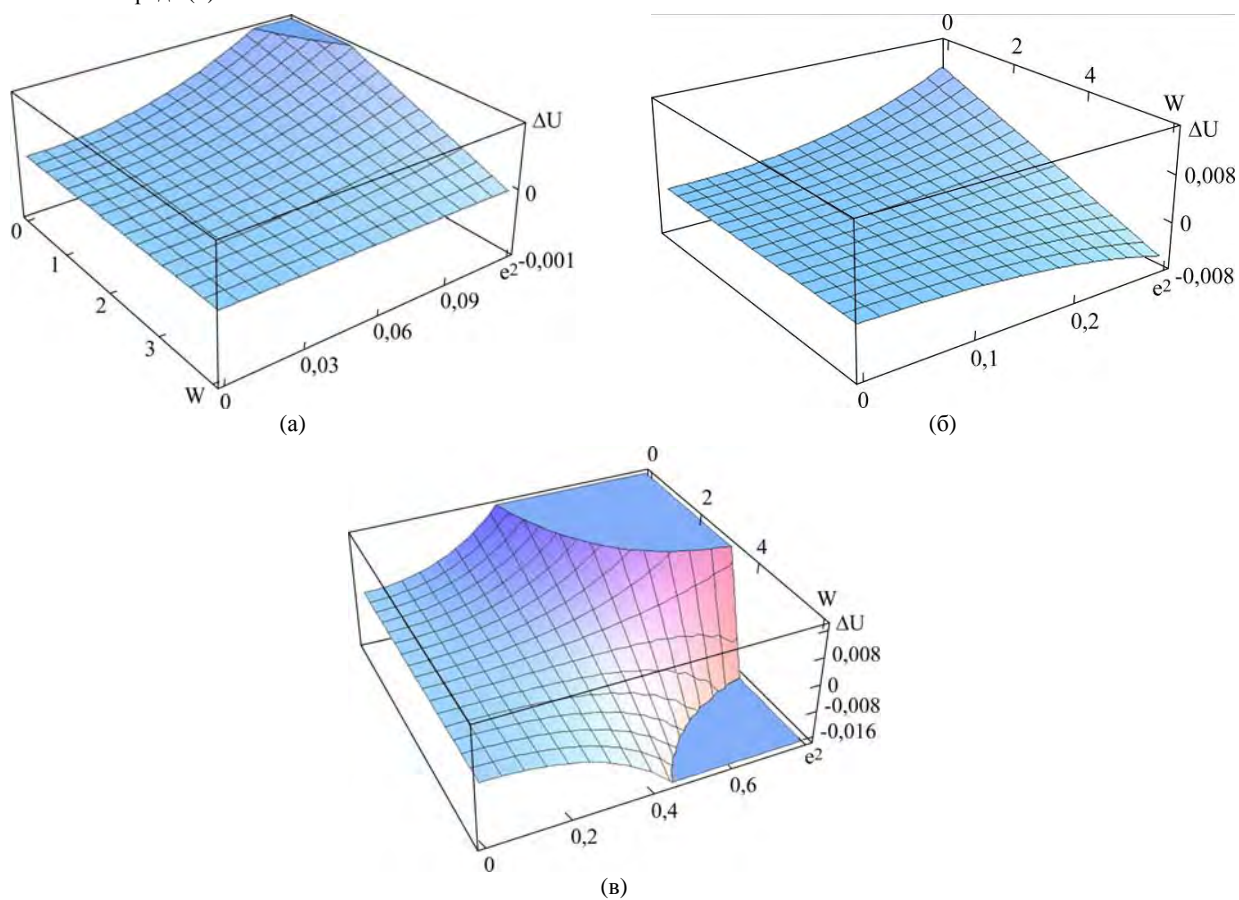


Рис. 3. Приращение полной безразмерной потенциальной энергии сферoidalной капли: при малых эксцентриситетах (а); при умеренных эксцентриситетах (б); при больших эксцентриситетах (в).

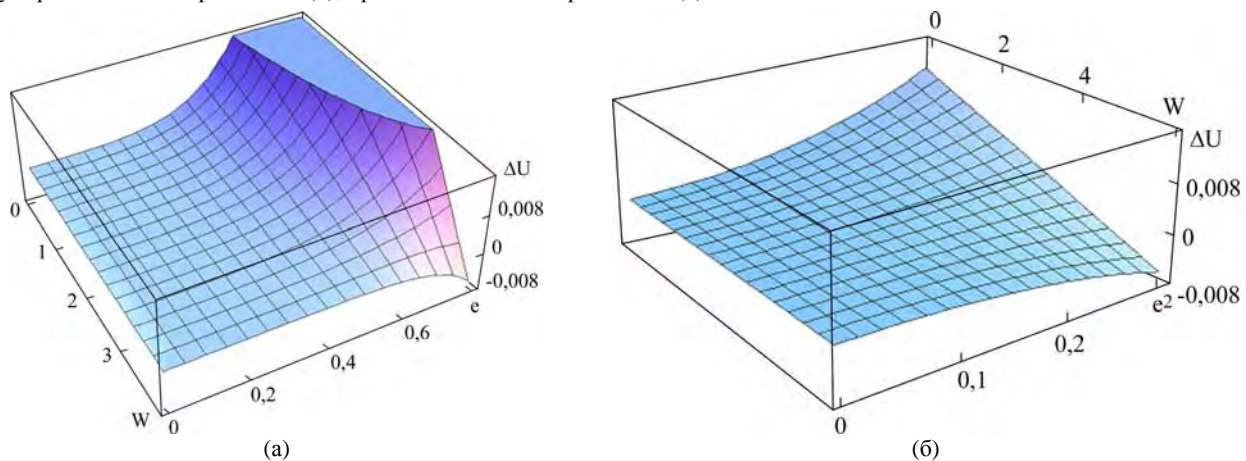


Рис. 4. Поверхность $\Delta U(e, W)$ в диапазоне значений $W \leq 4$ и $e \leq 0,8$ (а); при меньших значениях эксцентриситета (б).

энергия увеличивается, и капля возвращается в исходное состояние. При $W > 4$ полная потенциальная энергия уменьшается, и капля претерпевает неустойчивость.

На рис. 3а–в приведена зависимость (10) в виде $\Delta U = \Delta U(e, W)$. Из рис. 3а видно, что при $W < 4$ и малых значениях эксцентриситета капля устойчива: поскольку функция $\Delta U(e, W)$ остается положительной и увеличивается по абсолютной величине. При $W > 4$ функция $\Delta U(e, W)$ переходит в область отрицательных значений при конечных значениях e , следовательно, капля претерпевает неустойчивость (см. рис. 3б–в).

На рис. 4а приведен график той же самой функции $\Delta U(e, W)$ в диапазоне значений $W \leq 4$ и $e \leq 0,8$. На рис. 4б тот же график приведен при меньших значениях эксцентриситета. Согласно сказанному выше, при $W < 4$ капля должна быть устойчива. Как видно из рис. 4, в реальности при больших сфероидальных деформациях капля теряет устойчивость скорее при меньшем заряде на капле (при $W \leq 4$), чем при малых деформациях.

СФЕРОИДАЛЬНАЯ КАПЛЯ В ОДНОРОДНОМ ЭЛЕКТРОСТАТИЧЕСКОМ ПОЛЕ

Пусть теперь незаряженная капля находится в однородном электростатическом поле напряженностью \vec{E}_0 . Хорошо известно [11], что незаряженная капля в этом поле приобретает вытянутую вдоль поля сфероидальную форму.

Электростатическую потенциальную энергию капли в поле \vec{E}_0 запишем в виде:

$$U_E = -E_0^2 \frac{e^3}{8\pi(1-e^2)(\text{Arth } e - e)} V \equiv \\ \equiv -E_0^2 \frac{R^3 e^3}{6(1-e^2)(\text{Arth } e - e)},$$

где V – неизменный в модели несжимаемой жидкости объем капли. Видно, что с увеличением E_0 (или e) величина U_E снижается.

При $e \ll 1$, если потенциальную энергию незаряженной капли в поле отсчитывать от равновесного вытянутого сфероида, можно записать:

$$\Delta U_E = -E_0^2 R^3 \frac{e^3}{6(1-e^2)(\text{Arth } e - e)} \approx \\ \approx -\frac{29}{175} E_0^2 R^3 e^4 + O(e^6). \quad (13)$$

Качественно это приращение аналогично приведенному на рис. 2б.

Суммируя (11) и (13), получим:

$$\frac{29}{175} E_0^2 R^3 e^4 - \frac{8}{45} \pi R^2 \sigma e^4 = 0.$$

Или

$$\left(\frac{E_0^2 R}{\sigma} - \frac{8 \cdot 35}{9 \cdot 29} \pi \right) e^4 \equiv \left(w - \frac{280}{261} \pi \right) e^4 = 0.$$

Откуда с точностью до e^6 следует, что $w \approx 3,368$. Результат получается близким к истинному $w \approx 2,62$ (относительная погрешность $\approx 0,3$ по сравнению с истинным), полученному экспериментально и численным расчетом в [14]. Найденное выше значение параметра w совпадает с истинным по порядку величины, но его достоинством является то, что оно получено в простой, не требующей затрат времени и денег математической процедуре в отличие от [12, 14, 15].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проведен анализ физических закономерностей реализации электростатической неустойчивости заряженной сферической и сфероидальных капель или незаряженной капли во внешнем однородном электростатическом поле, исходя из представлений о минимизации свободной энергии конечного состояния.

ПРИЛОЖЕНИЕ.

СВЯЗЬ МЕЖДУ КВАДРАТОМ ЭКСЦЕНТРИСИТЕТА И АМПЛИТУДОЙ СФЕРОИДАЛЬНОЙ ДЕФОРМАЦИИ

По определению эксцентриситета имеем:

$$1 - 0,5 \cdot \zeta e^2 = 1 - \left(\frac{b}{a} \right)^2 \equiv 1 - \left(\frac{1 - 0,5 \cdot \zeta}{1 + \zeta} \right)^2 \approx \\ e \approx 3, \zeta - 5, 25 \zeta^2 + 7, 5 \zeta^3 - 9, 75 \zeta^4 + O[\zeta^5].$$

Учтено, что вытянутый сфероид в линейном приближении по e^2 пропорционален второму полиному Лежандра и меньшая полуось сфероида выражается через амплитуду деформации $\sim P_2(\cos \vartheta)$ как $b \equiv 1 - 0,5 \cdot \zeta$, а большая – как $a \equiv 1 + \zeta$.

Работа выполнена при поддержке грантов РФФИ № 14-01-00170-а и 14-08-00240-а.

ЛИТЕРАТУРА

1. Rayleigh (Strutt J.W.) *Phil. Mag.* 1882, 14, 184–186.
2. Doyle A., Moffet D.R., Vonnegut B. *J Colloid Sci.* 1964, 19, 136–143.
3. Berg T.G.O., Trainor R.J., Vaughan U. *J Atmosph Sci.* 1970, 27(11), 1173–1181.
4. Schweizer J.D., Hanson D.N. *J Colloid Interf Sci.* 1971, 35(3), 417–423.
5. Roulleau M., Desbois M. *J Atmosph Sci.* 1972, 29(4), 565–569.
6. Duft D., Lebbeus H., Huber B.A. *Phys Rev Lett.* 2002, 89(8), 1–4.

7. Duft D., Achtzehn T., Muller R., et al. *Nature*. 2003, **421**, 128.
8. Grimm R.L., Beauchamp J.L. *J Phys Chem B*. 2005, **109**, 8244–8250.
9. Hendrics C.D., Schneider J.M. *Amer J Phys*. 1963, **31**, 450–453.
10. Френкель Я.И. *ЖЭТФ*. 1936, **6**(4), 348–350.
11. O' Konski C.J., Thacher H.C. *J Phys Chem* 1953, **57**, 955–958.
12. Григорьев А.И., Ширяева С.О., Белавина Е.И. *ЖТФ*. 1989, **59**(6), 27–34.
13. Григорьев А.И. *ЖТФ*. 1986, **56**(7), 1272–1278.
14. Taylor G.I. *Proc Roy Soc London*. 1964, **A280**, 383–397.
15. Григорьев А.И., Синкевич О.А. *Изв. АН СССР. МЖГ*. 1985, (6), 10–15.

*Поступила 11.01.15
После доработки 23.02.15*

Summary

Regularities of a change of a potential energy of an oscillating, spherical, and virtually spheroidal drop on a threshold of a loss of stability in relation to its own charge are studied. A simple and physically transparent mathematical method is proposed for the assessment of the criterion on the order of the size based on the comparison of the potential energy of capillary and electrostatic forces for an uncharged drop in a uniform electrostatic field in which it takes the equilibrium form extended across the field of a spheroid for which there is no simple conclusion of criterion of instability in relation to a polarizing charge.

Keywords: spherical drop, charge, extended spheroidal drop, uniform electrostatic field, oscillation, emergency conditions of stability, potential energy.

Influence of Iron Doping on Morphological, Structural and Optical Properties of Zinc Oxide Thin Films Prepared by Dip-coating Method

*C. Zegadi^a, A. Abderrahmane^b, D. Chaumont^c, Y. Lacroute^c,
K. Abdelkebir^d, S. Hamzaoui^a, M. Adnane^a

^aLaboratory of Electron Microscopy and Materials Sciences,
University of Science and Technology of Oran, El-Mnaouer Oran, Algeria

^bOrganization for Research Promotion, Research Promotion Center,
The University of Electro-Communications (UEC) 1-5-1 Chofugaoka Chofu, Tokyo Japan,

^cNanoForm-ICB, Université de Bourgogne, Dijon, France

^dEquipe Surfaces, Interfaces, Procédés (SIP), Centre des Matériaux P.M. FOURT,
École des Mines de Paris-MINES Paris Tech, Paris, France

*e-mail: chewkizegadi@gmail.com

Undoped zinc oxide and iron-doped zinc oxide thin films have been deposited by the sol-gel dip-coating method. The Fe/Zn nominal volume ratio was 5% in the solution. The effects of Fe incorporation on morphological, structural, and optical properties of ZnO films were investigated. The scanning electron microscopy measurements showed that the surface morphology of the prepared thin films was affected by Fe doping. The X-ray diffraction patterns of the thin films showed that doped incorporation leads to substantial changes in the structural characteristics of ZnO thin films. The optical absorption measurements indicated a band gap in the range of 3.31 to 3.19 eV. The X-ray photoelectron spectroscopy demonstrated that Fe is incorporated in the ZnO matrix with 6.5 atomic percent (at.%). The energy dispersive spectroscopy studies indicated the formation of ZnO with high efficiency.

Keywords: sol-gel dip-coating, polycrystalline ZnO, Fe-doping ZnO, scanning electron microscopy, X-ray diffraction, ultraviolet-visible spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy, energy dispersive spectroscopy.

УДК 538.975(043.3)

INTRODUCTION

Zinc Oxide (ZnO) thin films have been extensively studied due to their attractive electronic and optoelectronic properties [1–3]. Doping of the ZnO thin films by suitable elements can lead to significant improvements of their optical, magnetic, and electrical properties without any change in the crystalline structure [4, 5]. Furthermore, ZnO thin films attracted a lot of attention for a variety of potential applications in both microelectronic and optoelectronic devices such as solar cells, transparent conducting oxides (TCO), ultraviolet (UV) and blue light emitters and transistors. Recently, Fe-doped ZnO has been in the focus of attention of researchers and engineers because it can expand the applications of ZnO in different domains [6–8].

In the last few years, the sol-gel deposition technique gains high intension by scientists due to its advantages such as low temperature processing. The sol-gel technique is an adequate procedure for homogeneous thin films of high purity [9, 10]; it is also efficient for the preparation of nanostructure metal oxides and it is a simple and quite low-cost processing alternative to the vacuum deposition techniques. This deposition technique is based on

the hydrolysis and the polycondensation of metal organic precursors, such as metal alkoxides [9].

In this paper, we deal with the sol-gel technique for the deposition of the undoped (u-ZnO) and Fe-doped zinc oxide (ZnO:Fe) thin films. Their morphological, structural, and optical properties were investigated by the scanning electron microscopy (SEM) micrographs, X-ray diffraction (XRD) data, ultraviolet-visible (UV-VIS) spectroscopy, X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) and energy-dispersive spectroscopy (EDS).

EXPERIMENTAL

Dip-coating process

The deposition of u-ZnO thin films was performed using the sol-gel dip-coating method. A starting solution with the concentration of 0.1 ML⁻¹ of zinc acetated dehydrated (Zn(CH₃COO)₂·2H₂O, 29088.29) dissolved in absolute ethanol (C₂H₅OH, 24103) was stirred at a speed of 250 rot./min., T 90°C for 3 hours in order to yield a transparent, homogeneous, and stable sol. We used a glass micro-slides substrate (75×25×1 mm, Super Premium Microscope Slides); the substrates were

cleaned in an ultrasonic bath for 10 min. and then rinsed by ethanol [9]. The sol-gel dip-coating deposition was performed onto the prepared glass substrates at room temperature, according to the following process: the glass substrate was coated in the sol for 60 secs, the speed of immersion was $5 \text{ cm} \times \text{min}^{-1}$. After each deposition, the covered substrate was heated to 100°C for 3 min. The coating procedure was repeated ten times before post heated at 580°C for 1 hour.

The deposition of ZnO:Fe thin films was performed using the same process: to the same starting solution iron (III) chloride hexahydrate ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 44944) was added after 20 minutes, the time needed to get a clear and homogenous solution. The atomic concentration of Fe was 5% of Zn in the solution.

Characterization

The surfaces morphologies of the prepared u-ZnO and ZnO:Fe were examined by a VEGA3 SEM. The structural characterization of the films was analyzed using a Siemens X-ray automatic diffractometer D500 series. The diffractometer reflections were taken at room temperature and the values were swapped between 20° and 90° with the $\text{CuK}\alpha\text{L}$ radiation and low scanning speed of $0.03^\circ/\text{min.}$, with an incident wavelength of 1.54056 \AA . The optical transmittance measurements of the investigated thin films were performed with UV-Visible Spectrophotometer (Thermo-electron corporation model), the optical band gaps and Urbach energies were deduced. For the optical transmittance with an integrating sphere in the wavelength range from 190 to 900 nm, the valence states of the elements in ZnO and ZnO:Fe were determined by VG Multilab 2000 XPS, and finally we used MET JEOL JEM 2100F model for the EDS characterizations.

RESULTS AND DISCUSSION

Scanning electron microscopy

Figure 1 shows the SEM images of ZnO:Fe (Fig. 1a and b) and u-ZnO (Fig. 1c and d). The surface of the thin films is homogeneous in all scanned areas of the samples. A ZnO:Fe film has shown an increase in the crystallite size. SEM images clearly showed that Fe-doping has an important role in changing the structure and improving the crystallinity of ZnO films [9, 11].

Wrinkles appeared in all samples with the same thickness but were more distinct in doped ZnO. To understand the origin of the wrinkles, both u-ZnO and ZnO Fe- thin films were cut in transverse and inclined at 45 degrees as shown in Figure 2. The volumes and the surfaces of these layers were uni-

form, dense, and well sintered. Moreover, an interconnected structure of a thickness over 0.33 micrometers and a little peeling of the layer was observed in the u-ZnO, caused by a compressive stress near the surface. Furthermore, the layers of ZnO:Fe were under a compression micro-stress while the layers of u-ZnO had neither micro-wrinkles nor stress. These observations were in good agreement with the calculated stress by the XRD.

Additionally, cracks were observed in the end of the layers surfaces due to an internal stress resulting from the rapid cooling of the sample, i.e. a thermal-shock. Cracks were observed in the surface of ZnO:Fe as a result of the amorphous nature of the substrates.

X-ray diffraction spectroscopy

The crystallinity and the preferred crystal orientation of both the u-ZnO and ZnO:Fe thin films were analyzed by the XRD. Figure 3 shows the XRD patterns of u-ZnO and ZnO:Fe thin films. In all samples, the peak position agrees well with the reflections of a hexagonal quartzite type structure of polycrystalline ZnO (JCPDS Card No. 36-1451). We noticed the absence of the iron oxide phase such as iron (III) oxide (Fe_2O_3) or others phases in the ZnO:Fe.

Where d_{hkl} is the lattice spacing, θ_{hkl} is the angle of the incidence or the Bragg diffraction, λ is the wavelength of the radiation, and n is the diffraction order ($n = 1, 2, \dots$). The lattice constants were deduced from the XRD results using the following equation:

$$2d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = n\lambda. \quad (1)$$

The lattice constants a and c of the u-ZnO and of the ZnO:Fe thin films are reflected in Table 1 and Table 2, respectively. The lattice constants are in agreement with the standard value from the CPDS Card No. 36-1451, where $a_0 = 3.249 \text{ \AA}$ and $c_0 = 5.202 \text{ \AA}$. From equation (2), we deduce the cell volume using equation (3):

$$\frac{1}{d^2} = \frac{4}{3} \left(\frac{h^2 + hk + k^2}{a^2} \right) + \frac{l^2}{c^2}, \quad (2)$$

$$V = \frac{\sqrt{3}}{2} a^2 c = 0.866 a^2 c. \quad (3)$$

The lattice spacing (d), intensity (I) of a plane (hkl) and the angle of diffraction (2θ) at the phases identified along with (hkl) planes of the thin films are given in Table 1 and Table 2 for the u-ZnO and ZnO:Fe, respectively.

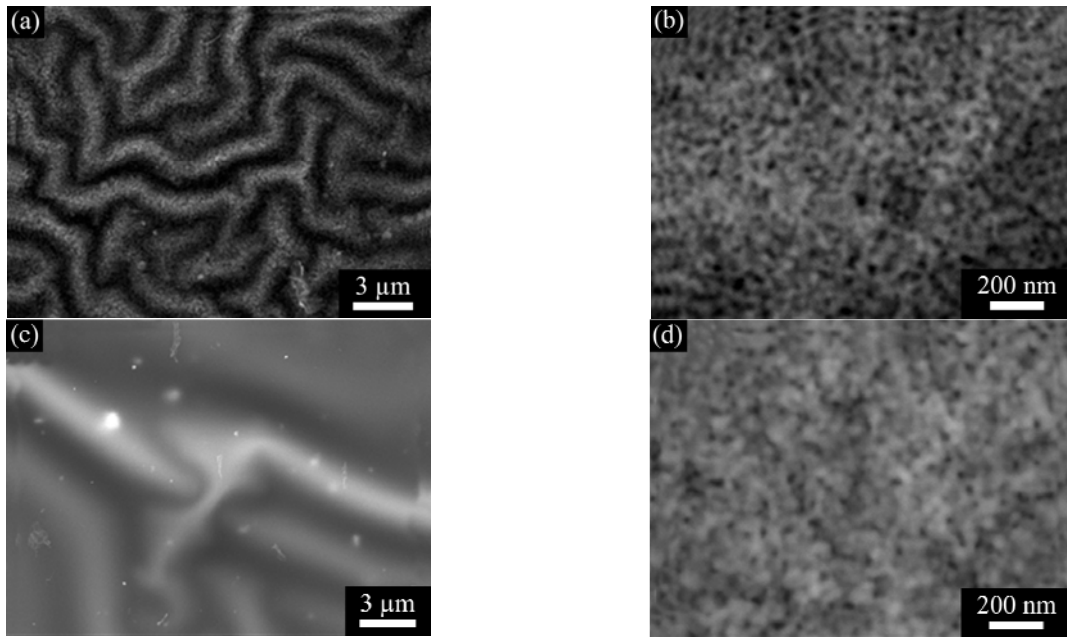


Fig. 1. SEM images of (a) and (b) ZnO:Fe thin films with magnification of 5,000 and 75,000, respectively, and (c) and (d) of u-ZnO thin films with magnification of 5,000 and 75,000, respectively.

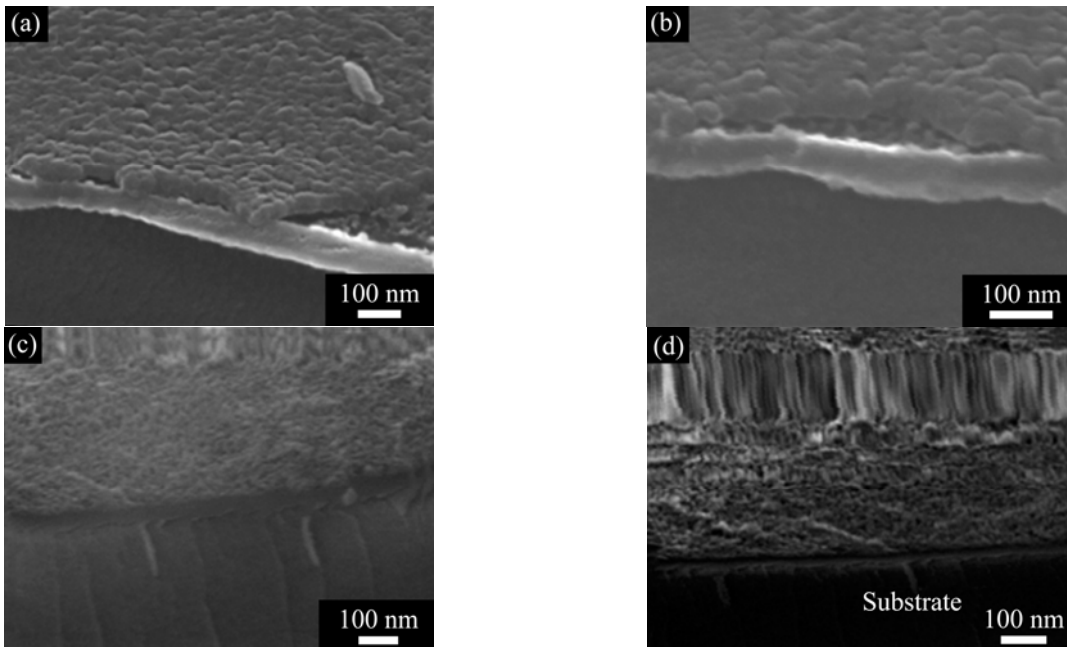


Fig. 2. SEM images of (a) and (b) ZnO:Fe thin films with magnification of 110,000 and 180,000, respectively; and (c) and (d) – u-ZnO thin films with magnification of 100,000 and 120,000, respectively.

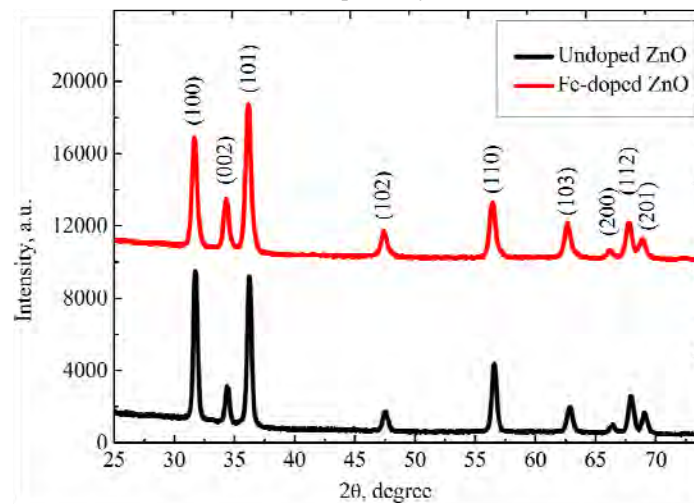


Fig. 3. XRD patterns of u-ZnO and ZnO:Fe films.

Table 1. The diffraction angle (2θ), lattice spacing (d), intensity (I) and crystallite size (D) of u-ZnO thin films

| | (hkl) | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{\AA})$ | $D(\text{\AA})$ | $\beta(^{\circ})$ | $I(\text{a.u.})$ | $2\theta(^{\circ})^*$ | $d(\text{\AA})^{**}$ | I_{theo}^{***} | $\Delta\theta(^{\circ})$ |
|-----|-----------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------------|----------------------|-------------------------|--------------------------|
| ZnO | (100) | 31.73 | 2.82 | 471.0 | 0.173 | 754 | 31.7771 | 2.813 | 564 | 0.0471 |
| | (002) | 34.42 | 2.60 | 423.9 | 0.194 | 1754 | 34.4329 | 2.601 | 414 | 0.0129 |
| | (101) | 36.22 | 2.20 | 413.4 | 0.200 | 2236 | 36.2641 | 2.475 | 999 | 0.0441 |
| | (102) | 47.51 | 1.91 | 409.2 | 0.210 | 549 | 47.5543 | 1.91 | 216 | 0.0443 |
| | (110) | 56.58 | 1.62 | 355.6 | 0.251 | 536 | 56.6118 | 1.624 | 312 | 0.0318 |
| | (103) | 62.83 | 1.47 | 334.4 | 0.275 | 776 | 62.8785 | 1.476 | 275 | 0.0464 |
| | (200) | 66.35 | 1.41 | 396.7 | 0.237 | 104 | 66.3964 | 1.406 | 41 | 0.0464 |
| | (112) | 67.96 | 1.38 | 386.7 | 0.245 | 440 | 67.9695 | 1.378 | 222 | 0.0095 |
| | (201) | 69.08 | 1.36 | 398.1 | 0.240 | 176 | 69.1081 | 1.358 | 109 | 0.0281 |

* $2\theta(^{\circ})$, is the theoretical value of the diffraction angle, ** $d(\text{\AA})$ is the theoretical value of the lattice spacing, and *** I_{theo} is the theoretical value of the intensity.

Table 2. The diffraction angle (2θ), lattice spacing (d), intensity (I) and crystallite size (D) of ZnO:Fe thin films

| | (hkl) | $2\theta(^{\circ})$ | $d(\text{\AA})$ | $D(\text{\AA})$ | $\beta(^{\circ})$ | $I(\text{a.u.})$ | $2\theta(^{\circ})^*$ | $d(\text{\AA})^*$ | I_{theo}^* | $\Delta\theta(^{\circ})$ |
|--------|-----------|---------------------|-----------------|-----------------|-------------------|------------------|-----------------------|-------------------|---------------------|--------------------------|
| ZnO:Fe | (100) | 31.65 | 2.825 | 502.2 | 0.162 | 400 | 31.7771 | 2.813 | 564 | 0.1194 |
| | (002) | 34.33 | 2.605 | 498.5 | 0.160 | 2002 | 34.4329 | 2.601 | 414 | 0.0911 |
| | (101) | 36.16 | 2.482 | 250.5 | 0.330 | 2427 | 36.2641 | 2.475 | 999 | 0.0921 |
| | (102) | 47.38 | 1.917 | 490.5 | 0.170 | 833 | 47.5543 | 1.910 | 216 | 0.1576 |
| | (110) | 56.40 | 1.632 | 356.7 | 0.250 | 339 | 56.6118 | 1.624 | 312 | 0.2016 |
| | (103) | 62.69 | 1.481 | 414.2 | 0.220 | 1057 | 62.8785 | 1.476 | 275 | 0.1724 |
| | (200) | 66.21 | 1.410 | 521.3 | 0.180 | 62 | 66.3964 | 1.406 | 41 | 0.1682 |
| | (112) | 67.76 | 1.382 | 495.4 | 0.190 | 547 | 67.9695 | 1.378 | 222 | 0.2010 |
| | (201) | 68.88 | 1.362 | 500.0 | 0.190 | 229 | 69.1081 | 1.358 | 109 | 0.2182 |

* $2\theta(^{\circ})$, is the theoretical value of the diffraction angle, ** $d(\text{\AA})$ is the theoretical value of the lattice spacing, and *** I_{theo} is the theoretical value of the intensity.

The mixing of the dopant with the host matrix of ZnO is clearly indicated by the variation of the lattice constants and by the slight shift of the diffraction peaks. In addition, this slight displacement is related to a state of stress of materials. The residual stress (s) in the thin films plane can be calculated using the biaxial strain model along the c -axis direction according to equation below as in [12]:

$$s(\text{GPa}) = -233 \frac{C - C_0}{C_0}, \quad (4)$$

where the constant 233 is equal to $[2C_{13}^2 - C_{33}(C_{11} + C_{12})]/2C_{13}$.

$C_{JCPDS} = C_0 = 5.202 \text{ \AA}$, $C_{11} = 209.7 \text{ GPa}$, $C_{12} = 121.1 \text{ GPa}$, $C_{13} = 105.1 \text{ GPa}$, and $C_{33} = 210.9 \text{ GPa}$ are the elastic stiffness constants of the bulk zinc oxide. The lattice constant (C) is compressed, indicated by the negative values of the residual strain of the thin films (see Table 3). Consequently, the layers are under a compressive stress, due to the nature of the substrate.

The average grain size was calculated using the Debye Scherrer's equation [9] and is given in Table 3. We remark here that the crystallite size increases in the u-ZnO from 35 nm to 40 nm after iron incorporation in the zinc oxide thin films. The crystallite size measurements agree well with the SEM observation.

Optical characterization

The reflectance spectra of both u-ZnO and ZnO:Fe thin films are shown in Figure 4.

The reflectance was less than 20% in the visible region. The absorption (α) of the thin films was measured from the transmittance spectra, and the optical band gap E_g was deduced from the following equation:

$$\alpha = A(h\nu - E_g)^n, \quad (5)$$

where $h\nu$ is the photon energy, E_g is the band gap, A is the edge parameter and $n = 1/2$ in the case of ZnO which is one of the most important multifunctional n -type direct band gap semiconductors [13]. The optical band gaps E_g of both u-ZnO and ZnO:Fe films are illustrated in Figure 5.

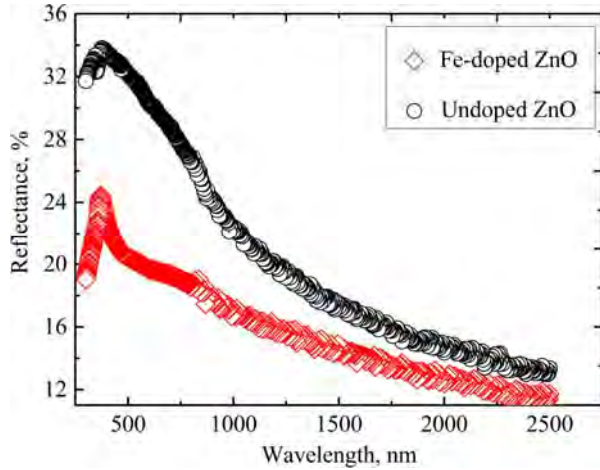
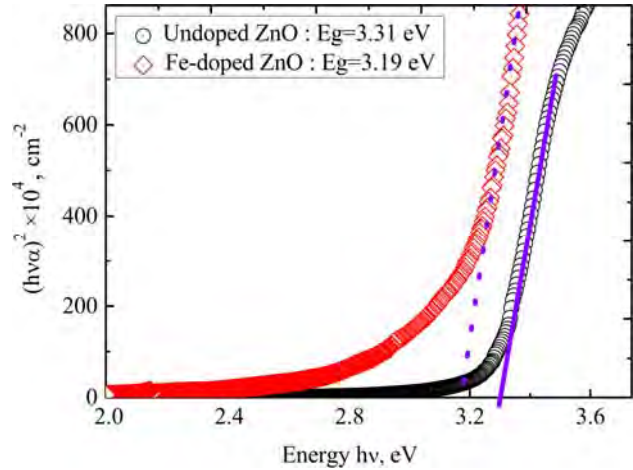
The band gap for the u-ZnO thin films was 3.31 eV and for the ZnO:Fe ones – 3.19 eV. The change of the optical band gap of ZnO:Fe may be attributed to the band shrinkage effect because of increasing carrier concentration.

It is also assumed that the absorption coefficient near the band edge shows an exponential dependence on the photon energy as is given by equation (6) as in [9]:

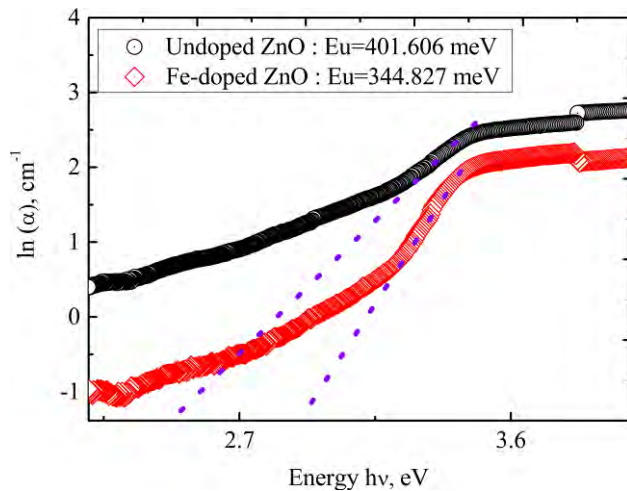
$$\alpha = \alpha_0 \exp(E/E_U), \quad (6)$$

Table 3. Structural parameters of u-ZnO and ZnO:Fe thin films

| | $a(\text{\AA})$ | $c(\text{\AA})$ | Volume (\AA^3) | Cristal size (nm) | c/a | $S(\text{GPa})$ |
|----------------|-----------------|-----------------|---------------------------|-------------------|--------|-----------------|
| u-ZnO | 3.262 | 5.206 | 47.92 | 35 | 15.941 | -0.179162 |
| ZnO:Fe | 3.254 | 5.211 | 47.78 | 40 | 16.014 | -0.403114 |
| ZnO JCPDS card | 3.249 | 5.202 | 47.59 | – | 16.023 | – |

**Fig. 4.** Reflectance of u-ZnO and ZnO:Fe films.**Fig. 5.** Plots of $(\alpha hv)^2$ versus (hv) of u-ZnO and ZnO:Fe films.

where E is the photon energy, α_0 is a constant and E_U is the Urbach energy which refers to the width of the exponential absorption edge. The Urbach energy is the width of the bands of localized states in the band gap. The Urbach energies E_U of both u-ZnO and ZnO:Fe films are illustrated in Figure 6.

**Fig. 6.** Urbach plots (inset plots) of u-ZnO and ZnO:Fe films.**Table 4.** Optical parameters of u-ZnO and ZnO:Fe thin films

| | Transmission (%) | E_G (eV) | E_U (meV) |
|--------|------------------|------------|-------------|
| u-ZnO | 88.5 | 3.31 | 401.606 |
| ZnO:Fe | 87.2 | 3.19 | 344.827 |

The E_U values were in the range of the previously reported values (0.1–0.6 eV) [14]. Our results showed a decrease in the Urbach energy due to the donor levels of zinc atoms interstitial. The optical parameters of the u-ZnO and ZnO:Fe thin films are summarised in Table 4.

X-ray photoelectron spectroscopy characterization

The element bonding of ZnO:Fe films was examined by the XPS and is shown in Figure 7. The high-resolution scanning information provided in Fig. 8a,b and c is for the separate analysis of three elements: oxygen, zinc, and iron, respectively.

The corresponding XPS results of the annealed ZnO:Fe thin film shows the high-resolution XPS spectra of Zn2p, O1s, and Fe2p. The binding energy of the Zn2p_{3/2} remains to be 1020.48 ± 0.10 eV. This shows that Zn exists only in the oxidized state [9]. The O1s peak can be consistently fitted by three components centered at 529.48 ± 0.10 eV, 531.04 ± 0.10 eV, and 529.11 ± 0.10 eV, respectively. A low binding energy component centered at 529.48 ± 0.10 eV of the O1s spectra is attributed to O^{2-} ions on the quartzite structure of a hexagonal Zn^{2+} ion array, surrounded by Zn atoms with their full complement of nearest-neighbor O^{2-} ions [15]. A high binding energy component located at 531.04 ± 0.10 eV is probably attributed to the presence of loosely bound oxygen on the surface of ZnO:Fe thin films and a low binding energy 529.11 ± 0.10 eV is attributed to the diatomic anion OH^- [9].

Figure 7 shows that the binding energy values of Fe2p are 710.47 ± 0.10 eV and 723.62 ± 0.10 eV. The component centered at 723.62 eV based on the Gaussian fitting achieved with 5 at.% iron concentration and heat treatment at 580°C in the ambient air, was a characteristic of Fe^{3+} [16]. This characteristic confirmed that Fe^{3+} ions were introduced into the ZnO crystal lattice because the Fe ions (0.55 Å) have shorter ionic radii than Zn ions (0.74 Å). The

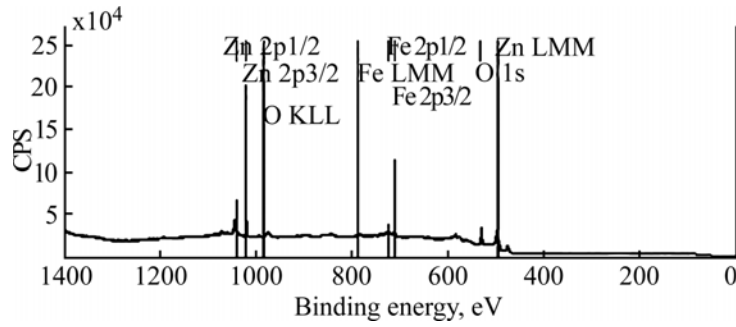


Fig. 7. XPS survey spectrum of ZnO:Fe thin films.

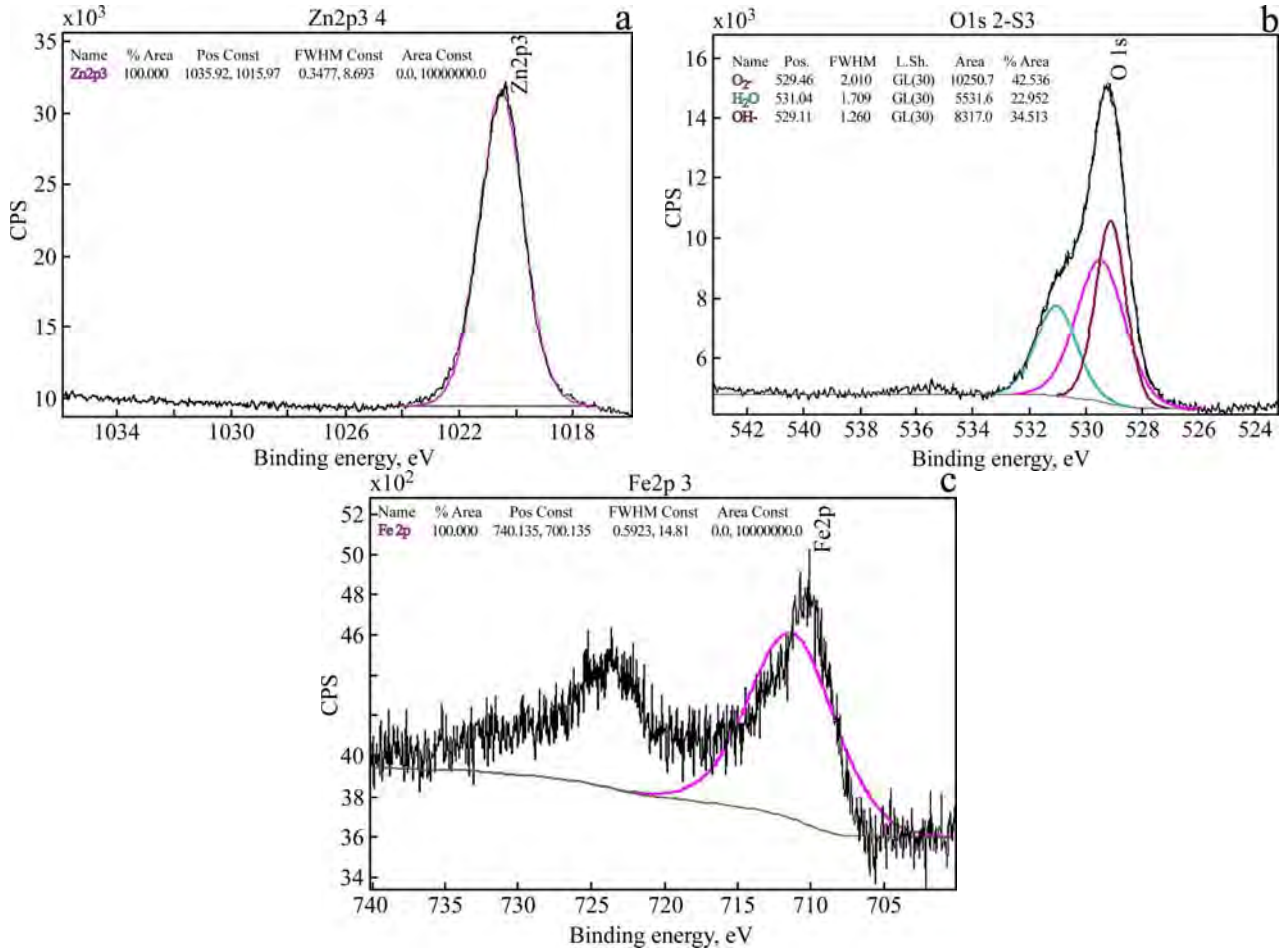


Fig. 8. XPS spectrum data of narrow scan: Zn2p3/2 (a), O1s (b), and Fe2p3/2 (c) of ZnO:Fe films.

major Fe ions in ZnO:Fe polycrystalline are confirmed by the XPS studies. No metallic iron peak centered at 72.7 ± 0.06 eV appeared in the XPS results. This is in good agreement with the resultant of no Fe₂O₃ or other second phase obtained. The Fe content is estimated to be about 6.5 atomic percent (at.%) from the analysis of the XPS spectra. Furthermore, to determine the concentration in these samples, the EDS analysis was performed and traced in detail.

Energy-dispersive spectroscopy characterization

In order to determine the elements of the prepared samples of u-ZnO and ZnO:Fe thin films, the EDS analyses were performed and the results are shown in Figure 9.

The EDS spectra indicate that the films as-prepared mainly contain three elements: Zn, O, and Fe. This is good agreement with the results of the XPS spectra. Apart from that, the Cu and C peaks in the EDS originate from the TEM micromesh grid. The Al, Si, K and Ca elements presented in Table 5b originated from the nature of the glass substrate used.

The characteristic peaks of O appeared at 0.5 keV in u-ZnO and at 0.54 keV in ZnO:Fe while the characteristic peaks of Zn appeared at 1.06 keV in u-ZnO and at 1.1 keV in ZnO:Fe [17]. The results clearly showed that the films were mainly composed of zinc and oxygen, the atomic ratio ($[O] / [Zn]$) was 1.17 for undoped layers and 1.47 for doped ones. In addition, these high ratios indicated that the films

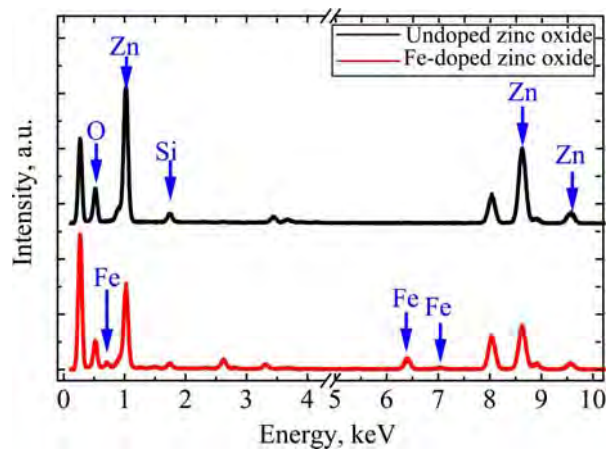


Fig. 9. EDS spectra of u-ZnO and ZnO:Fe thin films.

Table 5a. The EDS analysis of u-ZnO and ZnO:Fe pure ZnO thin films

| Element | AN | series | [wt.%] | N. wt.% * | N. at.% * | Error wt.% * |
|---------|----|----------|----------|-----------|-----------|--------------|
| Oxygen | 8 | K-series | 19.87151 | 19.87151 | 50.12324 | 0.475557 |
| Silicon | 14 | K-series | 2.973969 | 2.973969 | 4.273327 | 0.106216 |
| Zinc | 30 | K-series | 69.89081 | 69.89081 | 43.13408 | 1.456861 |
| Tin | 50 | L-series | 7,263704 | 7.263704 | 2.46935 | 0.206076 |
| Sum | | | 100 | 100 | 100 | |

Table 5b. The EDS analysis of ZnO:Fe thin films

| | O | Al | Si | Cl | K | Ca | Fe | Zn |
|------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Position 1 | 53.666 | 0 | 1.133 | 2.240 | 1.050 | 0.244 | 5.296 | 36.372 |
| Position 2 | 51.123 | 0.041 | 1.659 | 1.047 | 0.737 | 0.420 | 3.096 | 41.883 |
| Position 3 | 52.049 | 0.733 | 3.039 | 4.532 | 2.156 | 0.464 | 5.694 | 31.332 |
| Position 4 | 40.787 | 0.905 | 3.668 | 3.675 | 1.416 | 0.652 | 5.438 | 43.459 |
| Mean value | 49.406 | 0.420 | 2.374 | 2.873 | 1.340 | 0.445 | 4.880 | 38.262 |
| Sigma | 5.8417 | 0.4669 | 1.1789 | 1.5414 | 0.6106 | 0.1677 | 1.2036 | 5.5292 |
| Sigma mean | 2.9208 | 0.2334 | 0.5895 | 0.7707 | 0.3053 | 0.0838 | 0.6018 | 2.7646 |

were rich in oxygen. The Fe peaks were observed in ZnO:Fe polycrystalline at 1.25 keV and 6.38 keV, which indicates that a ZnO:Fe semiconductor was successfully synthesized by the sol-gel method and Fe³⁺ ions occupied the place of the Zn²⁺ ions in the sample, as is confirmed by the XPS studies, XRD data, and UV-spectra. The solutions' dosage and the doping of the films have been demonstrated by the EDS studies and the values of the EDS analysis are resumed in Table 5a and Table 5b.

To sum up, the EDS results indicated that thin films of a high quality of both u-ZnO and ZnO:Fe were obtained.

CONCLUSIONS

Both u-ZnO and ZnO:Fe thin films have been prepared by a sol-gel process using the technique of coating. The doping has displayed its important role in changing the structure and improving the crystallinity of polycrystalline ZnO whose the layers of the as-grown films were under a compressive stress, as was supported by the SEM and XRD analyses. The

mixing of the dopant with the host matrix of ZnO was clearly illustrated in the optical transmittance measurement (UV-VIS) via decreasing the optical band gap and expanding the Urbach tail, which was confirmed by the XPS studies. The solutions dosage and the doping of the films have been demonstrated by the EDS studies that indicated a high quality of both u-ZnO and ZnO:Fe thin films.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported by all members of the Laboratory of Electron Microscopy and Materials Sciences at the University of Science and Technology of Oran, Algeria and by the Team NanoForm from the Laboratory ICB at the University of Burgundy, Dijon, France.

REFERENCES

1. Gyu-Chul Y., Chunrui W., Won I.P.A. *Semicond Sci Technol.* 2005, **20**(4), 22. [doi:10.1088/0268-1242/20/4/003](https://doi.org/10.1088/0268-1242/20/4/003).

2. Baoquan S., Henning S. *Nano Lett.* 2005, **5**(12), 2408–2413. doi: 10.1021/nl051586w.
3. Djurišić A.B., Ng A.M.C., Chen X.Y. *Prog Quant Electron.* 2010, **34**(4), 191–259.
4. Chitra A., Oliver K., Gunnar S., Hilde S., et al. *Thin Solid Films.* 2003, **442**(2), 167–172.
5. Buchholz D.B., Liu J., Tobin J.M., Zhang M., et al. *ACS Appl Mater Interfaces.* 2009, **10**(1), 2147–2153. doi: 10.1021/am900321f.
6. Inamdar D.Y., Arjun K., Dubenko P.I., Naushad A., et al. *J Phys Chem C.* 2011, **115**(48), 23671–23676. doi: 10.1021/jp205854p.
7. Baranowska-Korczyk A., Reszka A., Sobczak K., Sikora B., et al. *J Sol-Gel Sci Technol.* 2012, **61**, 494–500. doi: 10.1007/s10971-011-2650-1.
8. Xiaohong S., Xudong H., Yongchao W., Rui X., et al. *J Phys Chem C.* 2015, **119**(6), 3228–3237. doi: 10.1021/jp5124585.
9. Zegadi C., Abdelkebir Kh., Chaumont D., Adnane M., et al. *Adv Mater Phys Chem.* 2014, **4**(5), 93–104. <http://dx.doi.org/10.4236/ampc.2014.455012>.
10. Chelouche A., Djouadi D., Aksas A. *Eur Phys J Appl Phys.* 2013, **64**, 10304. doi: 10.1051/epjap/2013130336.
11. Kaneva N.V., Dushkin C.D. *Bulgarian Chemical Communications.* 2011, **43**(2), 259–263.
12. Liu C., Meng D., Pang H., Wu X., et al. *J Magn Mater.* 2012, **324**, 3356–33. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmmm.2012.05.054>.
13. Wanga J., Elamurugua E., Sallet V., Jomard F., et al. *Appl Surf Sci.* 2008, **254**, 7178–7182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2008.05.321>.
14. Campbell D.J., Higgins D.A., Corn R.M. *J Phys Chem.* 1990, **94**, 3681–3689. doi: 10.1021/j100372a060.
15. Clakes-Olsson O.A., Hornstrom S.E. *Corros Sci.* 1994, **36**, 141–151. [http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X\(94\)90115-5](http://dx.doi.org/10.1016/0010-938X(94)90115-5).
16. Mustin C., De Donato P., Benoit R., Erre R. *Appl Surf Sci.* 1993, **68**, 147–158.
17. Xiaojuan W., Zhejiang W., Lingling Z., Xuan W., et al. *J Nanomaterials.* 2014, **2014**, 792102–792108. <http://dx.doi.org/10.1155/2014/792102>.

Received 28.04.15

Accepted 27.05.15

Реферат

Тонкие пленки нелегированного оксида цинка и оксида цинка, легированного железом, осаждали золь-гелевым методом получения покрытия окунанием. Номинальное отношение Fe/Zn в объеме раствора было 5%. Были исследованы эффекты включения Fe на морфологические, структурные и оптические свойства пленок оксида цинка. Измерения методом сканирующей электронной микроскопии показали, что на морфологию поверхности полученных тонких пленок влияло допирование железом. Рентгеновские дифрактограммы тонких пленок показали, что легирование приводит к существенным изменениям в структурных характеристиках тонких пленок ZnO. Измерения оптического поглощения указывают на ширину запрещенной зоны в диапазоне от 3,31 до 3,19 эВ. Рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии показано, что Fe включен в матрицу ZnO с 6,5 ат.%. Исследования методом энергодисперсионной спектроскопии показали образование ZnO с высокой эффективностью.

Ключевые слова: золь-гелевые покрытия окунанием, поликристаллический ZnO, Fe-легированный ZnO, сканирующая электронная микроскопия, рентгеновская дифракция, оптическая спектроскопия, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, энергодисперсионная спектроскопия.

Компьютерная модель электрического ветра в униполярном приближении с граничным условием на скорость изменения потока ионов

П. С. Жидкова, *А. В. Самусенко

Научно-образовательный Центр «Электрофизика»,
Санкт-Петербургский государственный университет,
ул. Ульяновская, д. 1, Старый Петергоф, г. Санкт-Петербург, 198504, Россия, *e-mail: a.samusenko@spbu.ru

Представлена новая упрощенная модель электрического ветра в воздухе. Получено выражение для скорости изменения потока электронов на внешней границе чехла коронного разряда. Показано, что для моделирования электрического ветра при отрицательной полярности высоковольтного электрода необходимо учитывать во внешней зоне не только отрицательные ионы, но и электроны. Проведено сопоставление предложенной и традиционной компьютерных моделей электрического ветра в системе игла-тор.

Ключевые слова: коронный разряд, электрический ветер, униполярное приближение, дрейфово-диффузионное приближение, компьютерное моделирование.

УДК 537.523.3

ВВЕДЕНИЕ

Электрический ветер – течение газа, вызванное коронным разрядом [1]. Как правило, это тонкая интенсивная струя, направленная от высоковольтного электрода к заземленному.

Эффекты, связанные с электрическим ветром, играют существенную роль в промышленных электрофильтрах [1]. Исследуются возможности применения электрического ветра для охлаждения твердых поверхностей [2–5], создания летательных аппаратов [6–7]. Имеются экспериментальные свидетельства того, что электрический ветер меняет профиль обтекания различных тел. Так, в работе [8] методом лазерной анемометрии по изображениям частиц (“Particle Image Velocimetry”) было продемонстрировано влияние коронного разряда в системе электродов проводящая плоскость на поток, обтекающий пластину. В продолжение этого исследования [9] экспериментально изучалась возможность регулировать поток над плоской пластиной посредством коронного разряда. В работах [10–13] проведено компьютерное моделирование электрического ветра в униполярном приближении для исследования влияния коронного разряда на обтекание воздухом различных тел. В работе [14] проанализирована роль электрического ветра в системе очистки воды от органических загрязнений. Показано, что электрический ветер существенно увеличивает скорость проникновения озона, производимого в чехле коронного разряда, в воду и, как следствие, влияет на скорость очистки воды от загрязнения.

Расчет электрического ветра требует описания как аэродинамики воздуха, так и разрядных процессов. Эти процессы имеют существенно

разные пространственный и временной масштабы, в связи с чем численный расчет задачи об электрическом ветре требует значительного времени и объема памяти. Поэтому актуален вопрос об упрощенных моделях электрического ветра.

ГРАНИЧНЫЕ УСЛОВИЯ ДЛЯ УНИПОЛЯРНОГО ПРИБЛИЖЕНИЯ

Рассмотрим случай отрицательной полярности высоковольтного электрода. Коронный разряд делит межэлектродный промежуток на две неравные области. К острию высоковольтного электрода прилегает чехол, в котором высокая концентрация электронов и положительные ионы и идут ионизационные процессы; характерный размер чехла гораздо меньше межэлектродного расстояния. Оставшуюся часть межэлектродного промежутка занимает внешняя зона, в которой концентрация отрицательных ионов значительная, а электронов и положительных ионов почти нет.

Обычно упрощение достигается за счет перехода к т.н. униполярному приближению, в котором отказываются от рассмотрения ионов, противоположных по знаку коронирующему электроду, и электронов. При этом объемная область чехла короны заменяется граничным условием на коронирующем электроде, которое описывает ионизацию в чехле. Используют разные формы этого граничного условия. В основном применяются два подхода (в обзоре [15] приведен представительный список работ по моделированию электрического ветра с указанием использованного типа граничных условий).

Первый подход состоит в использовании экспериментальной вольт-амперной характери-

ки. Одним из наиболее распространенных подходов является тот, при котором задается плотность потока отрицательных ионов j_- как функция напряженности поля E :

$$j_-(E) = C \cdot (E - E_0). \quad (1)$$

Константы C и E_0 подбирают так, чтобы модельная вольт-амперная характеристика (ВАХ) совпадала с экспериментальной. Отметим, что, хотя связь тока и напряженности поля в (1) является линейной, ВАХ в такой модели квадратичная: $I = AU(U - U_0)$ – при соответствующем выборе константы C напряженность поля остается на уровне, не сильно превышающем E_0 . Недостатком данного подхода является, очевидно, то, что при любой модификации геометрии ВАХ изменится и придется снова измерять ее в эксперименте и подбирать значения C и E_0 .

Второй подход заключается в использовании условия постоянства напряженности на поверхности активного электрода:

$$E = \text{const}. \quad (2)$$

В качестве константы используют значения, близкие к критической напряженности в воздухе (25 кВ/см), для цилиндрического электрода берут формулу Пика [16]. Условие (2) в общем случае не применимо для всего высоковольтного электрода, поэтому необходимо заведомо выделить коронирующую область на нем, что представляет проблему.

Также применяются аналитические оценки для конкретных форм электродов, особенно для цилиндрического электрода [17]. Существуют и принципиально другие подходы. Например, в [18] задается плотность объемного заряда на коронирующей поверхности электрода.

Таким образом, есть несколько широко употребляемых методов, однако у каждого из них имеются существенные недостатки. Далее будет предложена новая форма граничного условия, которая может носить более универсальный характер.

ГРАНИЧНОЕ УСЛОВИЕ НА СКОРОСТЬ ИЗМЕНЕНИЯ ПОТОКА

Рассмотрим дрейфово-диффузионное приближение, дающее удовлетворительное описание структуры не только внешней зоны, но и чехла [19]. Это приближение часто используется для расчетов разрядных процессов, в т.ч. коронного разряда [20–22]. Будем рассматривать коронный разряд на высоковольтном электроде отрицательной полярности.

Чехол – область коронного разряда, где напряженность электрического поля превышает критическое для воздуха значение, 25 кВ/см, и

процессы ионизации доминируют над процессами прилипания. Поэтому концентрацией отрицательных ионов в чехле можно пренебречь по сравнению с концентрациями положительных ионов и электронов. Пренебрежем также процессами рекомбинации, диффузионной и конвективной компонентами потоков заряженных частиц. С учетом оговоренных приближений система уравнений дрейфово-диффузионного приближения в чехле коронного разряда имеет следующий вид:

$$\begin{cases} \frac{\partial n_e}{\partial t} + \text{div}[-\mu_e n_e \vec{E}] = \alpha(E) \mu_e n_e E \\ \frac{\partial n_+}{\partial t} + \text{div}[+\mu_+ n_+ \vec{E}] = \alpha(E) \mu_+ n_+ E; \end{cases} \quad (3)$$

здесь n_+ , n_e – концентрации ионов и электронов; \vec{E} – напряженность электрического поля; μ_+ , μ_e – подвижности ионов и электронов; α – коэффициент ионизации.

При этом граничное условие для уравнения Нернста-Планка на коронирующем катоде имеет следующий вид:

$$j_e = \gamma j_+; \quad (4)$$

здесь γ – коэффициент вторичной эмиссии [1], j_e и j_+ – абсолютные величины плотности тока электронов и положительных ионов.

Далее мы будем считать, что распределение напряженности в чехле коронного разряда остается постоянным во времени, хотя концентрации ионов и электронов могут меняться. Такое предположение опирается на известное свойство постоянства напряженности поля в чехле коронного разряда при вариации напряжения. Это условие, в частности, используется в модели Дейча-Попкова [1]. При этом распределение напряженности является неоднородным в пространстве.

Поскольку $\mu_e \gg \mu_+$, характерное время установления распределения электронов в чехле гораздо меньше, чем аналогичное время для положительных ионов. Поэтому будем считать распределение электронов квазистационарным. Рассмотрим абсолютные величины потоков j_e , j_+ как искомые функции:

$$\begin{cases} \text{div}[+j_+ \vec{e}_E] = \alpha(E) j_+ \\ \frac{1}{\mu_+ E} \frac{\partial j_+}{\partial t} + \text{div}[-j_+ \vec{e}_E] = \alpha(E) j_+; \end{cases} \quad (5)$$

здесь для удобства введен единичный вектор, направленный вдоль силовой линии электрического поля в сторону от коронирующего электрода:

$$\vec{e}_E = -\vec{E}/E.$$

Пусть s – координата вдоль силовой линии электрического поля. Сделаем следующую замену искомым функций:

$$j_e(s,t) = J_e(s,t) \exp \left[- \int_0^s ds' \operatorname{div} \vec{e}_E \right] \times \quad (6)$$

$$j_+(s,t) = J_+(s,t) \exp \left[- \int_0^s ds' \operatorname{div} \vec{e}_E \right].$$

Физический смысл замен можно пояснить, используя понятие трубки тока (рис. 1). Рассмотрим сечение трубки тока в некоторой промежуточной точке s (сечение S_2). Плотность тока $j_{e,+}(s)$ – отношение тока в трубке $I_{e,+}(s)$ к площади сечения трубки $S_2(s)$. Функция $J_{e,+}(s)$ – отношение тока в трубке $I_{e,+}(s)$ в сечении S_2 к площади сечения данной трубки у поверхности коронирующего электрода S_1 .

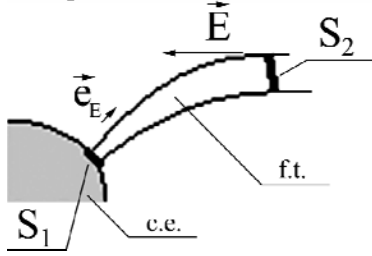


Рис. 1. К выводу граничного условия. “f.t.” – трубка тока, “с.е.” – коронирующий электрод.

Математически замена (6) позволяет перейти в уравнениях (5) от дивергенции к производной вдоль силовой линии электрического поля:

$$\begin{cases} \frac{\partial J_e(s,t)}{\partial s} = \alpha(E) J_e(s,t), & (7.1) \\ \frac{1}{\mu_+ E(s)} \frac{\partial J_+(s,t)}{\partial t} - \frac{\partial J_+(s,t)}{\partial s} = \alpha(E) J_e(s,t). & (7.2) \end{cases} \quad (7)$$

Уравнение (7.1) интегрируется:

$$J_e(s,t) = J_e(s=0,t) \exp \left[\int_0^s ds' \alpha(E(s')) \right]. \quad (8)$$

Для интегрирования уравнения (7.2) сделаем замену переменных:

$$\{s,t\} \rightarrow \left\{ y(s,t) = s, \quad \theta(s,t) = t - \int_s^b \frac{ds'}{\mu_+ E(s')} \right\}.$$

Здесь b – граница чехла короны, то есть точка, где напряженность поля равна критической. Физический смысл переменной θ следующий: если ион в момент времени t находится в точке s , то в точке b (то есть на границе чехла) он находился в момент времени θ . При движении иона значение его переменной θ остается неизменным (рис. 2), то есть линия $\theta(t, s) = \text{const}$ – траектория иона в $\{s, t\}$ -координатах.

В новых переменных уравнение (7.2) с учетом граничного условия (4) выглядит следующим образом:

$$\begin{aligned} \frac{\partial}{\partial y} J_+(y,\theta) = & \\ = -\alpha(E(y)) \gamma J_+ \left(0, \theta - \int_0^y \frac{dy'}{\mu_+ E(y')} \right) e^{\int_0^y \alpha(E(y')) dy'}. & \quad (9) \end{aligned}$$

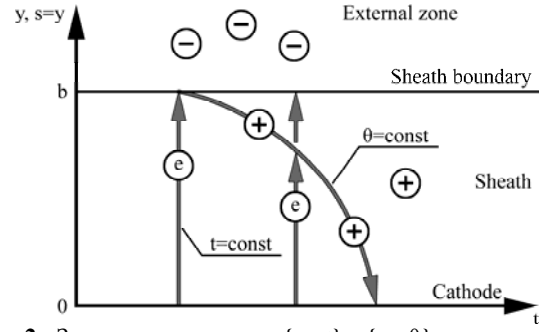


Рис. 2. Замена переменных $\{s, t\} \rightarrow \{y, \theta\}$ и траектории ионов и электронов в $\{s, t\}$ -координатах.

Уравнение (9) интегрируется, и с учетом того, что при $y = b$ $J_+ = 0$ (нет положительных ионов, приходящих из внешней зоны в чехол), получаем:

$$\begin{aligned} -J_+(y=0,\theta) = & \\ = - \int_0^b dy' \alpha(E(y')) \gamma J_+ \left(0, \theta - \int_0^{y'} \frac{dy''}{\mu_+ E(y'')} \right) e^{\int_0^{y'} \alpha(E(y'')) dy''}. & \end{aligned}$$

Переходя к потоку электронов при помощи соотношений (4), (6), (8), получаем:

$$\begin{aligned} j_e(b,t) = & \\ = \int_0^b dy' \alpha(E(y')) \gamma j_e \left(b, t - \int_0^{y'} \frac{dy''}{\mu_+ E(y'')} \right) e^{\int_0^{y'} \alpha(E(y'')) dy''}. & \quad (10) \end{aligned}$$

Интегральное уравнение (10) имеет решение вида $j_e(b, t) = \exp[\nu t]$. Параметр ν является решением уравнения:

$$1 = \int_0^b dy \alpha(E(y)) \gamma e^{-\nu \int_0^y \frac{dy'}{\mu_+ E(y')}} e^{\int_0^y \alpha(E(y')) dy'}. \quad (11)$$

Аналитическое выражение для ν можно получить только в пределе малых ν (то есть медленно меняющегося потока ионов). Для этого выделим в (11) под интегралом быстро растущую функцию – экспоненту от числа ионизаций $g(y)$, а оставшиеся множители обозначим как $f(y)$:

$$\begin{aligned} 1 = \int_0^b dy f(y) e^{g(y)}; & \\ f(y) = \gamma \alpha(E(y)) e^{-\nu \int_0^y \frac{dy'}{\mu_+ E(y')}}; & \\ g(y) = \int_0^y \alpha(E(y')) dy'. & \end{aligned}$$

Отметим, что, поскольку на границе чехла $y = b$ эффективный коэффициент ионизации α обращается в 0, имеем:

$$f(b) = 0; \quad \frac{dg}{dy}(b) = 0.$$

В соответствии с асимптотическим разложением подобных интегралов [23]:

$$\int_0^b dy f(y) e^{g(y)} \approx_{g(b) \gg 1} e^{g(b)} \frac{df}{dy}(b) \frac{dy}{d^2 g}(b).$$

В результате получаем:

$$\nu = \left[\int_0^b \frac{dy'}{\mu_+ E(y')} \right]^{-1} \ln \gamma e^{\int_0^b \alpha(E(y')) dy'} \approx \left[\int_0^b \frac{dy'}{\mu_+ E(y')} \right]^{-1} \left[\gamma e^{\int_0^b \alpha(E(y')) dy'} - 1 \right].$$

Пусть теперь распределение напряженности, а вместе с ним и ν , может плавно меняться во времени. В этом случае ν есть отношение скорости изменения потока электронов к самому потоку. Поэтому получаем следующее уравнение на скорость изменения потока:

$$\begin{aligned} \frac{\partial j_e(b,t)}{\partial t} &= j_e(b,t) \frac{\gamma e^M - 1}{\tau}; \\ \tau &= \int_0^b \frac{dy'}{\mu_+ E(y')}; \\ M &= \int_0^b \alpha(E(y')) dy'. \end{aligned} \quad (12)$$

Характерное время изменения распределения электрического поля должно быть при этом существенно больше τ . Отметим следующие свойства уравнения (12): стационарное решение соответствует соотношению $\gamma e^M = 1$, то есть известному условию возникновения самостоятельного разряда [24]; стационарное решение не зависит от коэффициента τ . Можно оценить порядок величины τ . Характерная толщина чехла коронного разряда $b_c \sim 10^{-4}$ м [19], характерные напряженности в чехле коронного разряда $E_c \sim 10^6 \div 10^7$ В/м [19], подвижность положительных ионов $\mu_+ \sim 10^{-4} \div 10^{-3}$ м²/(В·с) [24]. Отсюда $\tau \sim b_c \mu_+^{-1} E_c^{-1} \sim 10^{-8} \div 10^{-6}$ с. Если характерное время изменения напряжения существенно больше τ , решение становится квазистационарным, то есть соответствует условию $\gamma e^M = 1$. В этом случае допустима значительная погрешность в определении τ .

ПОСТАНОВКА ЗАДАЧИ

За пределами чехла напряженность падает ниже критического уровня, существенным становится процесс прилипания, и поток электронов быстро переходит в поток отрицательных ионов. Широко распространены модели, в которых считается, что во внешней зоне электронов вообще нет, то есть длину зоны, на которой поток электронов переходит в поток отрицательных ионов, можно считать пренебрежимо малой. Назовем такой подход “Г”-моделью – в ней считается, что во внешней зоне присутствуют только отрицательные ионы. Также рассмотрим более полную “I+E”-модель, в которой учитывается конечность частоты прилипания и во внешней зоне присутствуют как отрицательные ионы, так и электроны.

Таким образом, в “I+E”-модели упрощенная система уравнений имеет следующий вид:

$$\Delta \varphi = -\frac{e(n_i + n_e)}{\epsilon_0}; \quad (\vec{E} = -\nabla \varphi); \quad (13.1)$$

$$\left(\frac{\vec{E}}{E} \cdot \nabla \right) M = \alpha(E); \quad (13.2) \quad (13)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \rho (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = -\nabla P + \eta \Delta \vec{V} - e(n_i + n_e) \vec{E}; \quad (13.3)$$

$$\text{div} \vec{V} = 0; \quad (13.4)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \text{div} [-D_i \nabla n_i - n_i \mu_i \vec{E} + n_i \vec{V}] = +v_{att} n_e; \quad (13.5)$$

$$\frac{\partial n_e}{\partial t} + \text{div} [-D_e \nabla n_e - n_e \mu_e \vec{E} + n_e \vec{V}] = -v_{att} n_e. \quad (13.6)$$

Рассмотрим подробнее уравнения системы (13). Уравнение (13.1) – это уравнение Пуассона; φ – электрический потенциал; e – абсолютная величина заряда электрона. Уравнение (13.2) служит для нахождения безразмерного коэффициента M – количества ионизационных соударений в соотношении с уравнением (12). Уравнения Навье–Стокса (13.3–13.4) записаны в приближении несжимаемости; \vec{V} – скорость воздуха; η – динамическая вязкость; P – давление; ρ – плотность воздуха. Уравнения Нернста–Планка (13.5–13.6): n_e, n_i – концентрации электронов и отрицательных ионов; D_e, D_i – соответствующие коэффициенты диффузии; μ_e, μ_i – подвижности; v_{att} – частота прилипания.

Если пренебречь наличием электронов во внешней зоне (“Г”-модель), система уравнений содержит на одно уравнение меньше (обозначения аналогичны системе (13)):

$$\Delta \varphi = -\frac{en_i}{\epsilon_0}; \quad (\vec{E} = -\nabla \varphi); \quad (14.1)$$

$$\left(\frac{\vec{E}}{E} \cdot \nabla \right) M = \alpha(E); \quad (14.2) \quad (14)$$

$$\rho \frac{\partial \vec{V}}{\partial t} + \rho (\vec{V} \cdot \nabla) \vec{V} = -\nabla P + \eta \Delta \vec{V} - en_i \vec{E}; \quad (14.3)$$

$$\text{div} \vec{V} = 0; \quad (14.4)$$

$$\frac{\partial n_i}{\partial t} + \text{div} [-D_i \nabla n_i - n_i \mu_i \vec{E} + n_i \vec{V}] = 0. \quad (14.5)$$

Далее будут представлены некоторые результаты расчета по известной униполярной модели с линейной зависимостью плотности тока ионов от напряженности в качестве граничного условия: $j_i(E) = C(E - E_0)$. Коэффициенты C и E_0 подбираются так, чтобы расчетная вольт-амперная характеристика соответствовала ВАХ “I+E”-модели. Назовем эту модель “j(E)”-модель. В объеме для данной модели решаются уравнения (14.1), (14.3–14.5) (то есть уравнения системы (14) за исключением уравнения на число ионизационных столкновений M , поскольку эта функция в “j(E)”-модели не используется). Граничные условия “j(E)”-модели аналогичны “Г”-модели,

Таблица. Граничные условия

| | Высоковольтный электрод | Ось симметрии | Заземленный электрод | Диэлектрическая стенка |
|--|---|---|----------------------|---------------------------------|
| \vec{V} | $\vec{V} = 0$ | $(\vec{V} \cdot \vec{e}_r) = 0$ | $\vec{V} = 0$ | $\vec{V} = 0$ |
| ϕ | $\phi = -U$ | $(\vec{E} \cdot \vec{e}_r) = 0$ | $\phi = 0$ | $(\vec{E} \cdot \vec{n}) = 0$ |
| M (“ G ”-модель, “ $I+E$ ”-модель) | – | – | $M = 0$ | – |
| n_i | “ $j(E)$ ”-модель | $j_i = C(E-E_0)$ | – | $(\vec{n} \cdot \vec{j}_i) = 0$ |
| | “ G ”-модель | $\frac{\partial j_i}{\partial t} = \frac{\gamma e^M - 1}{\tau} j_i$ | | |
| | “ $I+E$ ”-модель | $(\vec{n} \cdot \vec{j}_i) = 0$ | | |
| n_e (“ $I+E$ ”-модель) | $\frac{\partial j_e}{\partial t} = \frac{\gamma e^M - 1}{\tau} j_i$ | $(\vec{j}_e \cdot \vec{e}_r) = 0$ | – | $(\vec{n} \cdot \vec{j}_e) = 0$ |

единственное отличие – в условии на поток отрицательных ионов на высоковольтном электроде.

Граничные условия для систем (13–14) приведены в таблице.

В расчете использовалась подвижность отрицательных ионов $2,8 \cdot 10^{-4} \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [1], подвижность электронов считалась равной $0,06 \text{ м}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ (характерная величина для полей ниже критического значения – 25 кВ/см [24]). Частота прилипания считалась равной $2 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ [24] при $E < 25 \text{ кВ/см}$, при большей напряженности частота прилипания принималась равной нулю.

Моделирование было проведено в системе электродов игла-тор (рис. 3). Расчет осуществлен методом конечных элементов в программном пакете Comsol Multiphysics.

СОПОСТАВЛЕНИЕ МОДЕЛЕЙ

Результаты расчета по “ G ”- и “ $j(E)$ ”-моделям оказываются схожими, тогда как результат расчета по “ $I+E$ ”-модели существенно от них отличается. Как видно из рис. 4, в “ G ”- и “ $j(E)$ ”-моделях на оси струи наблюдается гораздо более резкий пик скорости, чем в “ $I+E$ ”-модели. Отсюда можно заключить, что учет наличия электронов (фактор, отличающий “ $I+E$ ”-модель от “ G ”- и “ $j(E)$ ”-моделей) важен для корректного расчета течения электрического ветра. Отметим, что “ G ”-модель имеет преимущество перед “ $j(E)$ ”-моделью: для расчета не требуется предварительное получение вольт-амперной характеристики, если известен коэффициент вторичной эмиссии для поверхности коронирующего электрода. В случае, если коэффициент вторичной эмиссии неизвестен, он может быть определен для данного электрода в одном эксперименте, затем при варьировании геометрических параметров системы дополнительных эксперимен-

тальных данных для моделирования не требуется.

Графики на рис. 5 демонстрируют причину влияния электронов во внешней зоне на электрический ветер. Образование заряженных частиц происходит за счет ударной ионизации в чехле коронного разряда, из которого во внешнюю зону поступает поток электронов. Затем в результате прилипания электронов к нейтральным молекулам возникают отрицательные ионы. При этом среднее время жизни электрона по отношению к прилипанию в полях $\sim 10 \text{ кВ/см}$ составляет $\sim 0,1 \text{ мкс}$ – за это время электрон успевает продрейфовать на расстояние $\sim 1 \text{ мм}$ от чехла. Таким образом, на выходе из чехла коронного разряда имеется поток электронов, который постепенно преобразуется в поток отрицательных ионов. Подвижность электронов гораздо выше подвижности отрицательных ионов, поэтому при равных потоках концентрация электронов гораздо ниже. Соответственно меньше и их объемный заряд. Поэтому в случае “ G ”-модели непосредственно у активного электрода наблюдается область значительной величины объемного заряда и объемной силы, движущей воздух. В случае же “ $I+E$ ”-модели имеется зазор между активным электродом и областью сосредоточения кулоновской силы в несколько десятых миллиметра. Этот зазор между областью сосредоточения объемной силы и электродом обеспечивает разницу в скоростях в приосевой части струи между “ $I+E$ ”-моделью и “ G ”-, “ $j(E)$ ”-моделями.

Отметим, что максимум объемной силы в “ $I+E$ ”-модели находится на поверхности активного электрода (как и в “ G ”-модели). Однако этот максимум чрезвычайно узок (рис. 6) и интегральная величина силы в этой области невелика. Так, линейный график скорости (рис. 6) показывает, что максимум скорости достигается примерно на расстоянии 1 мм от оконечности иглы –

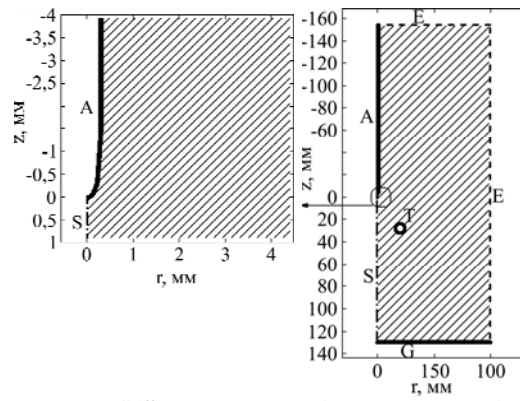


Рис. 3. Геометрия системы электродов: “А” – активный (высоковольтный) электрод-игла; “S” – ось симметрии; “G” – заземленный электрод-плоскость; “T” – заземленный электрод-тор; “E” – внешняя стенка.

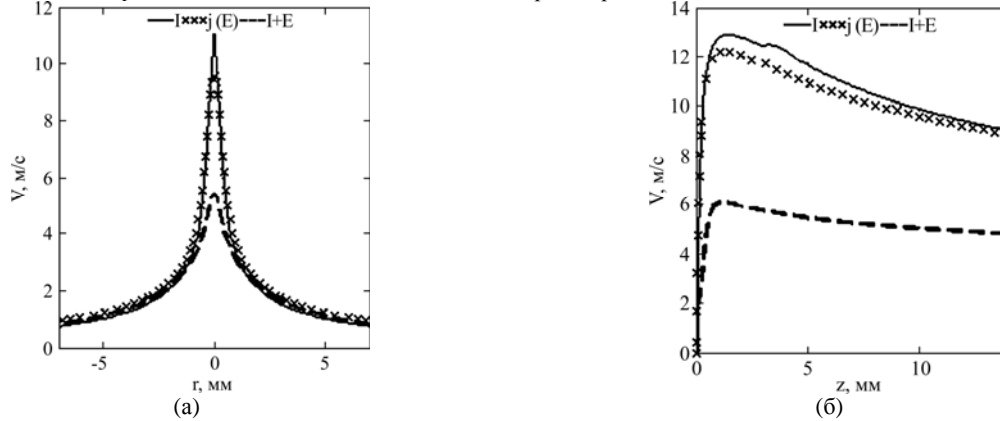


Рис. 4. Поперечное (а) и осевое (б) распределения скорости в системе электродов игла-тор. Поперечное распределение построено для $z = 5$ мм. Напряжение 13 кВ, ток 14 мкА. Приведены расчетные данные для разных моделей.

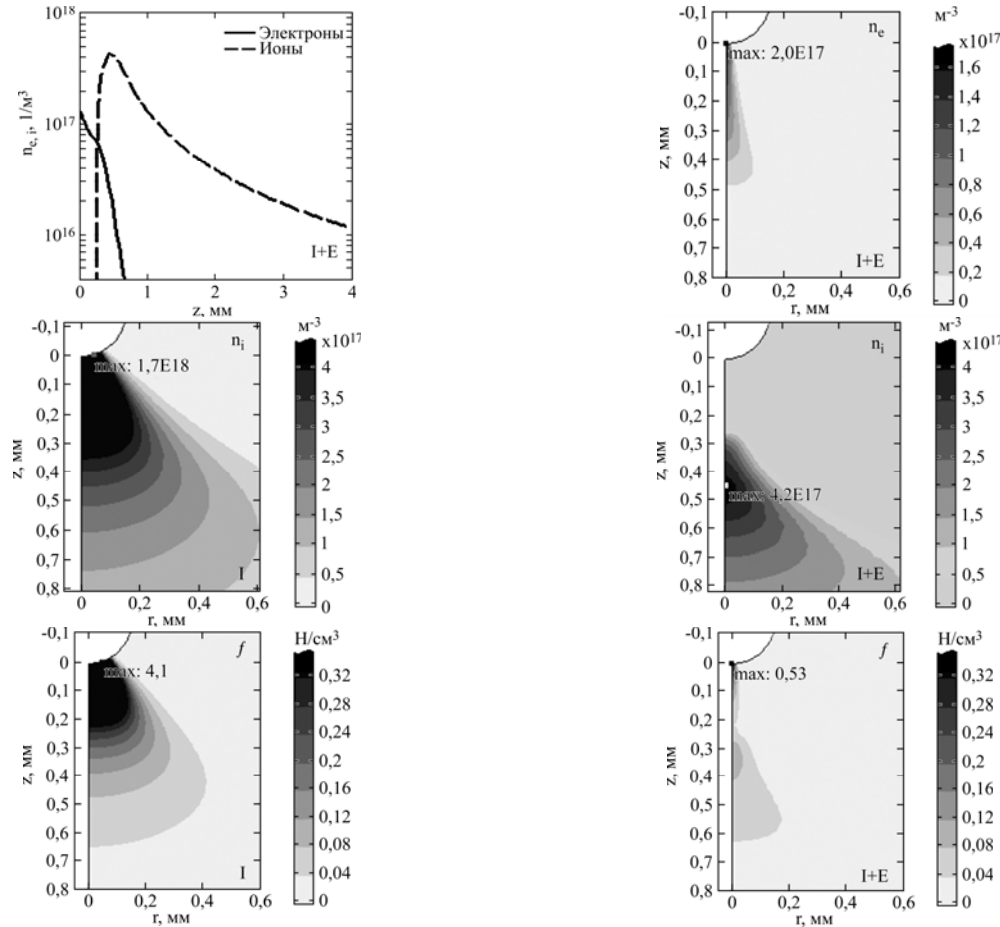


Рис. 5. Распределения концентрации электронов (n_e), концентрации отрицательных ионов (n_i), объемной силы, действующей на воздух (f). Сопоставление однокомпонентной (“I”) и двухкомпонентной моделей, учитывающих электроны (“I+E”). Напряжение 12,2 кВ.

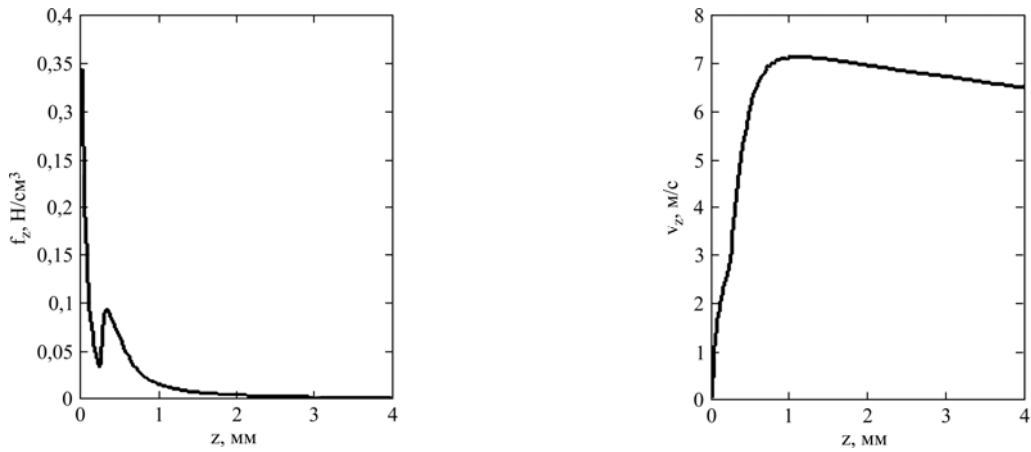


Рис. 6. Осевые распределения объемной силы f_z , скорости воздуха v_z . “ $I+E$ ”-модель. Напряжение 12,2 кВ.

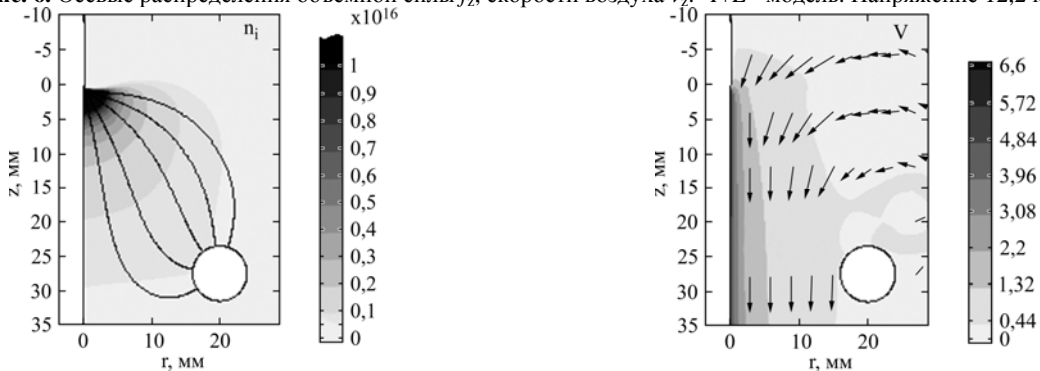


Рис. 7. Распределение скорости воздуха V (цветом показана величина скорости, стрелками – величина скорости в логарифмическом масштабе и ее направление), распределение концентрации отрицательных ионов n_i (цветом показана величина концентрации, сплошными линиями – линии тока отрицательных ионов). Напряжение – 12,2 кВ; ток 15,4 мкА.

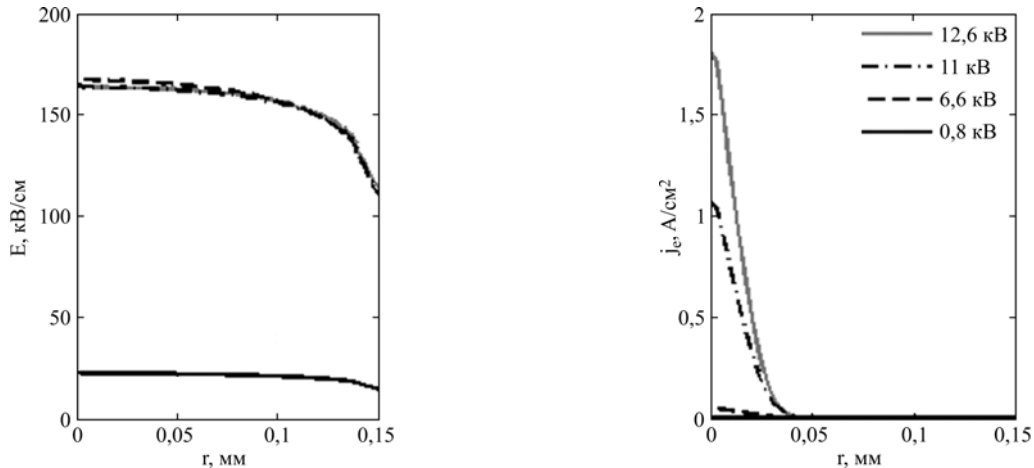


Рис. 8. Распределение напряженности поля E и плотности тока электронов j_e на поверхности высоковольтного электрода при разных напряжениях.

в области, где кулоновская сила создается за счет объемного заряда ионов.

Таким образом, для корректного расчета течения электрического ветра важен учет электронов во внешней зоне коронного разряда. Следует отметить, что, хотя число уравнений в системе “ $I+E$ ”-модели больше, чем в “ I ”-модели, время расчета для этих моделей отличается, не слишком сильно, и в обоих случаях оно существенно меньше, чем в более полной постановке этой задачи – в дрейфово-диффузионном приближении. Дело в том, что основной причиной высокой ресурсоемкости этого приближения является необходимость учета ударной ионизации в объеме. Во всех трех рассматриваемых в

данной работе упрощенных моделях ударная ионизация в объеме не учитывается, поэтому по ресурсоемкости расчета они близки.

АНАЛИЗ РЕЗУЛЬТАТОВ

Далее представлены результаты расчета в “ $I+E$ ”-модели. Потoki ионов и воздуха идут в разных направлениях (рис. 7): ионы движутся к тору и поглощаются на этом электроде; струя воздуха идет вдоль оси симметрии и свободно проходит сквозь тор.

Электрический ток сосредоточен в узком пятне на поверхности электрода-иглы, причем распределение тока существенно уже, чем распределение напряженности поля (рис. 8). График

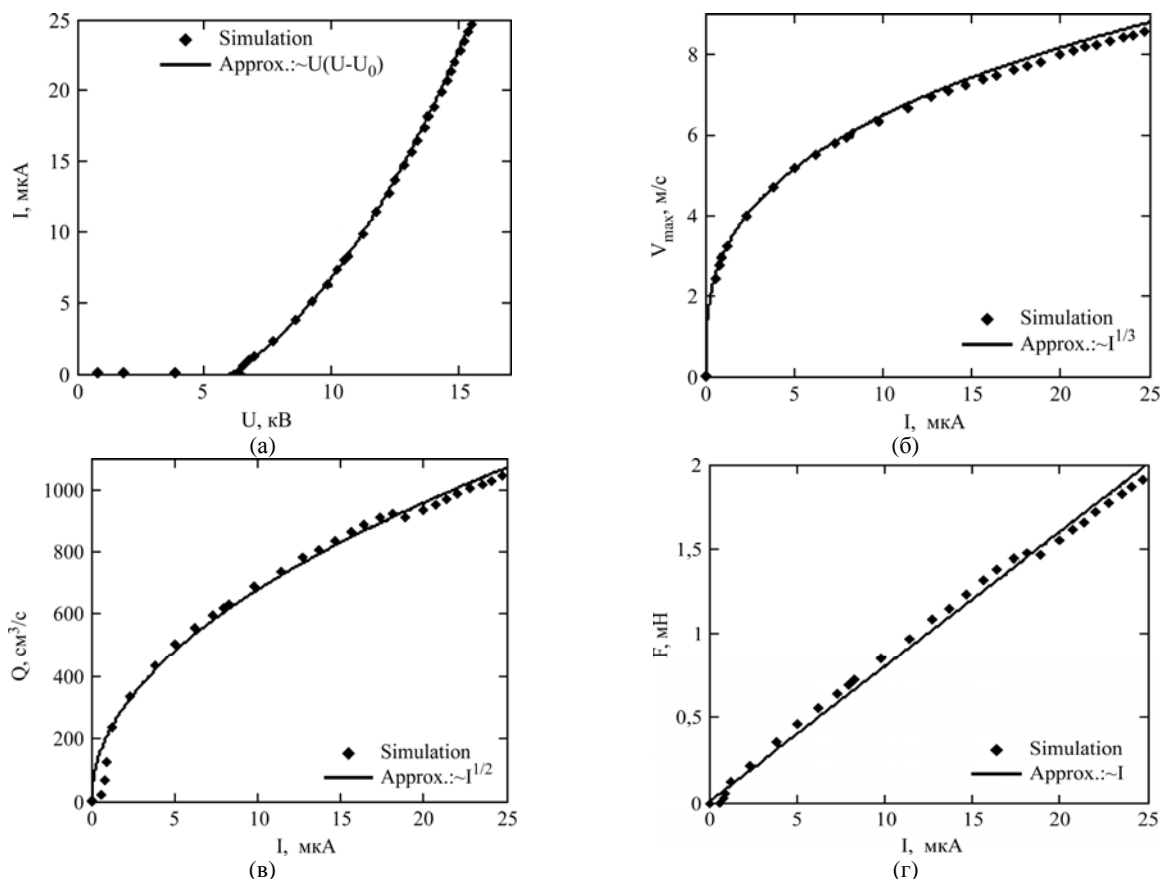


Рис. 9. Вольт-амперная характеристика $I(U)$ (а), зависимость максимальной скорости воздуха V_{\max} от тока I (б), зависимость расхода воздуха Q сквозь отверстие тора от тока I (в), зависимость z -компоненты импульса воздуха, переносимого сквозь отверстие тора за единицу времени, F от тока I (г). “Simulation” – результаты компьютерного моделирования; “Approx.:” – аппроксимации.

на рис. 8 демонстрирует свойство постоянства напряженности поля на поверхности коронирующего электрода [1], напряженность поднимается только до момента возникновения коронного разряда, а затем почти перестает расти.

Модель воспроизводит некоторые известные закономерности, присущие электрическому ветру. Так, в модели получена квадратичная зависимость тока от напряжения, характерная для коронного разряда (рис. 9а) [1]. Максимальная скорость пропорциональна не $I^{1/2}$, как указано в [1], а $I^{1/3}$ (рис. 9б). Авторам неизвестны экспериментальные исследования, в которых наблюдалась бы именно такая степенная зависимость. Скорее всего, это различие связано с тем, что локально вблизи острия струи, где и наблюдается максимум скорости, описываемая упрощенная модель неточна. При этом расход воздуха в струе оказывается пропорционален именно $I^{1/2}$ (рис. 9в), то есть в более широком пространственном масштабе модель воспроизводит известные экспериментальные закономерности. Суммарный импульс струи, выносимый из межэлектродного промежутка в единицу времени, пропорционален первой степени тока (рис. 9г).

ВЫВОДЫ

Из системы уравнений, описывающей чехол коронного разряда в дрейфово-диффузионном

приближении, выведено соотношение (12), устанавливающее связь между скоростью изменения потока заряженных частиц на границе чехла коронного разряда и распределением электрического поля в воздухе. Данное соотношение может служить граничным условием в упрощенной модели коронного разряда. Оно содержит только один параметр, зависящий от системы электродов, – коэффициент вторичной эмиссии коронирующего электрода, который может быть найден в литературе или получен в однократном эксперименте. В отличие от других способов замещения ионизационных процессов в объеме чехла граничным условием, предлагаемое соотношение не требует получения экспериментальных данных при каждом изменении геометрии и в то же время применимо для коронирующих электродов любой формы.

Показано, что пренебрежение электронами, допускаемое в большинстве упрощенных моделей коронного разряда, существенно искажает картину течения электрического ветра в области основной струи.

Таким образом, на основе граничного условия (12) предложена новая упрощенная модель коронного разряда с учетом электрического ветра, включающая не только отрицательные ионы, но и электроны. Данная модель приводит к

более точным результатам и является более универсальной, чем традиционно используемые модели. При этом время расчета остается существенно меньшим по сравнению с более полным дрейфово-диффузионным приближением.

Исследование выполнено при поддержке РФФИ, проект № 14-02-31263 «мол_а»; с использованием оборудования Ресурсного центра «Геомодель» Санкт-Петербургского государственного университета.

ЛИТЕРАТУРА

1. Верещагин И.П. *Коронный разряд в аппаратах электронно-ионной технологии*. М.: Энергоатомиздат, 1985. 160 с.
2. Yang F., Jewell-Larsen N.E., Brown D.L., Pendergrass K., et al. *Proceedings of the International Symposium on High Voltage Engineering. Delft, Netherlands. 25–29 August 2003*. 1–4.
3. Go D.B., Garimella S.V., Fisher T.S., Mongia R.K. *J Appl Phys.* 2007, **102**(5), 053302. doi: 10.1063/1.2776164
4. Chen I.Y., Guo M.-Z., Yang K.-S., Wang C.-C. *Int J Heat Mass Tran.* 2013, **57**, 285–291.
5. Ongkodjojo A., Abramson A.R., Tien N.C. *J Heat Trans.* 2014, **136**, 061703. doi: 10.1115/1.4026807
6. Siswanto W.A., Ngui K. *AJBAS* 2011, **5**(9), 1433–1438.
7. Ianculescu R., Sohar D., Mudrik M. *J Electrostat.* 2011, **69**(6), 512–521.
8. Léger L., Moreau E., Artana G., Touchard G. *J Electrostat.* 2001, **51–52**, 300–306.
9. Léger L., Moreau E., Touchard G. *J Electrostat.* 2006, **64**(3–4), 215–225.
10. Ватажин А.Б., Лихтер В.А., Улыбышев К.Е. *Известия РАН. Механика жидкости и газа*. 2012, (2), 78–86.
11. El-Khabiry S., Colver G. *Phys fluids.* 1997, **9**, 587–599.
12. Colver G., El-Khabiry S. *IEEE transactions on industry applications.* 1999, **35**, 387–394.
13. Vilela Mendes R., Dente J.A. *J Fluid Eng-T ASME.* 1998, **120**, 626–629.
14. Takeuchi N., Takubo K. *I J PEST.* 2015, **9**(1), 2–6.
15. Adamiak K. *J Electrostat.* 2013, **71**, 673–680.
16. Kaiser S., Fahlenkamp H. *Proceedings of the International Symposium on Electrohydrodynamics. Gdansk, Poland. 23–26 September 2012*. 101–107.
17. Talaie M.R., Taheri M., Fathikaljahi J. *J Electrostat.* 2001, **53**, 221–233.
18. Nouri H., Zebboudj Y. *Eur Phys J-Appl Phys.* 2010, **49**, 11001.
19. Zubkov T.N., Samusenko A.V., Stishkov Y.K. *Surf Eng Appl Electrochem.* 2013, **49**(6), 474–479.
20. Sakiyama Y., Graves D.B., Stoffels E. *J Phys D Appl Phys.* 2008, **41**, 095204, doi: 10.1088/0022-3727/41/9/095204.
21. Meziane M., Eichwald O., Sarrette J.P., Ducasse O., Yousfi M. *I J PEST.* 2012, **6**(2), 98–103.
22. Cagnoni D., Agostini F., Christen T., Parolini N., Stevanović I., De Falco C. *J Appl Phys.* 2013, **114**(23), 233301. doi: 10.1063/1.4843823
23. Федорюк М.В. *Асимптотика: интегралы и ряды*. М.: Наука, 1987. 544 с.
24. Райзер Ю.П. *Физика газового разряда*. Долгопрудный: Интеллект, 2009. 736 с.

Поступила 30.10.14

После доработки 01.06.15

Summary

A new simplified model of the ionic wind in air is proposed. An expression for the rate of variations of electrons flow on the corona sheath external boundary is derived. It is revealed that to simulate the ionic wind at the negative polarity of a high voltage electrode, in the corona discharge external zone not only negative ions but also electrons should be taken into consideration. A traditional and the proposed computer-simulated models of the ionic wind in the point-thorus electrodes system are compared.

Keywords: corona discharge, ionic wind, unipolar approximation, drift-diffusion approximation, computer simulation.

Investigation of Structural Features of As₂S₃-Se Multilayer Nanostructure by Raman Spectroscopy

V. Abaskin^a, *E. Achimova^a, A. Meshalkin^a, A. Prisacar^a, G. Triduh^a,
M. Vlcek^b, L. Loghina^b, I. Voynarovich^b

^a*Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,
Academiei str. 5, MD-2028, Chisinau, Moldova, *e-mail: achimova@phys.asm.md*

^b*Department of General and Inorganic Chemistry,
Faculty of Chemical Technology, University of Pardubice, 53210 Pardubice, Czech Republic*

The focus of this research is on the investigation of structural changes in the As₂S₃-Se multilayer nanostructure and on the examination of a relative contribution of As₂S₃ and Se layers to nanostructuring by measuring the Raman spectra. The formation of the As₂S₃-Se nanostructure by an alternate As₂S₃ and Se layers deposition was applied. The diffraction efficiency dependence on the exposure of a CW DPSS laser were monitored in a transmission mode of the 1st order diffracted beam intensity and measured in real-time at the normal incidence of the laser diode beam ($\lambda = 650$ nm). From the comparison of these dependences for a set of samples we have chosen the multilayer nanostructure As₂S₃-Se with optimal recording properties meaning maximum both the value and the rate of diffraction efficiency. Our results are found to be of practical interest as they allow a significant improvement of the diffraction efficiency of the directly recorded relief gratings.

Keywords: chalcogenide glasses, nanostructures, Raman spectroscopy, surface grating.

УДК 535.4; 538.958; 538.975

INTRODUCTION

In the last two decades, much research work has been focused on the formation of a nanostructure suitable for micro- nano-electronics and photonics applications. Glasses are promising materials for these areas for two reasons. First, the control of nanostructures could give the information about their glassy structure. Unlike crystalline materials, in which we can prepare atomically controlled surfaces, the amorphous structure is disordered at the atomic level. Second, the glass nanostructure may yield a wider variety than the crystalline one because the bonding constraints of crystals do not exist in glasses [1].

A growing interest in the research of chalcogenide glasses (ChGs) can be currently witnessed, which, to a large extent, is caused by newly opened fields of applications for these materials. Among glasses, chalcogenides possess unique characteristics different from those in oxide and halide glasses, i.e., molecular (low-dimensional) structures and semiconductor properties. ChGs appear to be attractive materials for the investigation of nano-structural properties mainly due to photo-induced changes in their structure and properties. Their unique photo-structural properties allow processing of optical elements upon irradiation with sub-bandgap light through direct writing or holographic methods [2, 3].

The interplay between a micro-structure and desirable properties of devices may be illustrated in micro nanostructures suitable for usage in high

performance diffraction optical elements (DOE). These require a broad transmittance optical window and light switching capabilities which must be compatible with the current system configurations, have both broadband linear and nonlinear indices of refraction, as well as low volume losses. ChGs are considered promising as they exhibit properties compatible with the mentioned above [4, 5].

The reason why ChGs exhibit many kinds of photo-induced phenomena can be ascribed to their unique electronic and atomic structures [6]. Electronically, ChGs are a kind of a semiconductor with the energy gap of 1–3 eV, and accordingly, it can be photo-excited by visible light. In addition, excited carriers are localized in disordered and defective glass structures, and the carriers undergo strong electron–lattice interaction. Structurally, ChGs have a moderate atomic connectivity, which is not as rigid as in oxide glasses nor as flexible as in inorganic polymers.

Raman spectroscopy permits to investigate the structure of amorphous materials through measurements of lattice vibration modes. In principle, each Raman scattering peak can be associated with a vibration of a specific structural unit [7, 8]. This intrinsic nano-probing makes Raman spectroscopy very sensitive to short and medium-range structures – including in glassy materials, and offers a “bottom-up” approach to nanostructured materials that comes as a good complement to methods like the transmission electron microscopy or X-ray diffraction. However, studies on nano-chalcogenides are still at an early

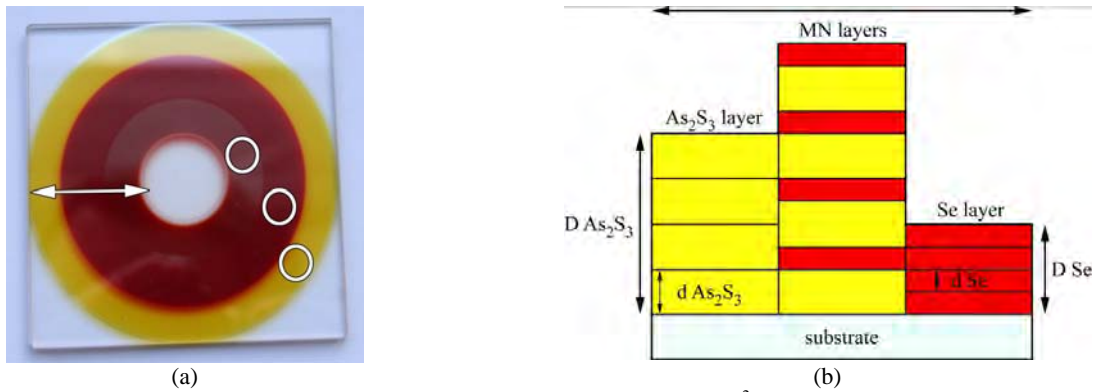


Fig. 1. (a) Photograph of As_2S_3 -Se MN sample on polished glass substrate ($75 \times 75 \text{ mm}^2$). White circles point of Raman spectra measurements locations. (b) Radial fragment of cross-section of 4 As_2S_3 and 4 Se nanolayers formed of nanostructure on substrate (as an example). Horizontal arrows (in Fig. 1a,b) point to the same part of the sample. The vertical arrow indicates total thickness $D_{\text{As}_2\text{S}_3}$ and D_{Se} , and thicknesses of one layer $d_{\text{As}_2\text{S}_3}$ and of one layer of d_{Se} respectively.

stage and need to be further extended to cover more ChGs, which is due to the primary remarkable results obtained in their nanostructure forms.

The aim of the present work is to extend the research of nanostructuring properties of the As_2S_3 -Se multilayer nanostructure (MN) on the dimensions of constituent layers by measuring the Raman spectra. The purpose of this research is to investigate the structural changes in the As_2S_3 -Se MN and, in particular, to examine the relative contribution of As_2S_3 and Se to nanostructuring. We have selected Se and As_2S_3 nanolayers as components for the As_2S_3 -Se MN because of their known parameters and well-developed deposition technology. In addition, while chalcogens are good glass formers over a wide range of composition, a large majority of studies have focused on the stoichiometric chalcogenide As_2S_3 due to its good stability. Nevertheless, the formation of a nanostructure such as As_2S_3 -Se is of much interest as the addition of Se nanolayer allows us to tune and change the optical transparency and to improve the recording properties.

METHODS OF STRUCTURE PREPARATION AND MEASUREMENTS

The bulk samples of As_2S_3 were synthesized by the melt-quenching technique from the components heated in evacuated quartz ampoules at $T = 900^\circ\text{C}$ for 30 hours.

ChG nanomultilayers were prepared by the computer controlled cyclic thermal vacuum successive deposition of two materials from two separated boats on a continuously rotated glass substrate at room temperature in one vacuum deposition cycle [9]. The technology allows thin films deposition with a thicknesses from 0.005 up to $3.0 \mu\text{m}$. The control of the total film thickness was carried out during the thermal evaporation by the interference thickness sensor at $\lambda = 0.95 \mu\text{m}$. The thickness of one layer was calculated dividing the total measured thickness on number of cycles. On

the Figure 1 the photograph (Fig. 1a) and the cross-section (Fig. 1b) of the samples are shown. The overlapping part of the samples contains alternating nanolayers of Se and As_2S_3 , i.e. two wide rings are overlapped in the central part of the substrate forming MNs. Outside and internal rings of the layers on the substrate contain pure compositions of As_2S_3 and Se, respectively. Pure compositions of As_2S_3 and Se layers here do not differ from those of the same kind of materials during deposition on a standard motionless substrate. Such control layers of As_2S_3 and Se we used to check the composition and calculate the ratio of the sub-layer thicknesses in one modulation period Λ (the total thickness of one As_2S_3 and one Se nanolayers). As a result, MN samples of the As_2S_3 -Se type structures with the total thickness of 1.5–2.5 μm , the total number of nanolayers up to 100, the modulation periods of 15–50 nm range were obtained. The wide band-gap material As_2S_3 ($E_g = 2.4 \text{ eV}$) was an optically transparent barrier and the active material Se had a narrower band-gap ($E = 1.8 \text{ eV}$).

Such approach to the samples layers configuration is aimed at an effort to answer research questions, namely, size restriction of the constituent ChG layers of the samples. One deposition process gives a possibility to compare optical and Raman spectra of the constituents of As_2S_3 and Se layers separately, as well as to demonstrate the influence of thickness on the MN features.

Structural changes in differently exposed samples were studied by Raman spectroscopy. FT-Raman spectra were measured on a Bruker IFS 55 with a Bruker FRA 106 Raman module [10]. Near-IR Nd:YAG laser with a wavelength of 1064 nm ($E = 1.17 \text{ eV}$) was used as excitation source. All measurements were performed at room temperature in back-scattering geometry.

An interferometric holographic recording was used to expose linear grating on the As_2S_3 film [11]. The period of the grating $d = \lambda / (2 \sin \alpha)$, where λ is

the wavelength of a laser beam, α is the angle between the incidence laser beams. A CW DPSS single mode laser operated at 532 nm and a spot power density of 350 mW/cm² was used for recording. The holographic gratings with a period of $d = 1000$ lp/mm were recorded by two symmetrical angled laser beams with respect to the sample surface normal. The intensity ratio of the recording beams 1:1 was used in order to achieve the maximum visibility of interference fringes. Interfering beams with S-S polarization of recording laser beams was used for gratings formation. The experimental set up is sketched in Figure 2.

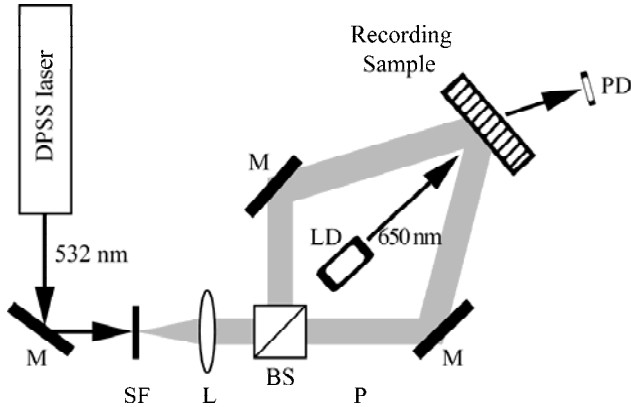


Fig. 2. Optical arrangement for holographic grating recording with real-time measurement of diffraction efficiency by photodetector. DPSS laser (532 nm, 50 mW), *M* – mirror; *SF* – spatial filter; *L* – collimating lens; *BS* – beam splitter; *LD* – laser diode ($\lambda_{\text{red}} = 650$ nm) for monitoring recording process; *PD* – photodetector.

RESULTS AND DISCUSSION

Inelastic scattering of light – or Raman scattering – from elementary excitations in a material yields structural and dynamic information on a molecular level. The Raman spectrum can be analyzed in terms of the molecular components or the functional groups thus providing a “fingerprint” of the molecule. A distinct advantage over other approaches that use the visible range of the spectrum is the ability to obtain the Raman spectrum of photosensitive compounds without interference from photoreactions caused by the probe beam. In ChGs the shifting of the excitation wavelength to 1064 nm (below the bandgap) allows one to obtain high quality Raman spectra and to correlate the underlying structure with optical properties.

The material of interest is the As₂S₃-Se MN with three modulation periods Λ pointed in Table 1. The examination of the Raman spectra of the As₂S₃-Se MN were carried out with the Raman spectra of separated As₂S₃ and Se non-overlapping layers.

The Raman spectra of three different As₂S₃ films corresponding to three modulation periods of the MNs are shown in Figure 3. Each Raman spectrum was fitted using a series of Gaussian peaks with a

width appropriate for glasses. Table 2 provides a list of frequency assignments of the known structural units in the As₂S₃ glass. These assignments were used to perform the peak-fitting analyses and to compare the relative contribution of each structural unit of As₂S₃. The Raman spectra reveal two main vibration bands located at 130–250 and 310–390 cm⁻¹ (Fig. 3) which can be assigned to the vibration of the As-As containing units, such as As₄S₄, together with an additional band with maxima at 495 cm⁻¹ [12]. These two bands indicate that S-S containing structural units such as -S-S-chains are present and connect individual S-S chains (495 cm⁻¹). Appearance of these structural units containing homopolar bonds in the structure of the evaporated As₂S₃ can be explained by the thermal dissociation reaction during evaporation, where a non-stoichiometric As₄S₄ unit contains a homopolar As-As bond. A weak band near 495 cm⁻¹ indicates small numbers of S-S bonds. Due to fast condensation of vapours on the cold (at room temperature) substrate these structural units are frozen and thus responsible for the photosensitivity of these films.

Table 1. Multilayers nanostructure As₂S₃-Se thicknesses

| | Test 1 | Test 2 | Test 3 |
|-----------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|
| Total thickness | 2.5 μm | 2.5 μm | 1.5 μm |
| Number of nanolayers | 50 | 100 | 100 |
| Λ | 50 nm | 25 nm | 15 nm |
| $d_{\text{As}_2\text{S}_3}$ | 30 nm | 15 nm | 8 nm |
| d_{Se} | 20 nm | 10 nm | 7 nm |
| $D_{\text{As}_2\text{S}_3}$ | 1.5 μm | 1.5 μm | 0.8 μm |
| D_{Se} | 1.0 μm | 1.0 μm | 0.7 μm |

From Figure 3 it is clear that the peak positions coincide for three different As₂S₃ parts of the samples and correspond to results of other authors [14]. The intensities of all peaks are maxima for the maximal thickness of As₂S₃ $d_{\text{As}_2\text{S}_3} = 1.5$ μm . In test 2 and test 3, the curves of Raman spectra are very close, but the plot of the sample with $d_{\text{As}_2\text{S}_3} = 1$ μm (test 2) lies lower than that for the sample with $d_{\text{As}_2\text{S}_3} = 0.8$ μm (test 3).

Figure 4 shows the Raman spectra of separated Se parts of films constituents in MN (tests 1, 2, and 3). For all MN the Raman spectra of pure Se films exhibit a strong band at 251.1 cm⁻¹ and weaker bands at 110 cm⁻¹ and 131.5 cm⁻¹, which are specific for Se₈ rings and fragments of Se₈ rings containing 5 and 6 Se atoms [15]. The shoulder near 233 cm⁻¹ corresponds to Se chains and is clearly seen for the thinnest MN test 3. It is known that Se is a not stable material, but for the crystallization to occur, the size

Table 2. Vibrational mode frequencies

| Peaks As_2S_3 from Figure 3 | Peak assignments from [13] |
|--|--|
| 135.4 | As-As units |
| 145.0 | 145.7, $\alpha(\beta)$ - As_4S_4 |
| 169.1 | 171.4, p - As_4S_4 |
| 189.4 | 182.6, $\alpha(\beta)$ - As_4S_4 |
| 223.1 | 221.0, $\alpha(\beta)$ - As_4S_4 |
| 233.7 | 238.4, p - As_4S_4 |
| 274.2 | 271.0, $\alpha(\beta)$ - As_4S_4 |
| 344.6 | 341.5, $\alpha(\beta)$ - As_4S_4 |
| 362.0 | 363.0, As-As units; $\alpha(\beta)$ - As_4S_4 |
| 495.0 | 495.0, S-S chains |

of Se films (clusters) should be greater than that of crystallites, which is probably 5–20 nm [16]. This requirement may be satisfied in the spatially-restricted test 1 and test 2, unlike test 3.

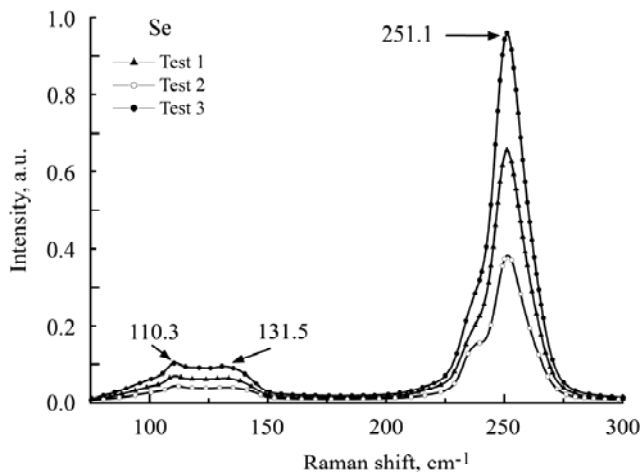
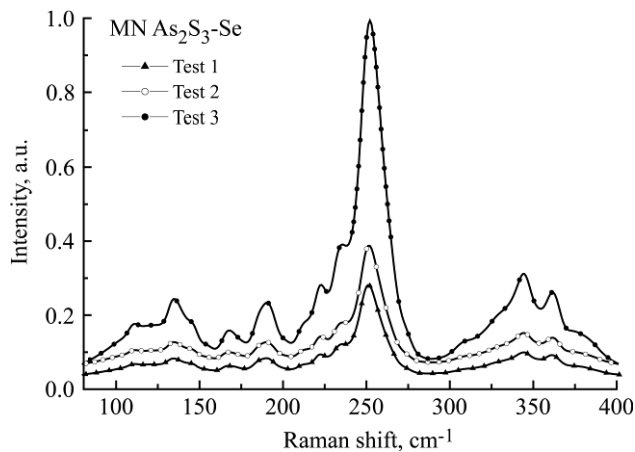
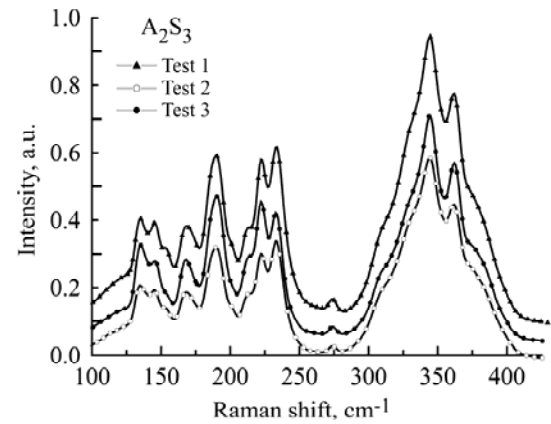
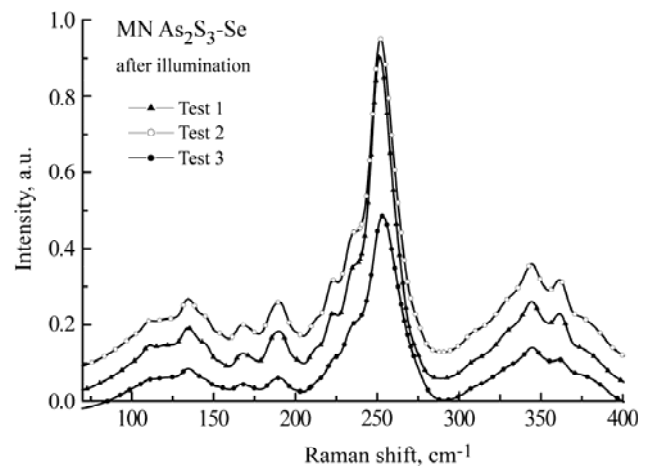
**Fig. 4.** Raman spectra of Se from three MNs.**Fig. 5.** Raman spectra of As_2S_3 -Se MN with modulation period $\Lambda = 50$ nm (test 1), $\Lambda = 25$ nm (test 2), $\Lambda = 15$ nm (test 3).

Figure 5 gives the Raman spectra of the As_2S_3 -Se MN for three types of the samples under test. As is seen, the Raman spectrum for the MN incorporates of Raman spectra of separated films constituent of the As_2S_3 and Se MNs. The position and shape of the peaks and their number says in favour of this.

**Fig. 3.** Raman spectra of As_2S_3 from three MNs.

From the comparison of the Raman spectra for the MNs with different modulation periods, it is clear that the MN with $\Lambda = 15$ nm (test 3) has sharp and high-intensity peaks. These parameters of spectra (the peak sharpness and the arbitrary intensity) decrease with the modulation period increasing. This feature may be explained by the ordering of the MN structure. Lower the layer thickness leads to higher the degree of order of each constituent of the MN layers.

The Raman spectra of the As_2S_3 -Se MN measured after illumination by 525 nm during 20 min are shown in Figure 6. The behaviour of Raman spectra after illumination is opposite the one before illumination in sense of the ordering of constituent layers. The peaks of the MN with larger modulation periods are of higher intensities and sharper. Note that no new peaks appear so no new structural units are formed.

**Fig. 6.** Raman spectra of As_2S_3 -Se MN with modulation period $\Lambda = 50$ nm (test 1), $\Lambda = 25$ nm (test 2), $\Lambda = 15$ nm (test 3) after illumination with wavelength 525 nm.

To demonstrate clearer the Raman spectra modifications under light, we plotted the subtraction of the Raman spectra before and after illumination (Figure 7). Each Raman spectrum was normalized by the area under the curve, and differential spectra

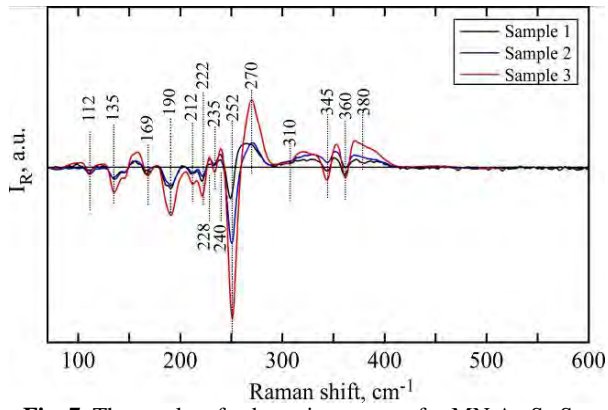


Fig. 7. The results of subtraction spectra for MN $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$.

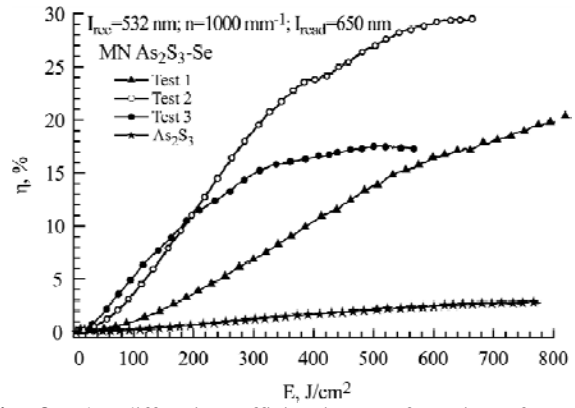
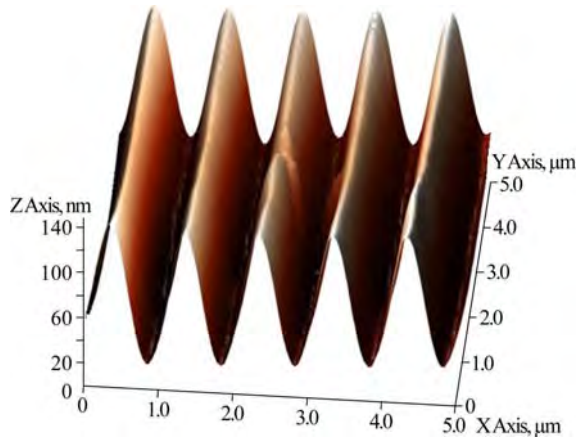
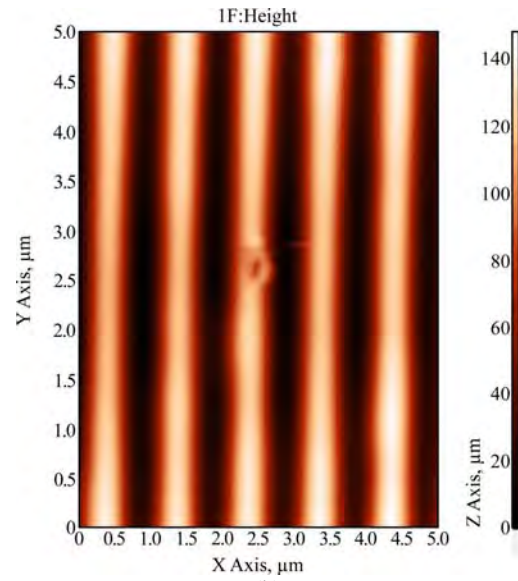


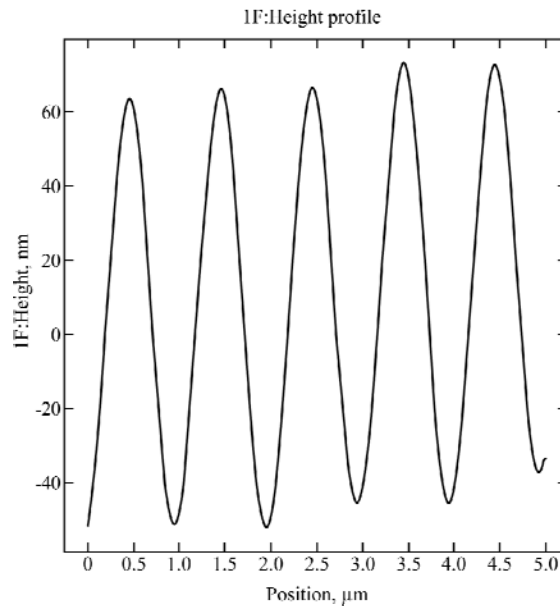
Fig. 8. The diffraction efficiencies η of gratings for MN $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$ for different tests.



(a)



(b)



(c)

Fig. 9. Typical AFM view of recorded grating on $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Se}$ MN (test 2), (a) – 3-D view; (b) – 2-D view; (c) – surface profile.

for each NM were obtained by subtracting the appropriate spectra for the exposed and as-deposited sample (Figure 7). As can be seen from Raman subtracted spectra, the largest changes appeared in the spectra of sample 3 mainly due to the decrease of intensity of the Se main band at 252 cm^{-1} . Also in

the exposed sample the bands get narrower in $120\text{--}240\text{ cm}^{-1}$ range and the band at 360 cm^{-1} , connected mainly with a “wrong” As-As bond in the As_4S_4 cages, and at the same time in the subtracted spectra a new band appeared at $228, 240$ and 270 cm^{-1} , which is very close to a band for the AsSe_3

pyramidal units in the As_2Se_3 glass [14]. There is no measurable change discovered for a broad band at 495 cm^{-1} connected with the S-S bonds.

Changes in the Raman spectra for the exposed NMs allow us assuming that photostructural changes under exposition occur mainly due to a decrease in the amount of the Se rings, which means the inter-diffusion on the interface As_2S_3 -Se of the NM and creation of new As-Se bonds. Decreasing the amount of “wrong” As-As bonds and appearing of new 228 , 240 and 270 cm^{-1} bonds confirm this process and also could be connected with photopolymerization of the As_2S_3 sublayers. From this point of view, the efficiency of photostructural changes in a NM should depend on the amount of the As_2S_3 -Se interfaces, that is why the observed photoinduced changes are larger for a NM with a smaller periodicity. In addition, these photostructural changes are favoured in chalcogenides because of a rapid localization of photo-excited carriers, a low energy of the valence alternation of pair defects and the freedom of low-coordination atoms to change their positions and bond configurations [17].

The diffraction efficiency changes were monitored in transmission mode during the recording time by the laser diode (LD) beam ($\lambda_{\text{read}} = 650\text{ nm}$). The diffraction efficiency η was measured in real-time at normal incidence of the LD beam by monitoring the intensity of the 1st order diffracted beam. Figure 8 shows the diffraction efficiency dependence on the exposure of a CW DPSS laser. It is seen that only for Test 3 the saturation of the diffraction efficiency value takes place. For other As_2S_3 -Se MNs (Test 1, 2) and pure As_2S_3 we observed a constant rise of η but at a different rate. From the comparison of these dependences for different samples we can conclude that Test 2 has optimal recording properties meaning the maximum of both the value and the rate of the diffraction efficiency.

For pure Se we did not observe the gratings record because the recording wavelength $\lambda_{\text{rec}} = 532\text{ nm}$ is absorbed in a thin (less than 10 nm) Se layer. Note the absorption coefficient of Se $\alpha > 10^5\text{ cm}^{-1}$ for a wavelength of 525 nm , i.e. it is the region of high absorption for Se. The suppression of this irradiation takes place in a thin $d < 10\text{ nm}$ selenium layer [9]. The active volume of the total MN structure is limited only in the near-surface layers. It is very important to underline that unlike many communications about the relief grating formation in the ChG films in our experiment no wet etching is needed for that.

The atomic-force microscopy (AFM) investigations of the recorded gratings allow the direct viewing of the relief surface. The surface of the

holographic grating recorded on the As_2S_3 -Se MN is shown in Figure 9a,b. It can be seen that the grating recording with the use of the As_2S_3 -Se MN provides a high optical quality of the obtained relief with the depth of the grating surface about $\sim 120\text{ nm}$, at the total structure thickness of 2500 nm and the modulation period of layers 25 nm .

The grating profile is shown in Figure 9c. It can be seen that the depth of the grating surface is $\sim 110\text{ nm}$ and the profile of the gratings obtained with the use of the As_2S_3 -Se MN is close to the sinusoidal one.

CONCLUSION

The computer assisted cyclic thermal vacuum depositions of nanomultilayers process was tested. The technology allows depositing thin films with a nanometric monolayer thickness from $0.005\text{ }\mu\text{m}$ up to the total MN sample thickness of $3.0\text{ }\mu\text{m}$. An alternate deposition of two materials from two separated boats on a continuously rotated glass substrate at room temperature in one vacuum deposition cycle was developed. Such approach for the samples layers configuration is aimed at investigating the size restriction of the constituent ChG layers of the samples. One deposition process gives a possibility to compare the Raman spectra of the constituent ChG layers and to study the influence of the constituent ChG layers thicknesses at the MN recording properties.

Three kinds of the MN As_2S_3 -Se specimens have been prepared (see Table 1). These scaled samples have modulation periods covering one, two and three molecular and cluster dimensions for As_2S_3 and Se, which is characteristic to the so called medium-range order in glasses. This coincides with conclusions from paper [1].

We have established that the Raman spectra of the separated As_2S_3 and Se films are similar to those reported in literature [4–8]. For the as-deposited samples, the interfaces, which are the great fraction of the total volume of a sample, do not affect peak positions for both materials. It indicates that no new bonds are formed in comparison with the films prepared by conventional vacuum deposition methods. The changing of the peaks intensity, more pronounced in the Se film, is caused by a higher ordering of structure.

It was found that the photoinduced changes are larger for the NM with a shorter modulation period $\Lambda = 15\text{ nm}$ (test 3), which is determined by the number of the As_2S_3 -Se interfaces.

For the application perspective, the As_2S_3 -Se MN with a modulation period of $\Lambda = 25\text{ nm}$ is the most attractive, having the maximal diffraction efficiency (30%) at direct surface recording. A possible explanation of such behaviour of the MN may be the

presence of, at least, two processes influencing the recording. The first one is photo-diffusion taking place at the As_2S_3 -Se interfaces, which is proved by the Raman spectra under illumination. The second one is the size restriction in the MN with the thickness of constituent layers around 2 medium range orders.

ACKNOWLEDGMENT

This work was supported by the grant “Development of Research Teams at the University of Pardubice” CZ.1.07/2.3.00/30.0058 from the Czech Ministry of Education, Youth and Sports.

REFERENCES

1. Tanaka K. Chalcogenide Glasses in: K.H.J. Buschow et al. (Editors-in-Chief), *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. Sec. Edition, Amsterdam: Elsevier, 2001, 1123–1131.
2. Saitoh A. and Tanaka K. *Appl Phys Lett*. 2003, **83**(9), 1725–1727.
3. Efimov O.M., Glebov L.B., Richardson K.A., Van Stryland E., et al. *Opt Mater*. 2001, **17**(3), 379–386.
4. Shimakawa K., Kolobov A., Elliott S.R. *Adv Phys*. 1995, **44**(6), 475–588.
5. Charnovych S., Kokenyesi S., Glodán Gy., Csik A. *Thin Solid Films*. 2011, **519**(13), 4309–4312.
6. Popescu M.A. *Non-Crystalline Chalcogenides*. Solid-State Science and Technology Library, Volume 8. Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 2000. 377 p.
7. Gouadec G. and Colomban P. *J Raman Spectrosc*. 2007, **38**(6), 598–603.
8. Lin Fang-Yin, Gulbiten Ozgur, Yang Zhiyong, et al. *J Phys D Appl Phys*. 2011, **44**, 045404.
9. Abashkin V., Achimova E., Kryskov Ts., et al. *Proc 2nd Int. Conf. of Nanotechnologies and Biomedical Engineering*. Chisinau, April 18–20, 2013, 254–257.
10. Holomb R., Mitsa V., Petrachenkov O., et al. *Phys Status Solidi C*. 2011, **8**(9), 2705–2708.
11. Röling C., Thiesen P., Meshalkin A., Achimova E., et al. *J Non-Cryst Solids*. 2013, **365**, 93–98.
12. Kovalsky A., Vlcek M., et al. *Proc. of SPIE, vol.7273, Conf. “Advances in Resist Materials and Processing Technology XXVI*. 72734A-1, 2009.
13. Kovalskiy A., Neilson J.R., Miller A.C., et al. *Thin Solid Films*. 2008, **516**(21), 7511–7518.
14. Naik Ramakanta, Ganesan R., Sangunni K.S. *J Non-Cryst Solids*. 2011, **357**, 2344–2348.
15. Nagels P. *Physics and Techniques of Semiconductors*. 1998, **32**(8), 958–963.
16. Tanaka K. *J Non-Cryst Solids*. 326&327, (2003), 21–28.
17. Sangunni K.S. *J of the Indian Institute of Science*. 2011, **91**(2), 295–302.

Received 03.08.15

Accepted 12.11.15

Реферат

Целью данного исследования является изучение структурных изменений в многослойной наноструктуре As_2S_3 -Se и выяснение вклада слоев As_2S_3 и Se в наноструктурирование с помощью измерения спектров Рамана. Формирование наноструктуры As_2S_3 -Se проводилось последовательным нанесением нанослоев As_2S_3 и Se. Зависимость дифракционной эффективности от дозы освещения CW DPSS лазером наблюдалась по пропусканию интенсивности I^{1^o} дифракционного максимума и измерялась в режиме реального времени и нормального падения луча лазерного диода ($\lambda = 650$ нм). Из сравнения полученных зависимостей для серии образцов была выбрана многослойная наноструктура с оптимальными характеристиками записи, то есть максимальная величина и скорость нарастания дифракционной эффективности. Данные результаты имеют практический интерес, так как позволяют существенно увеличить дифракционную эффективность рельефных решеток, сформированных прямой голографической записью.

Ключевые слова: халькогенидные стекла, наноструктуры, спектроскопия Рамана, поверхностная решетка.

Электродные материалы на основе интерметаллидов титана: получение и свойства

* Т. Б. Ершова, М. А. Теслина, ** Н. М. Власова, И. А. Астапов

ФГБУН Институт материаловедения ХНЦ ДВО РАН,
ул. Тихоокеанская, 153, г. Хабаровск, 680042, Россия,
* e-mail: secretar@im.febras.net; ** e-mail: vasova64@yandex.ru

Изучен процесс получения электродных материалов на основе Ti_3Al методами порошковой металлургии. Показано, что при использовании продуктов переработки отходов производства титана – титановой стружки – возможно получение тройной системы Ti-Al-N, так называемой МАХ-фазы. Исследовано влияние режимов спекания на процессы фазо- и структурообразования, состав и свойства металлокерамического материала.

Ключевые слова: титановая стружка, алюминиды титана, порошковая металлургия, слоистые тройные соединения, состав, технология, структура, свойства.

УДК 621.9.047

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время перспективными являются сплавы на основе интерметаллидов, в частности алюминиды титана, обладающие уникальной комбинацией высоких физико-химических и механических свойств, что делает их весьма привлекательными для различных областей применения [1–4]. Сплавы на основе интерметаллидов титана можно использовать в авиа- и автомобилестроении, а также для создания защитных покрытий. Есть сведения о применении спеченных интерметаллидных сплавов в качестве мишеней (катодов) для нанесения ионно-плазменных покрытий [5] и катодов для электроискрового легирования поверхностей материалов [6]. Благодаря покрытиям достигаются особые свойства рабочей поверхности изделий (износостойкость, жаростойкость, жаропрочность, коррозионная стойкость и др.), экономятся дефицитные и дорогостоящие металлы, используемые для объемного легирования. Среди перспективных методов нанесения покрытий можно назвать метод электроискрового легирования (ЭИЛ), который обладает рядом преимуществ и основан на полярном переносе материала катода на анод при импульсном воздействии электрических разрядов с формированием однородного по составу поверхностного слоя с высокой адгезией к подложке. Показано, что технология ЭИЛ сталей, титановых сплавов позволяет повысить их коррозионную стойкость, а также жаростойкость [7, 8]. Так, методом ЭИЛ на стали 30 и 20Х13 были нанесены интерметаллидные сплавы никеля, алюминия и титана [9]. Установлено, что покрытие на основе сплава 79%Ni-20%Al обладает высокими жаростойкостью и сплошностью. Наноструктурное электроискровое покрытие на основе Al и Al_3Ni получили, воспользовавшись

эвтектическим сплавом алюминия и никеля, изготовленного литьем в кокиле [10].

Для создания электродных материалов различных классов, а именно интерметаллидов титана с алюминием применяют различные методы. Интерметаллидные электродные материалы, получаемые литейными методами, отличаются низкой пластичностью, плохой обрабатываемостью при нормальной температуре (труднообрабатываемые материалы), что приводит к сложностям при изготовлении электродов. Электроды, получаемые методами порошковой металлургии, имеют ряд преимуществ: использование технических приемов формирования высококонравновесных материалов в порошковой металлургии интерметаллических соединений на основе титана позволяет создавать материалы с необходимой структурой и заданными свойствами.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКИ

В качестве исходных материалов использовались стружка технического титана ВТ1-0 и порошок алюминия (ГОСТ 6058-73).

Среди интерметаллидных сплавов на основе Ti-Al наибольший интерес представляет Ti_3Al , имеющий наибольшую твердость вследствие наличия сильной ковалентной связи. При проведении экспериментов при стехиометрическом соотношении 3Ti:Al получали для системы Ti-Al фазы на основе Ti_3Al .

Исследования фазового состава образцов проводили методом рентгеновской дифрактометрии (РФА) с использованием дифрактометра ДРОН-7 в $Cu-K_{\alpha}$ -излучении. Размер частиц определяли на лазерном микроанализаторе размеров частиц «Analysette 22». Металлографические исследования полученных образцов, после выявления их структуры травлением по стан-

дартной методике, проводились с помощью микроскопа МИМ-10, с использованием цифровой камеры «Альтами», на атомно-силовом микроскопе НТ-МДТ «Интегра Прима» полуконтактной методикой сканирования поверхности. Микротвердость определялась с помощью микротвердомера ПМТ-3 по стандартной методике.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Титановая стружка размалывалась в планетарной шаровой мельнице РМ 400 в атмосфере аргона до среднего размера частиц 10 мкм. Порошковые смеси состава 3Ti-Al (моль) смешивались в РМ400 в течение 4 часов в атмосфере аргона при соотношении масс мелющих тел к обрабатываемому материалу 13:1 при частоте вращения 250 об/мин. Из механоактивированной смеси спрессовали образцы и спекали их в интервале температур 1000–1400°C в течение 1–6 часов в вакууме 10^{-2} Па и аргоне с последующим охлаждением печью. Фазовый состав исходных порошков представлен на рис. 1.

Исходный порошок алюминия по результатам рентгенофазового анализа состоит только из фазы алюминия, а порошок, полученный из титановой стружки, содержит фазу Ti (как основную), а также фазы TiN и TiO (TiO_2) (по условным концентрациям в сумме не менее 30–35%).

Исследована эволюция фазового состава и микроструктуры сплавов на основе Ti_3Al в зависимости от режимов спекания (табл. 1).

Рентгенофазовый анализ образцов, полученных при 1000°C, показал, что они имеют сложное многофазное строение: идентифицированы исходные компоненты (Ti) и новые фазы – интерметаллидные фазы Ti_3Al , Ti_2Al , нитрид Ti_2AlN , оксид Al_2O_3 . Увеличение продолжительности спекания от 1 до 3 часов приводит к изменениям линейных параметров кристаллической решетки основных фаз, однако относительное их соотношение в образце практически не меняется (рис. 2).

Наличие в порошке титана фазы Ti (как основной), а также фаз TiN и TiO (TiO_2), связанных с процессом механической обработки титановых сплавов (по условным концентрациям в сумме не менее 30–35%), открывает возможности получения новых классов соединений Ti_2AlN , так называемых МАХ-фаз, для которых характерны высокая термостабильность и жаростойкость в аргоне (до 1700°C) и на воздухе (до 1200–1500°C) [11], высокая теплопроводность и хорошая обрабатываемость на металло-режущем оборудовании без использования смазочных материалов [12], в отличие от нитридов и карбидов. Использование порошка титана,

полученного из стружки, решает проблему утилизации стружки, а наличие в порошке титана фазы TiN открывает перспективы для разработки простой и дешевой технологии получения МАХ-фазы Ti_2AlN .

Исследование спеченных при различных температурах (рис. 2) образцов показало, что процесс фазообразования интерметаллида Ti_3Al и МАХ-фазы состава Ti_2AlN начинается при температуре 1000°C и выдержке 2 часа. Однако полученный материал является многофазным. Кроме этих двух фаз, также идентифицируются фазы Ti, Ti_2Al , Al_2O_3 . Материал образцов имеет хрупкое пористое строение, в структуре выявляются отдельные металлические частицы размером 19–65 мкм. При температуре 1000–1100°C начинается процесс образования интерметаллидов, однако она недостаточна для полного протекания процесса фазообразования. При температуре спекания 1100°C преобладающими фазами становятся Ti_2AlN и Ti_3Al .

Материал, полученный при температуре спекания 1200–1300°C, по данным РФА, состоит из двух фаз – Ti_2AlN и Ti_3Al (рис. 3). Матрица представлена зернами Ti_2AlN . По телу зерна и границам зерен расположены дисперсные включения интерметаллида Ti_3Al . Размеры дисперсных включений составляют 1,5–3 мкм (рис. 3а), однако результаты исследования микроструктуры на атомно-силовом микроскопе свидетельствуют и о наличии включений размером около 0,1 мкм (рис. 3б). Микроструктура образцов, спеченных при температуре 1200°C, практически полностью представлена включением интерметаллида Ti_3Al .

Основными фазами являются Ti_2AlN и Ti_3Al , при этом относительная (расчетная) концентрация фазы Ti_3Al в этом случае максимальна по сравнению с содержанием ее в образцах, полученных при других режимах. Кроме этого, обнаружено небольшое количество фазы Al_2O_3 .

Увеличение продолжительности спекания до 3 часов приводит к заметным микроструктурным и фазовым изменениям: происходит резкий рост содержания оксидной фазы, размеров пор и металлических частиц. По данным рентгенофазового анализа, содержание фазы Al_2O_3 значительно возрастает (до 1/3 объема по условным концентрациям), а фаза Ti_3Al уже не является доминирующей. Для уменьшения процессов окисления компактные образцы интерметаллидов обрабатывались в науглероженной среде, создаваемой таблетками активированного угля. Показано, что фазовый состав образцов практически не меняется. Таким образом, увеличение оксида Al_2O_3 связано не с натеканием кислорода в вакуумную камеру, а с кислородом, адсорбированным исходными порошками, а также с кисло-

Таблица 1. Режимы спекания образцов

| Номер образца | Температура спекания (°С) / продолжительность спекания (ч) | Номер образца | Температура спекания (°С) / продолжительность спекания (ч) |
|---------------|--|---------------|--|
| 1 | 1000 / 1 | 9 | 1200 / 3 |
| 2 | 1000 / 2 | 10 | 1300 / 1 |
| 3 | 1000 / 3 | 11 | 1300 / 2 |
| 4 | 1100 / 1 | 12 | 1300 / 3 |
| 5 | 1100 / 2 | 13 | 1400 / 1 |
| 6 | 1100 / 3 | 14 | 1400 / 2 |
| 7 | 1200 / 1 | 15 | 1100 / 3 |
| 8 | 1200 / 2 | | |

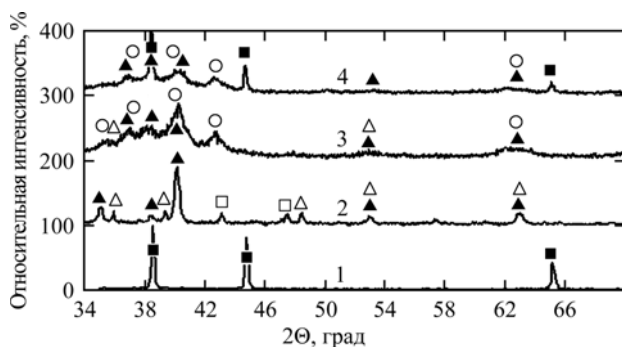


Рис. 1. Фазовый состав исходных порошков: 1 – порошок алюминия; 2 – стружка титановая; 3 – порошок титана из стружки; 4 – смесь стехиометрического состава 3 Ti: 1 Al, 300 об/мин, 1 час: ■ – Al; ▲ – Ti; ▽ – TiO; □ – CaCO₃ (материал для закрепления стружки).

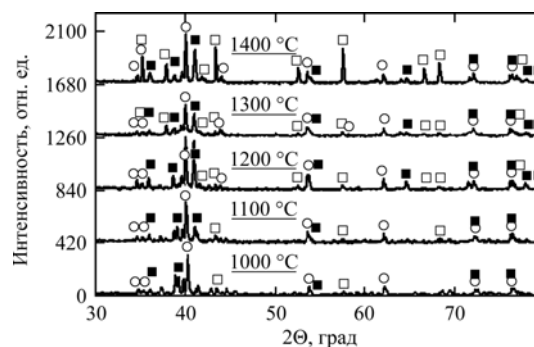
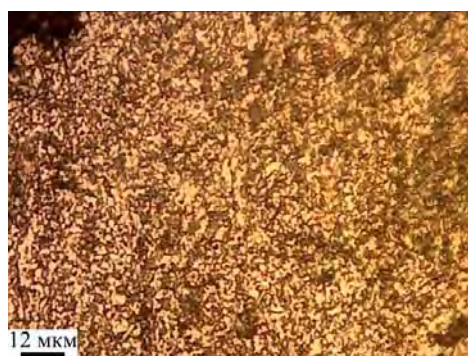
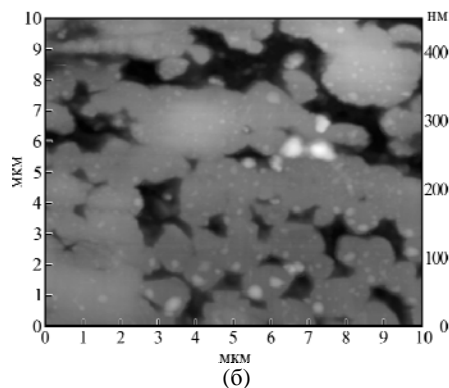


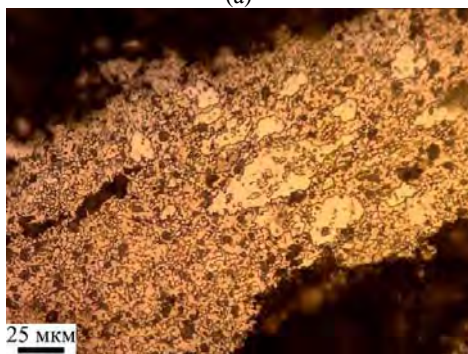
Рис. 2. Дифрактограммы образцов, спекаемых при температурах 1000–1400°С, продолжительность спекания 2 часа: ■ – Ti₃Al; ○ – Ti₂AlN; □ – Al₂O₃.



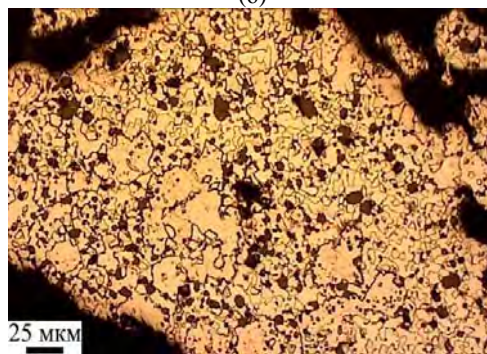
(a)



(б)



(в)



(г)

Рис. 3. Микроструктура частиц: (а) – 1200°С, 3 часа; (б) – 1200°С, 2 часа, полученная на атомно-силовом микроскопе НТ-МДТ «Интегра Прима» полуконтактной методикой сканирования поверхности; (в) – 1300°С, 3 часа; (г) – 1400°С, 1 час.

родом, содержащимся в порах прессовок. При повышении температуры спекания до 1300–1400°С (рис. 3в,г) в структуре появляются крупные участки, свободные от дисперсных включений. Кроме этого, изменяется расположение дисперсных включений – в основном они располагаются по границам зерен матрицы.

Результаты металлографического исследования согласуются с данными рентгенофазового анализа, из которых следует, что относительное содержание фазы Ti₃Al уменьшилось, а основной фазой является слоистый тройной нитрид Ti₂AlN. Содержание фазы Al₂O₃ увеличивается в зависимости от продолжительности спекания и

Таблица 2. Микротвердость образцов

| Образец (температура спекания, °С / время спекания, ч) | Микротвердость $H = 20$ г (разброс значений, среднее значение), ГПа | |
|--|---|-------------------------------|
| | матрица (Ti_2AlN) с включениями (Ti_3Al) | матрица без крупных включений |
| 1000/2 | (3,8–8,4); 5,7 | – |
| 1100/1 | темные области (4,8–5,7); 5,4 светлые области (2,2–4,3); 2,9 | – |
| 1200/2 | (4,9–6,7); 5,5 | (7,3–9,7); 8,76 |
| 1200/3 | (4,6–8,8); 5,6 | (4,3–11,9); 7,6 |
| 1300/1 | (5,1–8,0); 6,1 | (4,6–8,8); 6,6 |
| 1300/2 | (3,6–7,3); 5,0 | (7,3–9,7); 8,5 |
| 1300/3 | – | (2,9–8,0); 5,5 |
| 1400/1 | – | (4,0–8,0); 5,4 |

достигает максимума ~ 40–45% по условным концентрациям при 1400°С. Образование оксида алюминия обусловлено наличием в составе исходных компонентов TiO - TiO_2 .

Проводилось измерение микротвердости полученных образцов (табл. 2). С увеличением температуры и продолжительности спекания микротвердость образцов уменьшается. В первую очередь это связано с уменьшением количества дисперсных включений в теле зерна матрицы и расположением их в основном по границам зерен матрицы при более высоких температурах. Значения микротвердости согласуются с данными о микротвердости материалов на основе МАХ-фазы системы Ti - Al - C без каких-либо примесей и составляют 4,0–4,5 ГПа [13]. Повышенную микротвердость материала обуславливают дисперсные включения Ti_3Al , находящиеся в структуре материала.

Полученные материалы были использованы в качестве электродных для создания износостойких и жаростойких покрытий на сталях [6].

ВЫВОДЫ

1. Исследована эволюция состава, микроструктуры и свойств сплавов на основе Ti_3Al в различных температурно-временных условиях. Показано, что интерметаллиды начинают образовываться при 1000°С и имеют сложное многофазное строение: идентифицированы исходные компоненты (Ti) и новые фазы – интерметаллидные фазы Ti_3Al , Ti_2Al , слоистый тройной нитрид Ti_2AlN , оксид алюминия Al_2O_3 .

2. Использование титановой стружки в качестве одного из компонентов приводит к образованию слоистого тройного нитрида Ti_2AlN , так называемой МАХ-фазы, которая становится основной фазой при увеличении температуры, при этом относительное содержание фазы Ti_3Al уменьшается. Установлены оптимальные режимы спекания образцов для получения макси-

мального содержания интерметаллидной фазы Ti_3Al : температура спекания 1200°С, продолжительность спекания 2 часа.

3. Выявлены зависимости физико-химических и механических свойств интерметаллидных сплавов от размера зерна, наличия пор и включений. Установлено, что микротвердость интерметаллидного сплава определяется количеством и распределением дисперсных включений интерметаллидной фазы Ti_3Al в теле матрицы Ti_2AlN : при температуре 1200°С дисперсная фаза располагается по телу зерна матрицы и границам зерен, при увеличении температуры относительное содержание фазы Ti_3Al уменьшается и она располагается только по границам зерен, что приводит к общему снижению микротвердости материала.

ЛИТЕРАТУРА

1. Поварова К.Б., Банных О.А. *Материаловедение*. 1999, (2), 27–33 (Ч. 1).
2. Поварова К.Б., Банных О.А. *Материаловедение*. 1999, (3), 29–37 (Ч. 2).
3. Поварова К.Б. *Материаловедение*. 2007, (12), 20–27.
4. Гринберг Б.А., Иванов М.А. *Интерметаллиды Ni_3Al и Ti_3Al : микроструктура и деформационное поведение*. Екатеринбург: УРО РАН, 2002. 360 с.
5. Прибытков Г.А., Андреева И.А., Коржова В.В. *Порошковая металлургия*. 2008, (11/12), 79–86.
6. Пячин С.А., Ершова Т.Б., Бурков А.А., Власова Н.М., Комарова В.С. *Известия вузов. Порошковая металлургия и функциональные покрытия*. 2015, (1), 55–61.
7. Гитлевич А.Е., Михайлов В.В., Парканский Н.Я., Ревуцкий В.М. *Электроискровое легирование металлических поверхностей*. Кишинев: Штиинца, 1985. 196 с.
8. Михайлов В.В., Гитлевич А.Е., Маркус М.М., Лазаренко Б.Р., и др. *ЭОМ*. 1974, (5), 23–25.

9. Ри Хосен, Еремина К.П., Химухин С.Н., Астапов И.А. *Литье и металлургия*. 2014, (1), 95–99.
10. Heard D.W., Brochu M. *J Mater Process Technol*. 2010, **210**(6–7), 892–898.
11. An Pei, He Zhilei, Qin Jiaqian, Li Ziyang, et al. *J Wuhan Univ Technol*. 2011, **26**(5), 914–918.
12. Гальшев С.Н., Бажин П.М., Столин А.М., Сычев А.Е. *Перспективные материалы*. 2010, (2), 81–86.
13. Гальшев С.Н., Зарипов Н.Г., Попов В.А., Бажин П.М., и др. *Композиты и наноструктуры*. 2012, (2), 5–10.

Поступила 06.04.15
После доработки 01.06.15

Summary

Under study was the process of producing an alloy based on Ti_3Al by the powder metallurgy methods. It is shown that the use of waste products from the production of titanium – titanium chips makes it possible to obtain the ternary system Ti-Al-N, the so-called MACH-phase. The effect of the modes of sintering on the processes of phase and structure formation, composition and properties of the sintered material is investigated.

Keywords: titanium swarf, titanium aluminides, powder metallurgy, layered ternary compounds, composition, technology, structure, properties.

Развитие современных вакуумных технологий получения покрытий

* В. А. Васин^а, ** Б. Л. Крит^б, *** О. В. Сомов^с, **** В. А. Сорокин^д,
**** В. П. Францкевич^д, ** А. В. Эпельфельд^б

^аОАО «Полигон МТ»,

ул. НАТИ, д. 13, Московская обл., Чеховский р-н, с. Новый Быт, 142322, Россия, *e-mail: info@polygon-mt.ru

^бМАТИ – Российский государственный технологический университет имени К.Э. Циолковского,
ул. Полбина, 45, г. Москва, 109383, Россия, **e-mail: bkrit@mail.ru

^сФГБОУ ВПО ПНИПУ,

Комсомольский проспект, д. 29, Пермский край, г. Пермь, 614990, Россия, ***e-mail: ovsomov@mail.ru

^дАО «МКБ «Искра» имени И.И. Картукова»,

Ленинградский проспект, д. 35, г. Москва, 125284, Россия, ****e-mail: okb-iskra@yandex.ru

Рассмотрены современные технологии вакуумного напыления и газофазного осаждения химических соединений для защиты поверхности изделий, в частности пиролитического осаждения карбидохромовых покрытий с использованием в качестве прекурсора металлоорганических соединений.

Ключевые слова: вакуумное напыление, газофазное осаждение химических соединений, пиролитические карбидохромовые покрытия.

УДК 621.793.164

Постоянное совершенствование техники и технологий требует применения конструкционных материалов, способных отвечать жестким требованиям эксплуатации. Эти задачи могут быть решены, среди прочего, использованием современных защитных покрытий.

В настоящее время практически любое изделие или узел включает значительный перечень деталей с теми или иными функциональными защитными покрытиями, повышающими эксплуатационные характеристики (качество, надежность, долговечность). В зависимости от требований, продиктованных условиями работы изделия, покрытия могут улучшать оптические свойства, показатели сопротивления коррозии и износу, повышать термостойкость, обеспечивать электроизоляцию и др. Если при эксплуатации наблюдается одновременное воздействие нескольких неблагоприятных факторов, то к покрытиям предъявляется комплекс специальных требований.

Большой интерес представляют перспективные методы получения покрытий с применением современных вакуумных технологий, таких как вакуумное напыление и газофазное осаждение химических соединений. Они часто не имеют альтернативы, с их помощью можно получать покрытия практически из любых неорганических и некоторых органических материалов. При этом большинство этих методов по основным технико-экономическим показателям отвечают требованиям современных технологий, а свойства напыляемых покрытий удовлетворяют самым жестким условиям эксплуатации изделий.

ВАКУУМНОЕ НАПЫЛЕНИЕ ПОКРЫТИЙ

Вакуумное напыление – группа методов, объединенных общим принципом создания при пониженном давлении потока корпускулярных частиц (атомы, молекулы, ионы) и их осаждения на напыляемую поверхность. Вакуумное напыление широко используется для получения функциональных защитных покрытий (износостойких, коррозионно-защитных, термостойких и др.) на различных подложках (металлических, керамических и др.). На рис. 1 приведена общая схема вакуумного напыления [1].

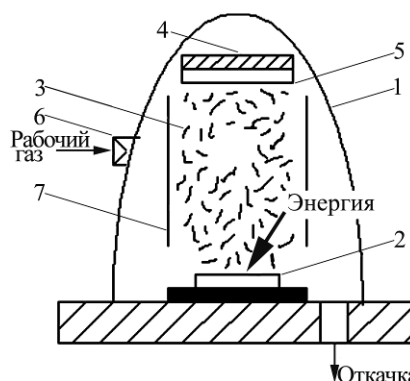


Рис. 1. Общая схема вакуумного напыления: 1 – вакуумная камера; 2 – напыляемый материал; 3 – напыляемые частицы; 4 – напыляемая поверхность; 5 – покрытие; 6 – натекагель; 7 – экран [1].

Процесс вакуумного напыления включает три основные стадии:

- перевод напыляемого материала в газообразное состояние;
- формирование потока напыляемых частиц и их транспортировка к напыляемой поверхности

(НП). При этом желательна максимальная ионизация напыляемых частиц для повышения их энергии и обеспечения возможности управления этим потоком с помощью электрических и/или магнитных полей;

– осаждение (конденсация) напыляемых частиц на НП в виде покрытий (пленок).

В основе вакуумного напыления лежат процессы термического испарения (резистивный, дискретный, электронно-лучевой, высокочастотный индукционный, дуговой нагрев), ионно-лучевого или ионно-плазменного распыления (диодная, высокочастотная, триодная, магнетронная схемы) напыляемого материала в вакууме ($10^{-3} \div 10^1$ Па) и получения потока напыляемых частиц с заданными параметрами. Термовакuumное испарение заключается в нагреве напыляемого материала в вакууме до температуры, при которой давление паров напыляемых частиц над его поверхностью достигает 1,33 Па и более, дальнейшем его испарении и последующей конденсации на НП. При ионном распылении ускоренные положительные ионы рабочего газа (чаще всего Ar) бомбардируют мишень из напыляемого материала, диспергируя ее поверхность, с последующей конденсацией напыляемых частиц на НП. Непосредственно перед вакуумным напылением для повышения прочности сцепления покрытия с НП, как правило, проводится ее ионная очистка (травление) ускоренными ионами Ar^+ в тлеющем разряде [2].

В современных вакуумных технологиях все чаще применяют так называемое ионное осаждение, заключающееся в ионизации потока напыляемых частиц, что позволяет ускорять их по направлению к НП и активизировать процессы зарождения и роста покрытия с высокой адгезией к подложке. На рис. 2 приведен пример схемы ионного осаждения с индукционным нагревом 4 испаряемого материала 10. Испарение происходит в тлеющем разряде 6 в среде Ar, поступающего в вакуумную камеру 1 через натекатель 9. При этом напыляемая поверхность 7 служит катодом, а тигельный испаритель 3 – анодом тлеющего разряда, зажигаемого с помощью высоковольтного источника питания 2. После предварительной ионной очистки НП сразу начинается нанесение покрытия, при этом совмещение на ранней стадии процессов распыления и напыления позволяет сформировать переходный слой, который обеспечивает высокую прочность сцепления покрытия с основой.

Покрытия из химических соединений, которые не могут быть получены обычным вакуумным напылением (так как происходит их разложение при испарении или распылении), можно получать с помощью реактивного вакуумного

напыления. Для этого в рабочую камеру в процессе напыления вводят дозированное количество активных газов (N_2 , O_2 , CO), которые, вступая в химическую реакцию с напыляемыми частицами, обеспечивают осаждение на НП готовых химических соединений (соответственно нитридов, оксидов, карбидов). При этом для создания потока напыляемых частиц могут использоваться любые способы термовакuumного испарения или ионно-плазменного распыления [3].

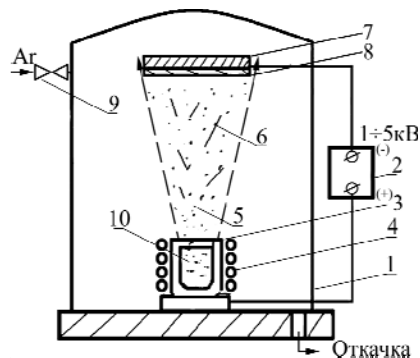


Рис. 2. Схема ионного осаждения с индукционным нагревом: 1 – вакуумная камера; 2 – источник питания; 3 – тигельный испаритель; 4 – высокочастотный индуктор; 5 – поток напыляемых частиц; 6 – тлеющий разряд; 7 – напыляемая поверхность; 8 – покрытие; 9 – натекатель; 10 – испаряемый материал.

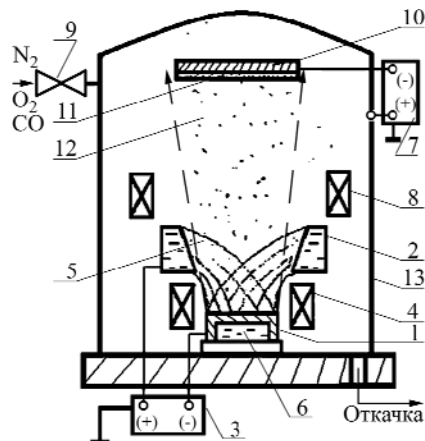


Рис. 3. Схема реактивного вакуумного напыления с дуговым нагревом (катодная форма дуги): 1 – испаряемый материал (катод); 2 – медный водоохлаждаемый анод; 3 – силовой источник питания; 4 – стабилизирующая катушка; 5 – дуговой разряд; 6 – водяное охлаждение; 7 – источник питания высоковольтный; 8 – холловские торцевые ускорители; 9 – натекатель; 10 – напыляемая поверхность; 11 – покрытие; 12 – поток напыляемых частиц; 13 – вакуумная камера.

Реакционному нанесению конденсационных покрытий посвящено большое количество публикаций. Так, перспективный метод плазмохимического синтеза в условиях ионной бомбардировки (нетермической активации) рассмотрен в работе [4]. На рис. 3 приведен пример схемы реактивного вакуумного напыления при дуговом нагреве (катодная форма дуги). Сначала проводят ионную очистку НП при подаче на нее

напряжения до нескольких киловольт от высоковольтного источника питания 7. После снижения напряжения до порядка 100 В начинается конденсация напыляемых частиц на НП. Для получения покрытий из нитридов, оксидов или карбидов через натекатель 9 в вакуумную камеру 13 подают соответствующий активный газ. Данный способ вакуумного напыления обеспечивает высокую плотность потока напыляемых частиц (до 10^{21} см⁻²·с⁻¹), что сравнимо с электронно-лучевым термовакуумным испарением (до 10^{22} см⁻²·с⁻¹). При этом достигается повышение на два порядка величин степени ионизации потока и энергии частиц (до 90% и 40 эВ против 1% и 0,5 эВ), что позволяет получать качественные покрытия с высокой прочностью сцепления с основой.

В качестве примера можно привести нанесение методом испарения-распыления с использованием катодной формы дуги жаро- и эрозийно-стойких покрытий на лопатки турбин авиационных двигателей. Основой для таких покрытий является жаростойкий никелевый сплав (10–15% Al; 5–10% Cr), на поверхности которого образуется оксид алюминия, защитные свойства которого сохраняются до 1200°C. Максимальная температура работы лопаток турбин авиационных двигателей достигает 1100°C на гражданских самолетах и 1200°C – на военных [1].

Выбор метода вакуумного напыления определяется требованиями к покрытию с учетом производительности процесса, экономической эффективности и других факторов. В этом смысле одним из перспективных вакуумных методов получения покрытий из химических соединений с высокими эксплуатационными характеристиками является метод газофазного осаждения карбидохромовых покрытий.

ГАЗОФАЗНОЕ ОСАЖДЕНИЕ КАРБИДОХРОМОВЫХ ПОКРЫТИЙ

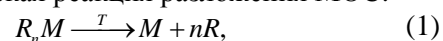
Перспективы метода газофазного (пиролитического) осаждения с использованием металлоорганических соединений (МОС) в качестве расходной рабочей жидкости обусловлены высокой технологичностью процесса при его полной автоматизации, возможностью получения покрытий с заранее заданными свойствами и высокими эксплуатационными характеристиками [5].

В процессе пиролитического осаждения МОС переводится в парообразное состояние и при контакте с НП, нагретой до определенной температуры, разлагается с выделением металла или необходимого соединения. Образующиеся при этом газообразные продукты пиролиза удаляют-

ся из зоны реакции и конденсируются в азотной ловушке. В общем случае процесс пиролитического осаждения из паровой фазы на нагретой подложке – НП – можно представить в виде ряда последовательных стадий [6]:

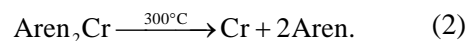
- доставка газообразных реагентов к НП;
- их адсорбция на НП;
- химические реакции и формирование покрытия;
- десорбция продуктов пиролиза;
- отвод газообразных продуктов от реакционной поверхности и их конденсация в азотной ловушке.

В основе метода газофазного осаждения лежит химическая реакция разложения МОС:



где T – температура; n – коэффициент; M – металл; R – органический радикал или молекула. Процесс проводят в вакууме или атмосфере инертного газа, что связано с опасностью окисления МОС и выделяющихся из них металлов кислородом воздуха.

Для получения металлических и карбидных покрытий, содержащих металлы VI группы таблицы Менделеева, используют бис-ареновые или арен-трикарбонильные соединения этих металлов. Основной реакцией термического разложения бис-ареновых комплексов хрома типа $Aren_2Cr$ является их молекулярный распад с образованием металла и ароматических углеводородов:



Наряду с ароматическими углеводородами образуются небольшие количества парафиновых углеводородов и водород. Такой состав газообразных продуктов и наличие углерода в осажденном хrome обусловлены частичным разрушением бензольного кольца аренового комплекса и последующими побочными реакциями.

В последние годы все более широкое применение находят пиролитические карбидохромовые покрытия (ПКХП). Для получения ПКХП используют бис-ареновые соединения хрома в нейтральной форме с общей формулой $Aren_2Cr$ (где $Aren$ – бензол, этилбензол, толуол, ксилол, кумол и т.д.). Часть бис-ареновых комплексов хрома (например, бис-этилбензол, бис-кумол-хром) являются жидкими и при этом достаточно устойчивыми (переходят в паровую фазу без разложения). Поэтому они представляют особый практический интерес для технологии получения пиролитических карбидохромовых покрытий.

При получении покрытий исходным МОС является промышленная хромоорганическая жидкость «БАРХОС» (смесь бис-ареновых производных хрома, в основном бис-этил- и этилбензолдиэтилбензолхрома) (ТУ-1149-78).

Для нанесения ПКХП наибольшее распространение получили две технологические схемы: с автономным испарением МОС и последующей транспортировкой паров в зону осаждения (рис. 4) и с динамической подачей МОС в жидкой фазе в зону осаждения и последующим его испарением вблизи от покрываемого изделия (рис. 5) [7, 8].

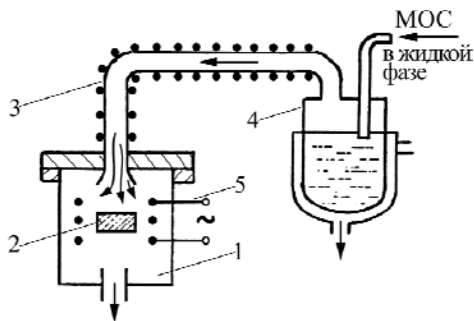


Рис. 4. Схема нанесения ПКХП с автономным испарением МОС: 1 – реактор; 2 – подложка; 3, 5 – нагреватели; 4 – испаритель.

Еще более эффективный процесс – осаждение покрытий из равновесной газовой фазы МОС. При этом различают два типа условий: статические и динамические, в которых может находиться конденсированная (обычно жидкая) фаза МОС, равновесная с паровой. В статических условиях равновесная паровая фаза создается испарением твердого или жидкого МОС, неподвижно расположенного внутри испарителя.

На рис. 5 представлены схемы нанесения ПКХП с динамической подачей МОС в жидкой фазе. Осаждение можно осуществлять подачей жидкого МОС самотеком по направляющему приспособлению вдоль покрываемой поверхности изделия (рис. 5а,б), однако это связано с большим перерасходом МОС. Более экономична схема осаждения с применением встроенных испарителей, располагаемых над изделием (рис. 5в,г). Испаритель может нагреваться как за счет теплоизлучения от изделия (рис. 5в), так и от дополнительного нагревателя (рис. 5г).

Процесс формирования ПКХП протекает через ряд стадий:

- испарение МОС – хромоорганической жидкости. Может происходить как автономно в специальном испарителе, так и за счет излучаемой энергии нагретого изделия, при динамической подаче МОС в жидкой фазе;
- транспортировка паров МОС к НП;
- адсорбция (физическая и хемосорбция) паров на НП;
- пиролиз металлоорганических соединений хрома на поверхности изделия с образованием карбида хрома и газообразных продуктов распада;

- образование и рост зародышей карбидохромового покрытия на НП;
- десорбция газообразных продуктов распада;
- отвод газообразных продуктов распада и неразложившейся части хромоорганической жидкости от НП.

Устройство для нанесения ПКХП представлено на рис. 6 [9].

ПКХП имеют следующие характеристики: средняя микротвердость ПКХП до 25 ГПа; толщина ПКХП в интервале 10–500 мкм практически не влияет на его микротвердость; отклонение микротвердости не превышает 1–2%; разнотолщинность покрытия при толщине 0,1–200 мкм составляет 5–7%; прочность сцепления с основой близка к прочности основного металла; износостойкость – отсутствие износа в паре трибосопрежений «ПКХП-ПКХП»; стойкость в условиях совместного воздействия нескольких факторов (например, коррозии и износа); гидрофобность, а также отсутствие смачивания всеми известными жидкостями, в том числе расплавами; пластичность – деформация до 10% не нарушает сплошности ПКХП; прочность на сжатие до 0,5 ГПа; химическая стойкость – превышает коррозионную стойкость традиционных хромовых и твердых кластерных хромовых гальванических покрытий, при этом полностью отсутствует «контактная коррозия», характерная для пар «сталь-нержавеющая сталь», «сталь-медь» (латунь, бронза)», «сталь-никель» и т.п.

Наличие данных свойств у ПКХП обусловлено составом покрытия, микротвердостью и его структурой. В составе структуры ПКХП, полученного пиролизом «БАРХОС», присутствуют металлический хром, карбиды хрома (Cr_3C_2 , $Cr_{23}C_6$, Cr_7C_3), свободный углерод, кислород в виде Cr_2O_3 . Покрытие имеет слоистую структуру [5].

Механизм образования такой структуры объясняется специфическими особенностями процесса термического разложения бис-ареновых комплексов хрома, в частности, изменением концентрации МОС и продуктов его распада в реакторе и/или непосредственно у НП. Количество слоев в покрытии зависит от схемы осаждения и технологических параметров процесса. Видно, что между стальной подложкой 1 и ПКХП 3 располагается переходный диффузионно-оксидный слой 2 (рис. 7).

Диффузионно-оксидный слой, состоящий в основном из Fe_xO_y , формируется в результате активации (кислотного травления) поверхности стального изделия с последующим вакуумным отжигом в реакторе. Продолжительность отжига с непрерывной откачкой (от 1 до 12 часов при

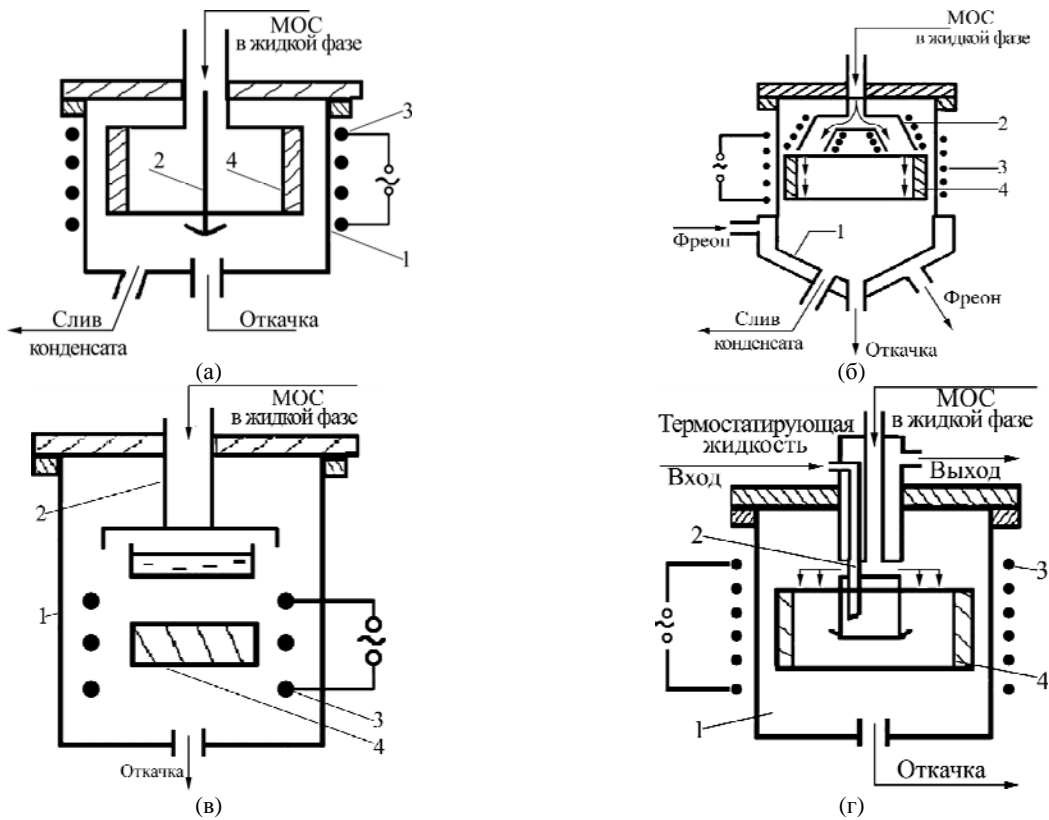


Рис. 5. Схемы нанесения ПКХП с динамической подачей МОС в жидкой фазе: 1 – реактор; 2 – испаритель; 3 – нагреватель; 4 – изделие.

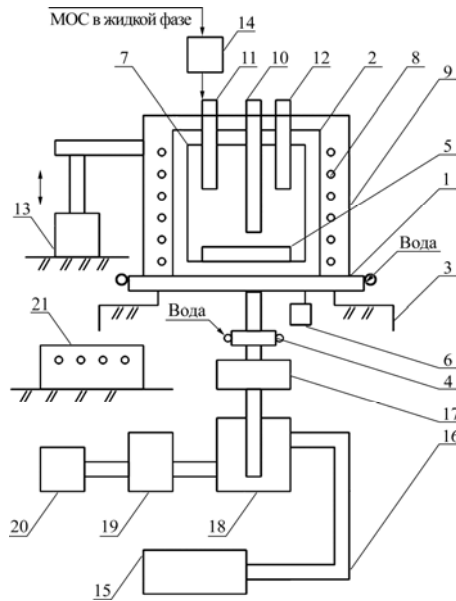


Рис. 6. Устройство для нанесения ПКХП: 1 – нижняя часть корпуса; 2 – верхняя часть корпуса; 3 – стол; 4 – патрубок; 5 – рабочий столик; 6 – электродвигатель; 7 – экран; 8 – трубопровод охлаждения; 9 – кожух; 10 – электронагреватель; 11 – испаритель; 12 – термопара; 13 – гидроцилиндр; 14 – система дозированной подачи; 15 – вакуумная система; 16 – вакуумные трубопроводы; 17 – дожигатель; 18 – азотная ловушка; 19 – десорбент; 20 – сборник конденсата; 21 – автоматизированная система контроля и управления.

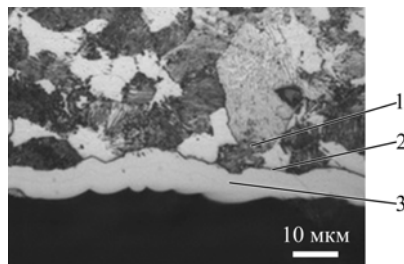
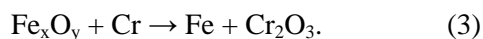


Рис. 7. Микроструктура покрытия на образце из стали 40Х: 1 – стальная подложка; 2 – переходный слой; 3 – ПКХП.

постепенном разогреве от +20 до +460°C) определяет толщину слоя. Затем в процессе нанесения ПКХП в диффузионно-оксидном слое протекает реакция обмена с образованием железа и оксида хрома:



Перемешивание железа, хрома и их оксидов в слое обеспечивает высокую прочность сцепления покрытия с основой. Установлено, что оптимальная толщина диффузионно-оксидного слоя, обеспечивающего максимальную адгезию ПКХП к подложке, находится в диапазоне 0,3÷1 мкм [10].

Таким образом, покрытия, получаемые вакуумными методами, весьма перспективны для применения в различных отраслях промышленности. В частности, пиролитические карбидохромовые покрытия обладают высокими микротвердостью, износо- и эрозийной стойкостью, сопротивлением коррозии и термостойкостью. Они практически беспористы и имеют хорошую прочность сцепления с основой, что обусловлено их особыми составом и структурой переходного слоя на границе с подложкой.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бобров Г.В., Ильин А.А. *Нанесение неорганических покрытий (теория, технология, оборудование)*. М.: Интермет, 2004. 624 с.
2. Ефремов А.М., Светцов В.И., Рыбкин В.В. *Вакуумно-плазменные процессы и технологии*. Иваново: ИГХТУ, 2006. 260 с.
3. Roth J.R. *Industrial Plasma Engineering. Vol. 2. Applications to nonthermal plasma processing*. Bristol, Philadelphia: Institute of Physics, 2001. 645 p.
4. Барвинок В.А., Богданович В.И. *Физические основы и математическое моделирование процессов вакуумного ионно-плазменного напыления*. М.: Машиностроение, 1999. 309 с.
5. Анциферов В.Н., Анциферова И.В., Васин В.А., Пашкин В.А., Сомов О.В., Сорокин В.А., Сорокин И.В., Суминов И.В., Францкевич В.П. *Плазменные, лазерные и пиролитические методы нанесения покрытий*. М., СПб.: Реноме, 2012. 404 с.
6. Ильин В.А., Панарин А.В. *Известия Самарского научного центра РАН*. 2011, 13(4), 357–360.
7. Костенков В.А. Реакционное оборудование для получения покрытий на изделиях различной конфигурации и габаритов пиролитом металлоорганических соединений. В сб.: *Применение металлоорганических соединений для получения неорганических покрытий и материалов*. М.: Наука, 1986. С. 180–201.
8. Патент РФ 2194088. *Устройство для осаждения покрытий из парогазовой фазы*. Заявка № 2000130681/02; заявл. 07.12.2000; опубл. 11.12.2002.
9. Анциферов В.Н., Сомов О.В., Васин В.А. *Вестник ПГТУ. Проблемы современных материалов и технологий*. 2005, (11), 256–264.
10. Патент РФ 97731. *Композиционное покрытие для защиты поверхности стальных изделий от износа*. Заявка № 2010113434/02; заявл. 07.04.2010; опубл. 20.09.2010.

Поступила 10.03.15

После доработки 04.05.15

Summary

The article describes up-to-date vacuum deposition and chemicals gas-phase deposition technologies for the protection of an object surface, in particular – the pyrolytic deposition of chromium carbide coatings using organometallic compounds as precursors.

Keywords: vacuum deposition, gas-phase deposition of chemicals, pyrolytic chromium carbide coatings.

Analysis of Ascorbic Acid by Electrochemical Detection

*L. Z. Pei, T. Wei, N. Lin, Z. Y. Cai

Key Lab of Materials Science and Processing of Anhui Province,
School of Materials Science and Engineering,
Anhui University of Technology, Ma'anshan, Anhui 243002, People's Republic of China
*e-mail: lzpei1977@163.com; lzpei@ahut.edu.cn

A glassy carbon electrode (GCE) modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles has been fabricated and used for the electrochemical detection of ascorbic acid (AA) in KCl solution. Two pairs of peak currents on quasi-reversible electrochemical cyclic voltammogram peaks (cvps) are located at +0.16 V, -0.03 V (cvp 1 and cvp 2) and +0.01 V, -0.44 V (cvp 1' and cvp 2'), respectively. The relationship between the peak current and AA concentration is linear in the concentration range from 0.0005 to 2 mM. There is also a linear relationship between the peak current and the scan rate. The detection limit is 0.37 μM and 0.25 μM for cvp 1 and cvp 2, respectively, at a signal-to-noise ratio of 3. A GCE modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles exhibits good stability and has promising characteristics for the detection of AA.

Keywords: ascorbic acid, copper-doped titanium dioxide nanoneedles, electrochemical detection, glassy carbon electrode.

УДК 543.257

Ascorbic acid (AA), also called vitamin C, belongs to inhibitory neurotransmitters and has an important effect on the functioning of the renal, central nervous, hormonal, and cardiovascular systems [1]. In addition, AA is a vital component of the human diet and is clinically used in the prevention of scurvy. It can also help to produce collagen, a protein for the maintenance and development of cartilage, joint linings, bones, teeth, gums, skin, and blood vessels [2]. Therefore, the detection and investigation of AA is very important for biomedical chemistry and neurochemistry.

Electrochemical detection of organic biological molecules is a quite simple process, it requires a simple apparatus, it is a low-cost and fast analysis [3, 4]. Different electrodes have been proposed for the electrochemical detection of AA by the cyclic voltammetry. Pandey et al. [5] reported on the functionalized ormosil modified electrodes developed for this purpose. The ormosil modified electrodes were fabricated by encapsulating potassium ferricyanide/potassium ferrocyanide with an ormosil film derived from the composition of 3-aminopropyltrimethoxysilane, 2-(3,4-epoxycyclohexyl)ethyl trimethoxysilane and phenyltrimethoxy silane with Nafion/crown ether. The detection limit was 0.5 μM without any interference effect. Florou et al. [6] reported the electrochemical detection of AA based on a glassy carbon electrode (GCE) modified with a cellulose acetate polymeric film bearing 2,6-dichlorophenolindophenol (CA/DCPI-CME). The linear range was 0.02–1 mM and 0.1–6 mM AA for the CA/DCPI sensor hydrolyzed in KOH and ZnCl_2 solutions, respectively. A molecularly imprinted polypyrrole-modified pencil

graphite electrode [7] and an $\alpha\text{-MnO}_2$ modified carbon black microelectrode [8] have also been developed for the electrochemical detection of AA. The linear range and detection limits were 0.25–7.0 mM, 0.074 mM and 0.001–4 mM, 0.6 μM , respectively, at a signal-to-noise ratio of 3. A $\text{Cu}_4(\text{OH})_6\text{SO}_4$ nanorods modified biosensor exhibited good electrochemical properties for the AA determination with the linear range of 0.017–6 mM and the detection limit of 6.4 μM , [9]. Keeley et al. [10] reported the electrochemical determination of AA at the graphene nanosheets (GNSs) immobilised on the pyrolysed photoresist film (PPF) electrode. That electrode showed a linear range of 0.4–6 mM with a 0.12 mM detection limit. The electrochemical sensor for simultaneous detection of AA and other biological molecules was also reported using different electrodes, such as an activated roughened GCE [1], a mesoporous silica [11] and an L-cysteine self-assembled gold electrodes [12]. However, the detection of AA is often suffering from a low detection limit, selectivity, and low sensitivity. Therefore, it is essential to develop a reliable and efficient electrode with enhanced characteristics for the effective detection of AA.

At a modified GCE, Cu ions can be continuously recovered by the electrochemical oxidation or reduction processes, which mediates the final chemical oxidation or reduction of the target materials. In our previous research, a GCE modified by Cu germanate nanowires exhibited good electrochemical performance for the AA detection in neutral solutions [13]. The linear range was 0.01–5 mM and the detection limit was 8.6 μM , at a signal-to-noise ratio of 3. In addition, Cu vanadate

nanobelts have been synthesized by us by a simple hydrothermal process and used as the GCE modified materials for the electrochemical determination of AA [14]. The linear range and the detection limit were 0.001–2 mM and 0.14 μM and 0.38 μM for cyclic voltammogram peaks (cvp 1 and cvp 2), respectively. The results reveal that nanomaterials with Cu ions show great application potential for the electrochemical detection of organic molecules. It is these reasons that stimulated our interest for the synthesis and electrochemical detection of organic molecules using nanomaterials with Cu ions. In the present paper, a GCE modified with the Cu-doped TiO_2 nanoneedles was used for the electrochemical detection of AA. It is worth noting that copper-doped titanium dioxide nanoneedles have an intrinsic electrocatalytic activity. The detection limit, linear range, and correlation coefficient for the AA detection have been established.

MATERIALS AND METHODS

Copper-doped titanium dioxide nanoneedles were obtained via a simple hydrothermal process. In a typical synthesis procedure, Cu acetate, titanium butoxide ($\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{O}_4\text{Ti}$, AR grade), and sodium dodecyl sulfate, with a definite mass percentage, were dissolved in 60 mL of deionized water, under vigorous stirring. The mass ratio of Cu and titanium dioxide was 5:95. Then, the mixture was placed in a 100 mL autoclave with a Teflon liner. The autoclave was kept at 180°C for 24 h. Then the autoclave was cooled naturally. The light grey precipitates were filtered, washed several times with deionized water and dried at 60°C. Finally, light grey powders were obtained.

Suspension of copper-doped titanium dioxide nanoneedles was prepared by dispersing 10 mg of copper-doped titanium dioxide nanoneedles in 10 mL of dimethylformamide solvent. Prior to being modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles, a GCE with a diameter of 3 mm was polished to a mirror-like surface using polish paper with alumina pastes of 0.5 μm , and then cleaned thoroughly in an ultrasonic cleaner with alcohol and water, respectively. A GCE modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles was prepared by dipping 10 μL of copper-doped titanium dioxide suspension onto the surface of the GCE and dried at room temperature.

The morphology of the surface of the thus-modified GCE was analyzed using JEOL JSM-6490LV scanning electron microscopy (SEM). Electrochemical cyclic voltammograms (CVs) of AA were measured using CHI6046D electrochemical working station in the potential range of -1.0 to 1.0 V, with the scan rate of 50–200 mVs^{-1} in 0.1M KCl and AA with different concentrations.

The thus-modified GCE, a saturated calomel electrode (SCE), and a platinum plate served as the working electrode, reference electrode, and counter electrode, respectively. All potentials were reported with respect to the SCE.

RESULTS AND DISCUSSION

The morphology of the surface of the thus-modified GCE is shown in Figure 1. A dense film composed of copper-doped titanium dioxide nanoneedles can be formed on the surface of the GCE. The length of a nanoneedle is about 10 μm . Its diameter vividly decreases from about 250 nm at the initiating terminal to 20 nm at the end. Their surface is smooth. Therefore, the substrate of the GCE has no role in the electrochemical responses of AA at the GCE modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles.

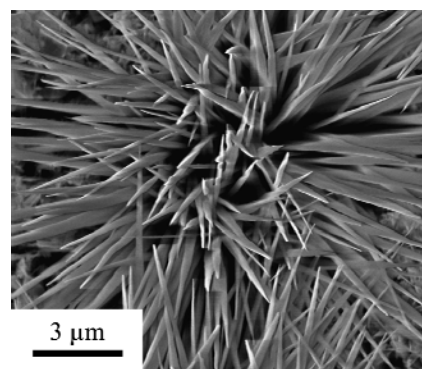


Fig. 1. SEM image of GCE modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles.

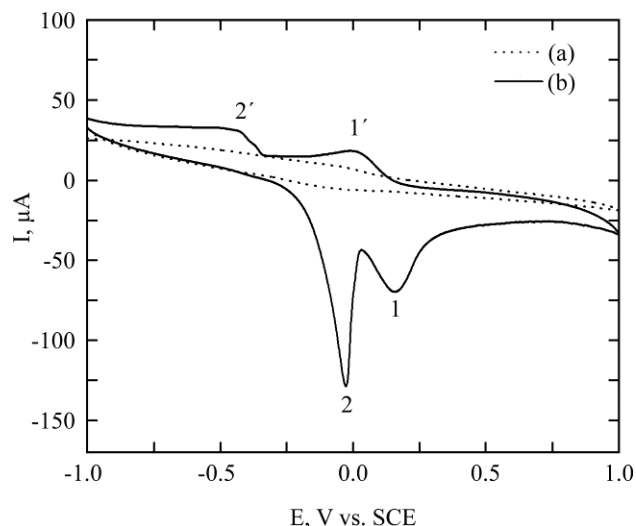


Fig. 2. CVs of nanoneedles-modified GCE in different solution with scan rate 50 mVs^{-1} . (a) 0.1M KCl solution without AA; (b) mixed solution of 0.1M KCl and 2 mM AA.

The electrochemical activities of AA at the modified GCE are analyzed in KCl solution using the scan rate of 50 mVs^{-1} . The CVs of the GCE modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles in KCl solution of 0.1M with and without 2 mM of AA are shown in Figure 2. No CV peaks are observed from the CV at the nanoneedles-

modified GCE without AA (Fig. 2a) suggesting that the copper-doped titanium dioxide nanoneedles have no electrochemical activities in KCl solution of 0.1M without AA. The electrochemical activities at the GCE modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles in KCl solution without AA are similar to those at GCEs modified by Cu germanate nanowires and Cu vanadate nanobelts [13, 14]. Unlike the CV at the modified GCE, recorded in the absence of AA, two pairs of quasi-reversible CV peaks are observed from the CV curve at the nanoneedles-modified GCE in 0.1M KCl and 2 mM AA solutions (Figure 2b). Two anodic electrochemical CV peaks: cvp 1 and cvp 2, are located at +0.16 V and -0.03 V, respectively. Two cathodic electrochemical CV peaks: cvp 1' and cvp 2', are located at +0.01 V and -0.44 V, respectively. Generally speaking, an irreversible CV peak, or a pair of quasi-reversible CV peaks, is observed from the electrochemical responses of AA at different electrodes. For example, only an irreversible oxidation CV peak at +0.16 V was observed from the CV of AA at an activated roughened GCE in a buffer solution with the pH of 1.98 [1]. Zhang et al. [8] reported an irreversible oxidation CV peak located at 0.0 V at the α -MnO₂ modified carbon black microelectrode in AA solution. The irreversible oxidation CV peak was located at -0.017 V in a *buffer* (phosphate-buffered saline) solution of 0.1M toward the oxidation of 0.5 mM AA at the GCE modified by Cu₄(OH)₆SO₄ nanorods [9]. However, no reproducible electrode response was obtained because of the fouling of the electrode surface by the adsorption of the oxidized product of AA. An irreversible oxidation CV peaks located at +0.33 V and +0.11 V were also observed at the bare Au electrode and L-cysteine Au electrode, respectively [12]. A pair of quasi-reversible CV peaks with the anodic peak at -0.55 V were observed from the CV of 0.5 mM AA in ionic liquid [15]. Different from the above reports, two pairs of electrochemical CV peaks were observed from the CV of AA at the modified GCE. The electrochemical CV peaks can only be observed from the mixed solution with KCl and AA at the GCE modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles showing that the CV peaks originate from AA.

AA can be reduced to form dehydroascorbic acid which was reported by Florou et al. [6]. Others reported that AA can be reduced on a platinum electrode in [bmim][BF₄] ionic liquid [15]. Hager et al. [16] analyzed the adsorption and desorption behavior of cysteine showing the adsorption and desorption processes of cysteine and cystine at the surface of a gold electrode at -0.45 V and -0.65 V, respectively. In our earlier research, two pairs of CV

peaks were observed from the CV of AA in KCl solution at the GCE modified by Cu germanate nanowires [13]. Two anodic CV peaks (cvp 1 and cvp 2) were located at 0.202 V and 0.017 V, and two cathodic peaks (cvp 1' and cvp 2') were located at 0.068 V and -0.406 V, respectively. Similar to the electrochemical responses of AA at the GCE modified by Cu germanate nanowires – cvp 1 and cvp 1' contribute to the oxidation-reduction process between AA and dehydroascorbic acid. Cvp 2 and cvp 2' can be assigned to the adsorption-desorption process of AA and dehydroascorbic acid.

The electrochemical behavior of biological molecules at modified electrodes can be greatly affected by adjusting the scan rate. Figure 3 shows the CVs of 2 mM AA in 0.1M KCl solution at the GCE modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles using the scan rate in the range of 25 to 200 mVs⁻¹. With increasing the scan rate from 25 to 200 mVs⁻¹, the intensities of the electrochemical CV peaks also increase. The relation curve between the intensities of the CV peaks and scan rate is shown in the bottom-left part of Figure 3. There is a linear relationship between the intensities of the CV peaks and the scan rate. The correlation coefficients are 0.997 and 0.995 for cvp 1 and cvp 2, respectively. The results suggest that the electrochemical process between AA and dehydroascorbic acid can be controlled by adsorption [14, 17].

The electrochemical detection parameters including a correlation coefficient, a linear range and a detection limit have been analyzed in KCl solution with AA of different concentrations. Figure 4 shows the CVs of AA with the concentration range from 0.0005 to 2 mM at the nanoneedles-modified GCE. The relationship between the intensities of the CV peaks and AA concentration is shown in the bottom-left part of Figure 4. With the increase of the AA concentration, the intensities of the CVs of AA at the nanoneedles-modified GCE increase greatly. The regression equation, detection limit, correlation coefficient, and linear range are listed in Table 1. The linear range is 0.0005–2 mM. The correlation coefficients are 0.994 and 0.997 for cvp 1 and cvp 2, respectively. Solutions with low concentrations must naturally have an increasingly higher error. The correlation coefficients are 0.929 and 0.945 for cvp 1 and cvp 2, respectively, in the AA concentration range of 0.0005–0.1 mM. The detection limits are 0.37 μ M and 0.25 μ M for cvp 1 and cvp 2, respectively, at a signal-to-noise ratio of 3. Comparing with the electrochemical detection for AA at other electrodes [8–15], the GCE used in the present research shows a lower detection limit and a quite broad linear range.

The stability of the nanoneedles-modified GCE has been analyzed by the repeated measurements

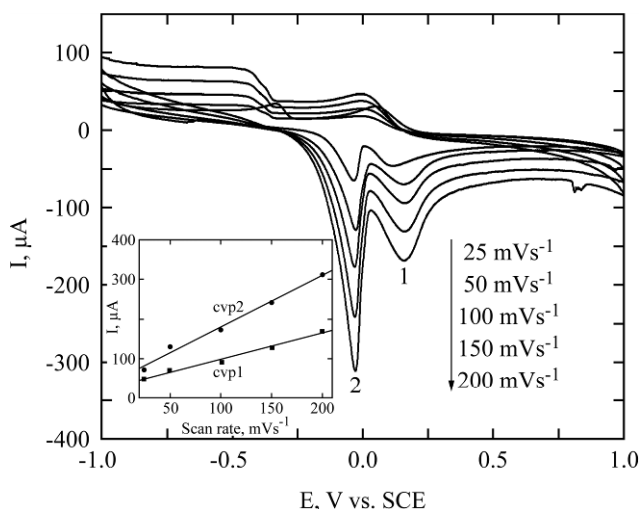


Fig. 3. CVs of nanoneedles-modified GCE in mixed solution of 0.1M KCl and 2 mM AA using different scan rates. The inset in the bottom-left part is the relation between the scan rate and intensities of CV peaks.

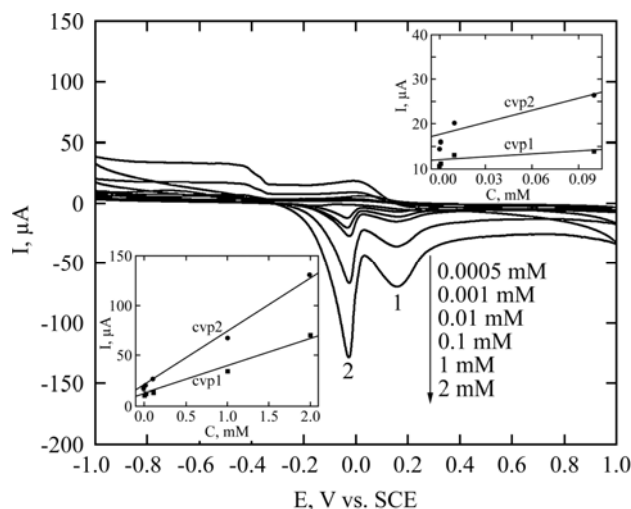


Fig. 4. CVs of AA with different concentrations at the nanoneedles-modified GCE: KCl, 0.1M, scan rate, 50 mVs⁻¹. The inset in the bottom-left part is the relation between the intensities of the CV peaks and AA concentration in the concentration range of 0.0005–2 mM. The inset in the upper-right part is the relation between the intensities of the CV peaks and AA concentration in the concentration range of 0.0005–0.1 mM.

Table 1. Analytical data of AA at the nanoneedles-modified GCE

| CV peaks | Regression equation ^a | Correlation coefficient (<i>R</i>) | Linear range (mM) | Detection limit (μM) ^b |
|----------|----------------------------------|--------------------------------------|-------------------|-----------------------------------|
| cvp 1 | $I_p = 11.263 + 28.737C$ | 0.994 | 0.0005–2 | 0.37 |
| cvp 2 | $I_p = 20.895 + 54.053C$ | 0.997 | 0.0005–2 | 0.25 |

^a Where I_p and C represent the peak current (μA) and AA concentration (mM).

^b The detection limit of AA was analyzed using a signal-to-noise ratio of 3 ($S/N=3$).

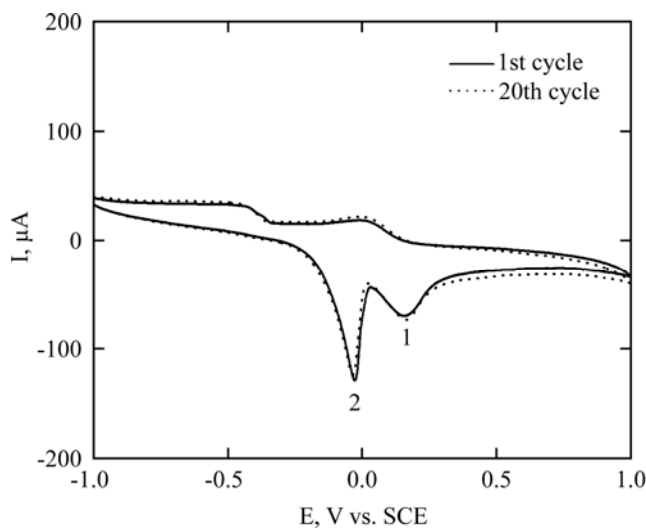


Fig. 5. CVs of nanoneedles-modified GCE in mixed solution of 0.1M KCl and 2 mM AA recycling for the 1st and 20th time, respectively, with scan rate 50 mVs⁻¹.

using the same modified electrode. Figure 5 shows the CVs of 2 mM AA at the nanoneedles-modified GCE for the repeated measurements of the 1st and 20th time, respectively. The relative standard deviations are 4.29% and 2.39% for cvp 1 and cvp 2, respectively. The nanoneedles-modified GCE can be firmly adsorbed to the surface of the GCE. The nanoneedles-modified GCE can be used at least two weeks with only a slight decline of the electrochemical signal, hence demonstrating good stability.

In practice, a GCE modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles has been used for the determination of AA in tap water samples. The AA concentration in tap water was 5, 20 and 40 μM, respectively. The real sample measurements were performed at room temperature. The measured values were obtained from five separate measurements. The recoveries of AA were determined by standard addition. The results are listed in Table 2 suggesting that the nanoneedles-modified GCE is reliable and sensitive for the determination of AA.

Table 2. Electrochemical determination of AA using nanoneedles-modified GCE in tap water

| Sample (Tap water) | Amount added (μM) | Amount found (μM) (average of five times) | Recovery (%) |
|--------------------|--------------------------------|--|--------------|
| 1 | 5 | 4.85 ± 0.12 | 97.5 |
| 2 | 20 | 19.82 ± 0.26 | 99.2 |
| 3 | 40 | 41.21 ± 0.31 | 105.1 |

CONCLUSIONS

To sum up, a GCE modified by copper-doped titanium dioxide nanoneedles has been used for the electrochemical detection of AA in KCl solution. There are two pairs of quasi-reversible electrochemical CV peaks in the CV of AA in KCl solution at the nanoneedles-modified GCE. The anodic CV peaks (cvp 1 and cvp 2) are located at +0.16 V and -0.03 V, respectively. The cathodic CV peaks (cvp 1' and cvp 2') are located at +0.01 V and -0.44 V, respectively. The linear range is 0.0005–2 mM. The detection limits are 0.37 μM and 0.25 μM for cvp 1 and cvp 2, respectively. Comparing with the electrochemical detection for AA at other electrodes, the GCE used in the present investigation shows a lower detection limit and a broad linear range.

ACKNOWLEDGMENTS

This work was supported by the Project of the Natural Science Foundation of Anhui Province of China # 1308085ME72.

REFERENCES

- Sun H.W., Zang C.M., Lian K.Q. *Asian J of Pharmaceutical Sciences*. 2009, **4**, 200–206.
- Jiang L., Jin W.R. *Chinese Chemical Letters*. 2002, **13**, 1087–1089.
- Ardelean M., Manea F., Vaszilcsin N., Pode R. *Analytical Methods*. 2014, **6**, 4775–4782.
- Jena B.K., Raj C.R. *Talanta*. 2008, **76**, 161–165.
- Pandey P.C., Upadhyay B.C., Upadhyay A.K. *Anal Chim Acta*. 2004, **523**(2), 219–223.
- Florou A.B., Prodromidis M.I., Karayannis M.I., Tzouwara-Karayanni S.M. *Anal Chim Acta*. 2000, **409**, 113–121.
- Özcan L., Şahin M., Şahin Y. *Sensors*. 2008, **8**, 5792–5805.
- Zhang J., Deng P.H., Feng Y.L., Kuang Y.F., et al. *Microchim Acta*. 2004, **147**, 279–282.
- Xia C., Ning W. *Analyst*. 2011, **136**, 288–292.

- Keeley G.P., O'Neill A., McEvoy N., Peltekis N., Coleman J.N. *J Mater Chem*. 2010, **20**, 7864–7869.
- Sun D., Zhang Y., Wang F.R., Wu K.B., et al. *Sens Actuat B Chem*. 2009, **141**, 641–645.
- Zhao Y.Q., Bai J.Y., Wang L., E X.H., Huang P.F., Wang H.J., Zhang L.Y. *Int J Electrochem Sci*. 2006, **1**, 363–371.
- Pei L.Z., Xie Y.K., Cai Z.Y., Yang Y., Pei Y.Q., Fan C.G., Fu D.G. *J Electrochem Soc*. 2012, **159**, K55–K60.
- Pei L.Z., Lin N., Wei T., Liu H.D., Yu H.Y. *J Mater Chem A*. 2015, **3**(6), 2690–2700.
- Li Y., Zhan S.H. *J Disp Sci Technol*. 2008, **29**, 1421–1425.
- Hager G., Brolo A.G. *J Electroanal Chem*. 2009, **625**, 109–116.
- Davis J., Moorcroft M., Wilkins S.J., Compton R.G., et al. *Analyst*. 2000, **125**, 737–742.

Received 21.04.15

Accepted 11.06.15

Реферат

Был изготовлен стекловидный углеродный электрод (СУЭ), модифицированный наноидами из диоксида титана легированного медью и использован для электрохимического определения аскорбиновой кислоты (АК) в растворе КСl. Две пары пиков тока на квазиобратимой электрохимической циклической вольтамперограмме пиков (ЦВП) расположены в +0,16 В, -0,03 В (ЦВП 1 и ЦВП 2) и +0,01 В, -0,44 В (ЦВП 1' и ЦВП 2'), соответственно. Связь между пиковым током и концентрацией АК линейна в диапазоне концентраций от 0,0005 до 2 мМ. Существует также линейная зависимость между пиком тока и скорости сканирования. Предел обнаружения составляет 0,37 мкМ и 0,25 мкМ для ЦВП 1 и ЦВП 2, соответственно, при соотношении сигнал-шум 3. СУЭ, модифицированный наноидами из диоксида титана легированного медью, показывает хорошую стабильность и имеет многообещающие характеристики для применения при определении содержания АК.

Ключевые слова: аскорбиновая кислота, иглы диоксида титана легированного медью, электрохимическое определение, стекловидный углеродный электрод.

Nitrogen Concentration and Temperature Dependence of Ag/SiN/p⁺-Si Resistive Switching Structure

Da Chen,* Shi-Hua Huang

Materials Physics Department, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, CHINA

*e-mail: huangshihua@zjnu.cn

In this study, resistive switching behaviors of Ag/SiN/p⁺-Si device were investigated by adjusting nitrogen concentration and layer thickness. The device with a nitrogen concentration of 50% and a thickness of 10 nm has a typical bipolar resistive switching behavior with a low forming voltage (~ 4 V), a high on/off ratio (~ 10²), an excellent endurance (>10²) and a long retention time (>10⁵ s). According to *I-V* characteristics analyses, electric transports in both a high resistance state and a low resistance state are dominated by hot electron emission which is caused by the electron trapping and detrapping through immovable nitrogen-related traps. The temperature dependence of a resistive switching behavior not only illustrates the existence and importance of the traps, but also discovers a new phenomenon of the transition about the polar of a resistive switching method. Surely, more efforts need to be made for deeper understanding of the carrier transport in SiN thin films.

Keywords: silicon nitride, resistive random access memory, temperature dependence of resistive switching behavior.

УДК 621.311.

INTRODUCTION

Recently, resistive random access memories (RRAMs) based on various kinds of materials have attracted great interest for their potential applications in the next generation nonvolatile memories [1–7]. As early as 1982, the resistive switching (RS) behavior in silicon-based thin films was studied [8]. In recent years, many investigations about silicon-based RS memory have focused on the intrinsic amorphous Si and various doped Si-based thin films due to their compatibility with the standard complementary metal-oxide-semiconductor (CMOS) technology [9–13]. To be exact, Chang and colleagues investigated the resistive switching characteristics and mechanism in active SiO_x-based resistive switching memory [9]. Then, Kim and colleagues discovered and reported different sides of SiN-based RS memory. An obvious RS phenomenon in Ag/Si₃N₄/Al memory was observed in 2010 [10], and a fully transparent SiN-based memory cell was fabricated using ITO/SiN/ITO capacitor in 2012 [11].

In 2008, Jo and colleagues designed a nanoscale RS memory structure based on planar silicon, which shows the excellent potential of application for RRAM with high yield, fast programming speed, high on/off ratio, excellent endurance, long retention time, and multibit capability [14]. Hong and colleagues studied the effect of the work function difference between top and bottom electrodes on the resistive switching properties of SiN films [15].

Nitride-based RS memory is characterized by a low-voltage operation, a high thermal conductivity, good insulating properties, and a wide optical bandgap [16]. Moreover, there are a lot of nitride-

related traps in silicon nitride, which may be more suitable for application in RRAMs among various Si-based RS materials [16]. In our previous work [1], the growth condition of a dielectric layer was studied by changing the sputtering atmosphere, growth temperature, sputtering power, sputtering time, etc. Therefore, we employed a similar method to study the effect of nitrogen concentration and layer thickness in SiN thin films. Then, we chose the device with the best RS properties among Ag/SiN/p⁺-Si devices to investigate the conduction mechanism in a low resistance state (LRS) and a high resistance state (HRS). Finally, the temperature dependence of RS characteristics was investigated for a better understanding of a switching mechanism.

EXPERIMENTAL DETAILS

A single crystal silicon wafer with a thickness of ~ 300 μm and a resistivity of ~ 0.0015 Ω·cm was used as the substrate and the bottom electrode. The schematic diagram of the Ag/SiN/p⁺-Si device is shown in Figure 1. After being cleaned by the standard RCA cleaning technology [17], a SiN thin film was deposited by a radio frequency (RF) reactive magnetron sputtering method. The base pressure of the vacuum chamber was better than 3.0×10⁻³ Pa. The deposition was implemented in the argon and nitrogen pressure of 1.0 Pa with the sputtering power of 100 W and the growth temperature of 500°C. During the sputtering, the total flow of the gases was 30 sc/cm, and argon and nitrogen worked as working gas and doped gas, respectively.

The deposition rate was about 2.0 nm per minute. Finally, Ag, the top electrode, was defined by depositing an Ag film (~ 500 nm) using a thermal evapo-

rator system through a shadow mask with a diameter of 1.0 mm to complete the full device structure. More information about the device is given in Table 1. The electrical measurement of the Ag/SiN/p⁺-Si devices was performed using a digital sources tester (Keithley 2601), with the temperature range from 77 K to 300 K. During the electrical test, the bias voltage was applied on the top electrode while the bottom electrode was always grounded.

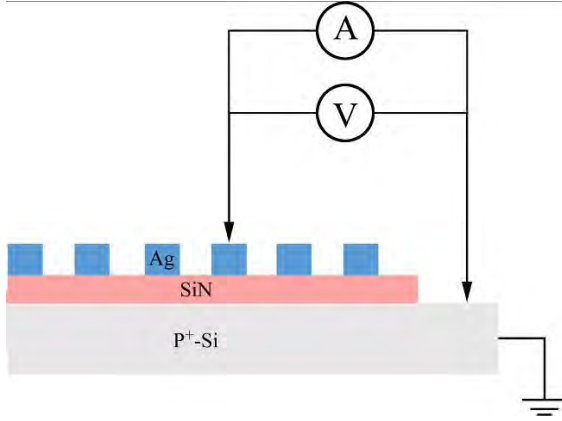


Fig. 1. Schematic diagram of Ag/SiN/p⁺-Si device.

Table 1. Other deposition conditions for Ag/SiN/p⁺-Si devices

| Sample number | Nitrogen Content (N ₂ /Ar+N ₂) | Layer Thickness (nm) |
|---------------|---|----------------------|
| Sample 1 | 60% | 20 |
| Sample 2 | 50% | 20 |
| Sample 3 | 40% | 20 |
| Sample 4 | 30% | 20 |
| Sample 5 | 50% | 10 |
| Sample 6 | 50% | 30 |

RESULTS AND DISCUSSIONS

Nitrogen concentration

Figure 2 shows the forming process (the insulating HRS changes into a stable reversible switching state) of devices with SiN thin films deposited at different nitrogen concentration. The forming voltage obviously increases with a higher nitrogen concentration. When the nitrogen concentration is up to 30% (N₂/(N₂+Ar)), the forming voltage is higher than 8 V. It is well known that a high forming voltage is harmful to devices because a complex external circuit is needed to be designed so as to protect devices. The inset in Fig. 2 shows the statistical distributions of the forming voltage for four devices. In order to illustrate the relative fluctuation of the forming voltage, we define a function (σ/μ), where σ is the standard deviation, μ the mean value. The values of σ/μ are 18.6%, 15.3%, 17.5%, 27.6% for Samples 1, 2, 3, and 4, respectively. Obviously, Sample 2 has the lowest values of the forming voltage and of σ/μ .

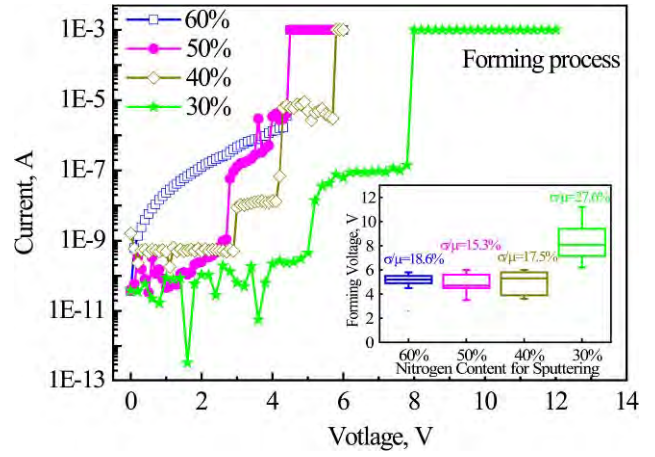


Fig. 2. Forming process of Ag/SiN/p⁺-Si devices deposited at different ratios of N₂/Ar: 12/18, 15/15, 18/12, and 21/9 for Samples 1, 2, 3 and 4, respectively. The inset shows the statistical distributions of the forming voltage for four devices.

During the electrical measurements, different devices with different nitrogen concentrations show different yields (a possibility for devices to have stable bipolar RS behaviors), and the result is shown in the inset in Figure 3. It is worth mentioning here that Sample 2 with a nitrogen concentration of 50% has the highest yield. In addition, we compare the RS behaviors of Samples 1, 2, 3 and 4 in the form of *I*-*V* curves. All the four devices show typical bipolar RS behaviors. The value of V_{SET} (the threshold voltage which transforms the device state from a HRS to a LRS) increases from 2.05 V to 4.58 V, with the nitrogen concentration decreasing from 60% to 30%. Also, the resistance in a LRS similarly increases from 883.6 Ω to 3497.6 Ω . During the endurance tests (not shown here), we found that Sample 2 with a nitrogen concentration of 50% can endure more than 100 stable DC voltage sweepings. Therefore, it is enough for us to assume that Sample 2 with a nitrogen concentration of 50% is worth being a subject for a deeper research among those four devices.

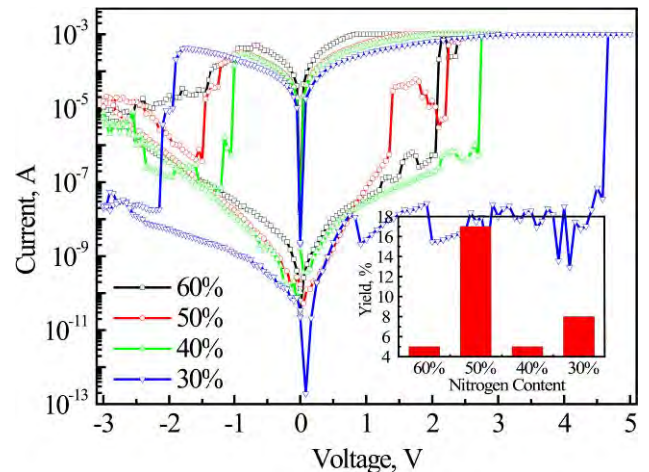


Fig. 3. Typical bipolar RS behaviors of Ag/SiN/p⁺-Si devices with different nitrogen concentrations. The inset shows the yield of four devices.

Thickness of silicon nitride thin films

The thickness of SiN thin films plays an important role in RS behaviors [16]. Figure 4a shows a bipolar switching response for the three devices with different thicknesses of SiN thin films. With the thickness increasing from 10 nm to 30 nm, the V_{SET} increases from 1.85 V to 3.5 V and the V_{RESET} decreases from -0.63 V to -1.7 V. This is similar to the phenomenon of the Ag/Si₃N₄/Al memory cells [16]. Kim and colleagues consider this phenomenon to be attributed to the increasing number of vacant traps for a thicker Si₃N₄ film. Endurance tests of three devices are shown in Figure 4b. The stability of resistance in a HRS and a LRS for Sample 5 is much better than that of Sample 2 or Sample 6. For Sample 2 and 6, the resistance in a HRS of both devices has a greater change after 60 switching cycles. The on/off ratio for the three devices is nearly 10^2 , 10^3 and 10^1 , respectively, and the retention time of Sample 2 is larger than 10^5 s. Afterwards, Fig. 4c is used to illustrate the statistical distributions of the resistance in a HRS and a LRS. From Fig. 4 it is clear that Sample 2 has the smallest fluctuation of resistance in a HRS and a LRS, when comparing the values of σ/μ among the three devices.

Among the investigated devices, Sample 2 shows the best RS behaviors. Consequently, Sample 2 was chosen to analyze the conduction mechanism, and the fitting analyses of I - V curves are shown in Figure 5. The slope of the fitting line in a LRS is about 0.899 as shown in Figure 5a. On the other hand, the experimental data of a HRS can be well fitted with the Schottky emission and the Poole-Frenkel emission as in Figure 5b. The slope is ~ 7.62 and ~ 4.93 for the two models when the bias voltage sweeps from 0 V to V_{SET} . Based on the Schottky emission and the Poole-Frenkel emission, a hopping process about the electron trapped in nitride-related traps is dominated due to the existence of a large number of nitride-related traps in SiN thin film [16]. When an electrical field is applied on the devices, a large number of electrons are injected from the bottom electrode into the SiN thin film. Then, electrons with enough energy jump over barriers, but some electrons get trapped by defects in the film. The difference of the Ag/SiN/p⁺-Si device compared to the SiO_x-based memory device is in the conductive behavior in a LRS [9]. The conduction mechanism of the SiO_x-based memory device in a LRS invariably obeys the Ohmic law due to the continuous hopping between oxygen vacancies. Therefore, the Poole-Frenkel conduction mechanism is ascribed to the distribution of immovable nitride-related traps no matter with or without the help of an electric field.

Temperature dependence of SiN-based RS device

In order to understand the RS mechanism of the Ag/SiN/p⁺-Si device, the temperature dependence of the RS behavior was investigated. During the cooling process, the Ag/SiN/p⁺-Si device (Sample 5) had a traditional bipolar RS behavior at temperature above 205 K. But it switched from a bipolar mode into a unipolar mode at 205 K, as shown in Figure 6a. For a negative bias voltage sweeping (0 V to -2 V), the initial resistance state is a HRS, and the device switches to a LRS when the voltage is higher than -1.13 V. When the voltage sweeps back, the device has the reset process at -1 V, which is different from that at room temperature. The device needs more than two bias voltage sweepings to switch the resistance state successfully, and it still has a unipolar RS behavior in the negative bias if the measurement temperature is lower. The same phenomenon can also be observed in the low temperature electrical measurement of Samples 2 and 6, as shown in Figs. 6b and c, respectively. The transformation temperature is 210 K and 215 K for the two devices, respectively. So far, this phenomenon has not been reported, but we guess it is caused by an interior electric field in the SiN thin film.

Guan and colleagues inferred that the resistive switching behavior of the ZrO₂/Au/ZrO₂ structure is ascribed to the electron trapping and detrapping in nc-Au dispersed in ZrO₂, with an interior electric field built in the ZrO₂ layer [18]. However, the details and mechanism of the interior electric field have not been clear enough. Figure 7 shows the schematic diagram of the electrons transport behaviors for the Ag/SiN/p⁺-Si memory device. When the negative bias voltage is applied on the Ag-TE in a low range, electrons are injected and trapped by the immovable nitrogen-related traps. Owing to high barriers in the interface between the SiN thin film and p⁺-Si, few electrons could jump over the barriers to be collected by the bottom electrode, and the device stays in a HRS. When the nitrogen-related traps near the interface collect enough electrons and this part comes into a negative state, an interior electric field begins to be created. Then, the device does not turn into a LRS until the applied voltage counteracts the interior electric field, and the hopping conduction is dominated in the SiN thin film. In addition, a set process will happen if the applied voltage can not help the electrons pass through the interior electric field. This theory can explain this phenomenon well enough for Samples 5 and 2. But further studies need to be done to work out the problem of Sample 6.

Figure 8 shows the temperature dependence of resistance in a LRS and a HRS for the Ag/SiN/p⁺-Si devices. It is clear that the resistance in a LRS

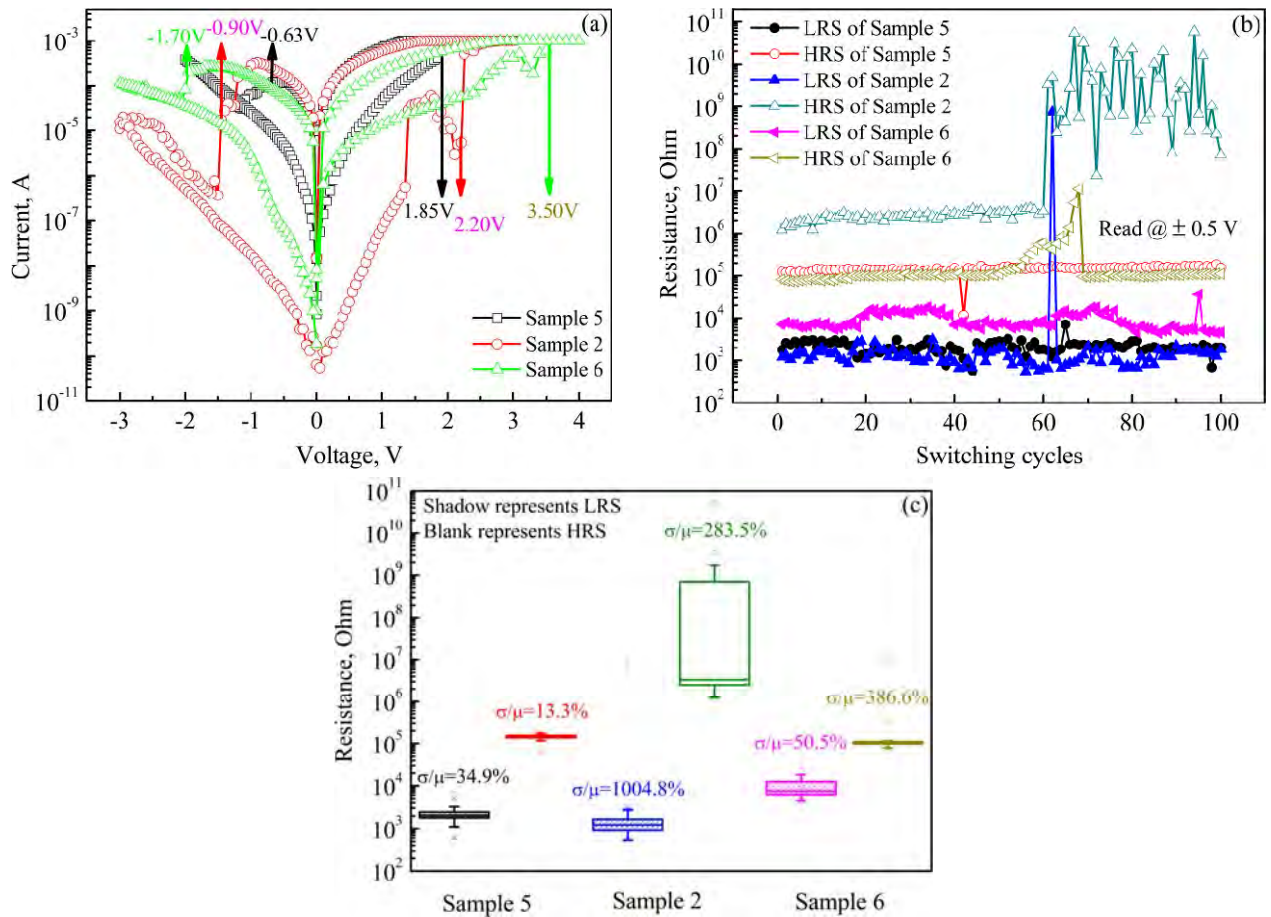


Fig. 4. (a) I - V curves of Ag/SiN/p⁺-Si devices measured at room temperature. Thicknesses of SiN thin films of Sample 5, 2 and 6 deposited at the same atmosphere were 10 nm, 20 nm and 30 nm, respectively; (b) endurance characteristics of three devices; (c) statistical distributions of resistance in HRS and LRS for three devices.

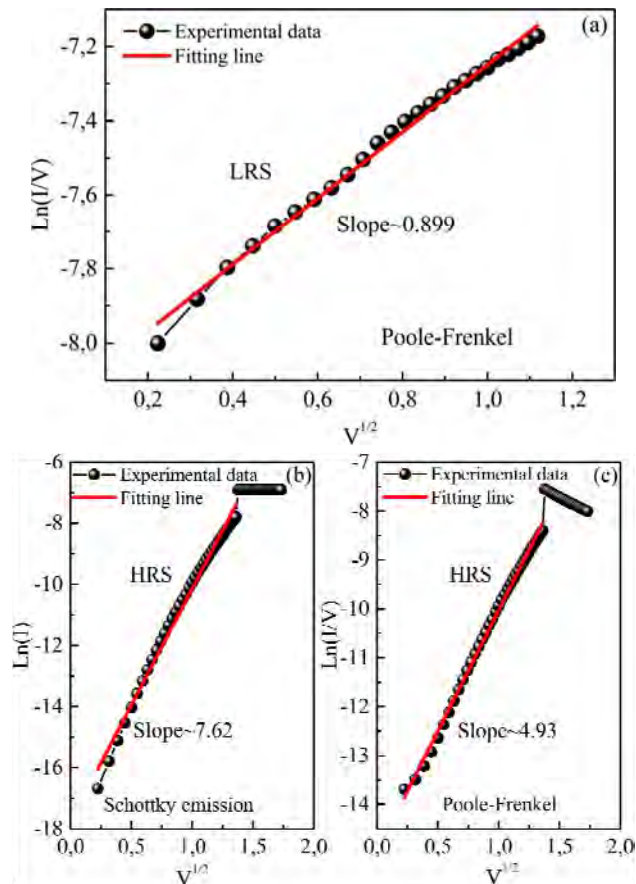


Fig. 5. (a) I - V curve for LRS of Sample 2 fitted by Poole-Frenkel at room temperature; I - V curve for HRS of Sample 2 fitted by (b) Schottky emission and (c) by Poole-Frenkel.

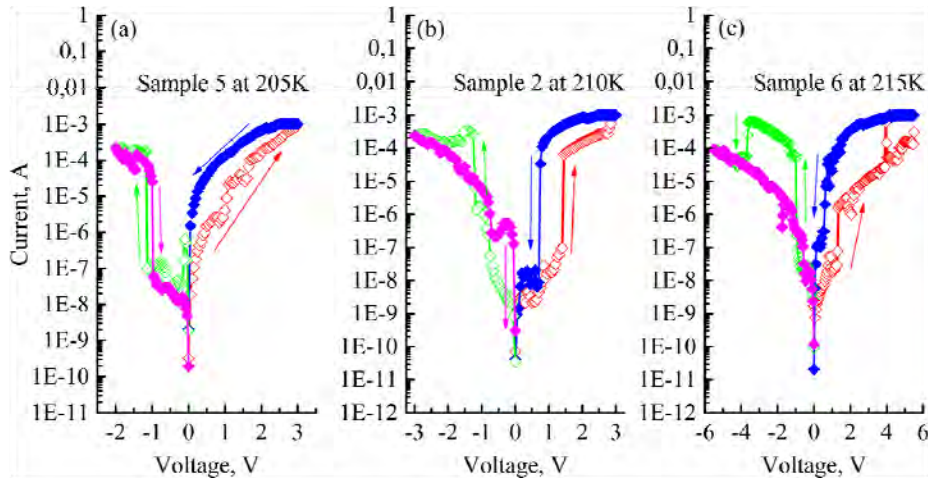


Fig. 6. I - V curves of Ag/SiN/ p^+ -Si devices in low temperature electrical measurement at 205 K, 210 K, and 215 K for Sample 5, 2, and 6, respectively.

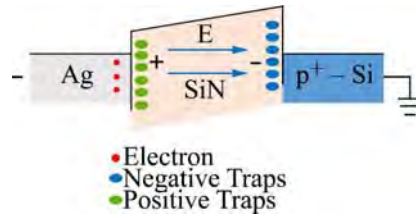


Fig. 7. Schematic diagram of electric transport behavior for Ag/SiN/ p^+ -Si device.

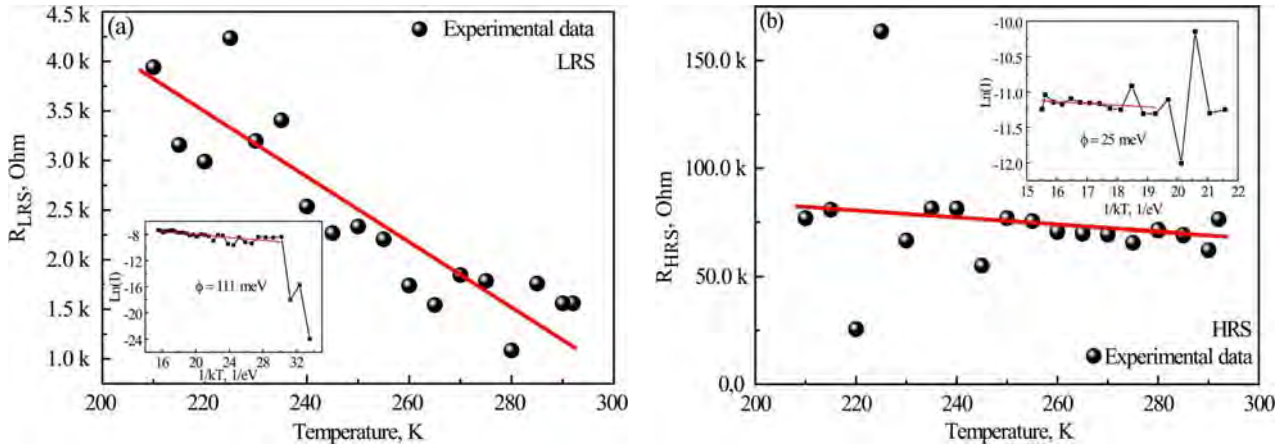


Fig. 8. Temperature dependence of resistance in (a) LRS and (b) HRS for Sample 5. Insets in Fig. 8 (a) and (b) are Arrhenius plots for the current-temperature curves measured in LRS and HRS, respectively.

decreases with the temperature raising and the relationship in a HRS between the resistance and temperature obeys the same law. This fitting line of the resistance decreasing with temperature strongly supports the idea that a semi-conduction is the dominant mechanism driven by nitrogen-related traps in the RS layer [19–20]. The temperature dependence of the current in a semiconductor is given by

$$I = I_0 \exp\left(\frac{-\phi_t}{kT}\right), \quad (1)$$

where k is Boltzmann constant, ϕ_t the thermal activation energy and T the absolute temperature. ϕ_t can be extracted to be 111 meV and 25 meV from the slopes of the Arrhenius plots for a LRS and a HRS, as shown in the inset in Figs. 8a and b, respectively. From the analyses of the temperature dependence of

the resistance in a HRS and a LRS, the hopping conduction based on the electron trapping and detrapping by nitrogen-related traps is dominated in a HRS and a LRS, and the barrier heights are 25 meV and 111 meV, respectively.

CONCLUSIONS

To sum up, we report the studies of the optimal nitrogen concentration and layer thickness of the Ag/SiN/ p^+ -Si devices fabricated by the RF reactive magnetic sputtering method. Based on the properties of typical RS behaviors, the device with a nitrogen concentration of 50% and a thickness of 10 nm shows an excellent potential of application in the RS memory device which has a low forming voltage (~ 4 V), a high on/off ratio ($\sim 10^2$), an excellent endurance ($>10^2$), and a long retention time ($>10^5$ s).

For the conduction mechanism, the Schottky and the Poole-Frenkel emissions are the main behaviors for the electronic transport in a HRS. Also, Poole-Frenkel is still dominating in a LRS. Consequently, the switching mechanism of the Ag/SiN/p⁺-Si device is attributed to the electron hopping based on the immovable nitrogen-related traps in the SiN thin film. Besides, the discovery of the transition from a bipolar mode to a unipolar mode at a low temperature is beneficial for deeper understanding of the physical mechanism of the carriers transport in the SiN thin films; however, more efforts need to be done to clear the blurry pictures.

ACKNOWLEDGEMENTS

This work was supported the Open Project Program of Surface Physics Laboratory (National Key Laboratory) of Fudan University (No. KF2015_02), the Open Project Program of National Laboratory for Infrared Physics, Chinese Academy of Sciences (No. M201503), Zhejiang Provincial Science and Technology Key Innovation Team (No. 2011R50012) and Zhejiang Provincial Key Laboratory (No. 2013E10022).

REFERENCES

- Dong J., Huang S.H. *IEEE T. Nanotechnology*. 2014, **13**(3), 594–599.
- Chen D., Huang S.H. *J Micro Nanolithogr MEMS MOEMS*. 2015, **14**(2), 024501–024501.
- Liu H., Si M.W., Deng Y.X., Neal A.T., et al. *ACS Nano*. 2014, **8**(1), 1031–1038.
- Shang J., Liu G., Yang H.L., Zhu X.J., et al. *Adv Funct Mater*. 2014, **24**(15), 2171–2179.
- Hsu C.W., Chou L.J. *Nano Lett*. 2012, **12**(8), 4247–4253.
- Chen J.Y., Hsin C.L., Huang C.W., Chiu C.H., et al. *Nano Lett*. 2013, **13**(8), 3671–3677.
- Lu H., Kim D.J., Bark C.-W., Ryu S., et al. *Nano Lett*. 2012, **12**(12), 6289–6292.
- Den B.W. *Appl. Phys. Lett*. 1982, **40**(9), 812–813.
- Chang Y.F., Chen P.Y., Fowler B., Chen Y.T., et al. *J Appl Phys*. 2012, **112**(12), 123702–123709.
- Kim H.D., An H.M., Kim K.C., Seo Y., et al. *Semicond Sci Technol*. 2010, **25**(6), 065002–065007.
- Kim H.D., An H.M., Hong S.M., Kim T.G. *Phys Status Solidi A*. 2013, **210**(9), 1822–1827.
- Waser R., Aono M. *Nat Mater*. 2007, **6**(11), 833–840.
- Xia Q., Robinett W., Cumbie M.W., Banerjee N., et al. *Nano Lett*. 2009, **9**(10), 3640–3645.
- Jo S.H., Lu W. *Nano Lett*. 2008, **8**(2), 392–397.
- Hong S.M., Kim H.D., An H.M., Kim T.G. *IEEE Electron Devices Lett*. 2013, **34**(9), 1181–1183.
- Zhu W., Zhang X., Fu X., Zhou Y., et al. *Phys Status Solidi A*. 2012. **209**(10), 1996–2001.
- https://en.wikipedia.org/wiki/RCA_clean.
- Guan W., Long S., Jia R., Liu M. *Appl Phys Lett*. 2007, **91**(6), 062111–062113.
- Zhang Y., Deng N., Wu H., Yu Z., et al. *Appl Phys Lett*. 2014, **105**(6), 063508–063511.
- Ren S., Ma Z.Y., Jiang X.F., Wang Y.F., et al. *Acta Phys. Sin*. 2014, **63**(16), 167201–167208.

Received 27.05.15

Accepted 07.09.15

Реферат

Поведение резистивного переключающего устройства на основе Ag/SiN/p⁺-Si исследовали в условиях регулирования концентрации азота и толщины слоя. Устройство с концентрацией азота 50% и толщиной 10 нм имеет типичное биполярное поведение резистивного переключения с формированием низкого напряжения (~ 4 В), высокого отношения вкл/выкл (~ 10²), отличная выносливость (> 10²) и длительное время удерживания (> 10⁵ с). В соответствии с анализами ВАХ, перенос электричества, как в состоянии высокого сопротивления, так и в состоянии низкого сопротивления обеспечивается при преобладании горячей эмиссии электронов, вследствие электронов захвата и их высвобождения на неподвижных, связанных с азотом ловушек. Температурная зависимость поведения при резистивном переключении не только иллюстрирует существование и важность ловушек, но и обнаруживает новое явление перехода при использовании резистивного метода коммутации. Конечно, необходимы дополнительные усилия для более глубокого понимания переноса носителей заряда в тонких пленках SiN.

Ключевые слова: нитрид кремния, резистивная память с произвольным доступом, температурная зависимость резистивного поведения переключаемых.

Новые доказательства существования явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния. Часть 1

О. Б. Гирин

*Украинский государственный химико-технологический университет,
пр. Гагарина, 8, г. Днепрпетровск, 49005, Украина, e-mail: girin@ua.fm*

Кратко рассмотрено современное состояние проблемы роста кристаллов при электролизе. Сформулирована новая концепция фазообразования электроосаждаемых металлов. Представлены экспериментальные факты, установленные автором ранее, которые доказывают существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния. Генеральная идея данной работы заключалась в том, что принципиальная разница между твердым и жидким металлом состоит в разной его способности изменять свою форму и структуру под действием внешней силы сравнительно небольшой величины. С целью дальнейшей проверки существования обсуждаемого явления выполнен комплекс экспериментов по выявлению предсказанных особенностей структуры металлов, подвергнутых в процессе электроосаждения внешнему силовому воздействию незначительной величины. В первой части работы представлены результаты структурных исследований металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации. Установлено формирование анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшение шероховатости и сглаживание морфологии их поверхности под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации. Полученные экспериментальные результаты доказывают существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

Ключевые слова: фазообразование, электроосаждаемый металл, жидкое состояние, внешняя сила, морфология поверхности, шероховатость.

УДК 669.268

ВВЕДЕНИЕ

Считается, что «...основным в проблеме роста кристаллов при электролизе является вопрос о путях, которыми ион, подвергающийся разряду, попадает в кристаллическую решетку» [1]. Действительно, выяснение этого вопроса имеет принципиальное значение не только для выявления общей картины структурообразования электроосаждаемых металлов, но и для научного обоснования эффективных путей получения электрохимических покрытий с улучшенными свойствами.

Повышение свойств электрохимических покрытий путем управления их структурой возможно как формированием определенного типа структуры в осаждаемых слоях (например, нанокристаллической, аморфной либо ориентированной структуры), так и созданием новых типов композиционных покрытий (например, текстурно-нанокристаллических) [2]. Такие композиционные покрытия, состоящие из комбинаций различных типов структуры, отличаются высоким уровнем свойств, что позволяет уменьшить общую толщину покрытий, снизив себестоимость их получения.

Разработка технологий получения электрохимических покрытий с улучшенными свойствами

базируется, прежде всего, на представлениях о формировании фаз и структуры электроосаждаемых металлов. Поэтому выдвижение новых и развитие существующих концепций фазообразования электроосаждаемых металлов являются актуальной задачей химического материаловедения.

СОСТОЯНИЕ ПРОБЛЕМЫ

Согласно существующим представлениям, фазообразование электроосаждаемого металла происходит путем «встраивания» в его кристаллическую решетку ионов из водного раствора или атомов, образующихся на его поверхности. Различие в существующих концепциях состоит только в том, в каком месте на поверхности растущего осадка происходит разряд иона. Так, согласно концепции [3–6], преимущественный разряд иона происходит непосредственно в «месте роста», то есть в месте «встраивания» иона в кристаллическую решетку осадка. По другой концепции [7–10], преимущественный разряд иона происходит в произвольном месте на поверхности катода (осадка) с последующей поверхностной диффузией атома к «месту роста».

Вместе с тем ни одна из этих концепций, выдвинутых еще полвека тому назад, до сих пор

не получила удовлетворительного экспериментального доказательства. В самом деле, совершенно отсутствуют ответы на вопросы, каким же образом ион металла, находящийся в жидкой фазе с аморфной структурой одного вещества (водного раствора), непосредственно «встраивается» в твердую фазу с кристаллической структурой другого вещества (электроосаждаемого металла) и какие при этом происходят фазовые и структурные изменения осадка.

Неясно также, в каком агрегатном состоянии находится электроосаждаемый металл, атомы которого диффундируют при комнатной температуре на значительные расстояния к «местам роста», и каковы должны быть значения энергии активации и коэффициента такой низкотемпературной диффузии. Несмотря на гипотетичность рассматриваемых концепций, они вошли, как неоспоримый научный факт, в классические учебники по электрохимии [11–14] и в современные монографии по фазообразованию электроосаждаемых металлов [15–19]. Специальные разделы по данной тематике в многочисленных учебных пособиях и практических руководствах также опираются на эти же экспериментально недоказанные концепции.

Следует отметить, что к настоящему времени накопилось много научных фактов (например, образование промежуточных модификаций в электроосаждаемых полиморфных металлах; формирование промежуточных фаз в металлических электроосаждаемых сплавах; наличие в электроосажденных металлах аномально высокой концентрации вакансий), которые трудно объяснить на базе существующих представлений о фазообразовании электроосаждаемых металлов.

Кроме того, получены экспериментальные данные (например, увеличение плотности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации; волнообразное течение поверхностных слоев электроосаждаемых металлов под влиянием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации; образование эвтектик в сплавах двух совместно электроосаждаемых металлов), которые противоречат современным воззрениям на формирование фаз и структуры металлов при электроосаждении.

В связи с этим имеющиеся представления о фазообразовании электроосаждаемых металлов требуют уточнения и развития на альтернативной платформе с выдвиганием и реализацией новых идей и подходов.

НОВАЯ КОНЦЕПЦИЯ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ ЭЛЕКТРООСАЖДАЕМЫХ МЕТАЛЛОВ

На основе обобщения результатов экспериментальных и теоретических исследований сравнительно недавно установлено неизвестное ранее явление фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния [20–37]. Суть этого явления состоит в том, что при электрохимическом осаждении металла в водной среде на твердый катод происходят образование сильно переохлажденной металлической жидкости в виде множества жидких кластеров атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах вблизи катода или растущего осадка, и сверхбыстрое ее затвердевание при температуре осаждения в виде кристаллической, аморфной или квазикристаллической фазы [20–25].

Установленное явление обусловлено очень быстрым (взрывным) характером выделения металла вследствие цепной реакции электрохимического образования атомов и переходом кластеров атомов из жидкого состояния в более стабильное твердое [23, 25].

Существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния доказывается следующими экспериментальными фактами:

- (1) формированием в процессе электрохимического осаждения металлов дифракционной картины аморфного состояния и изменением ее на дифракционную картину кристаллического состояния без подведения теплоты [20–23];

- (2) увеличением плотности металлов, электроосаждаемых при незначительном внешнем силовом воздействии перпендикулярно фронту кристаллизации, сопровождающимся уменьшением их пористости и снижением интенсивности дифракционных рентгеновских максимумов [26, 27];

- (3) волнообразным течением поверхностных слоев электроосаждаемых металлов под влиянием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации, включая выгибание волн механическими препятствиями и возникновение пены на гребнях волн [26, 27];

- (4) изменением формы осадков электроосаждаемых металлов при незначительном внешнем силовом воздействии параллельно фронту кристаллизации, включая утолщение, деформацию и удлинение осадков в направлении действия силы [27, 28];

- (5) преимущественным развитием осадков электроосаждаемых металлов за краем катода в направлении внешней силы незначительной величины, действующей параллельно фронту кристаллизации [28];

– (6) подавлением процесса текстуробразования электроосаждаемых металлов вплоть до полного разупорядочения кристаллических решеток зерен под действием незначительной внешней силы в направлении, противоположном оси текстуры, и усилением этого процесса под действием такой же силы, направленной вдоль оси текстуры [29];

– (7) формированием в электроосаждаемых металлах аморфной структуры затвердевшей металлической жидкости при предотвращении процесса кристаллизации [30, 31];

– (8) образованием в электроосаждаемых металлах высокодефектной кристаллической структуры, отвечающей металлам, закаленным из жидкого состояния [31, 32];

– (9) формированием в электроосаждаемых полиморфных металлах промежуточных модификаций, характерных для полиморфных металлов, закаленных из жидкого состояния [32–34];

– (10) образованием интерметаллидов в электроосаждаемых сплавах двух металлов разной валентности [35];

– (11) формированием карбидов и гидридов в электроосаждаемых переходных металлах, легированных углеродом и водородом соответственно [35];

– (12) образованием эвтектик в сплавах двух совместно электроосаждаемых металлов [35];

– (13) протеканием взаимной диффузии атомов электроосаждаемого металла и металлического катода при комнатной температуре [36];

– (14) возникновением химических соединений на границе раздела между твердым металлическим катодом и электроосаждаемым металлом [33, 36];

– (15) возникновением в слоях электроосаждаемых металлов, прилегающих к катоду, сферолитов и пентагональных квазикристаллов, характерных для металлов, полученных при сверхбыстром затвердевании сильно переохлажденной жидкой металлической фазы [36];

– (16) образованием в электроосаждаемых металлах структурного состояния, имеющего все особенности, характерные для металлов, затвердевших из сильно переохлажденной металлической жидкости [31, 33, 36];

– (17) возникновением в электроосаждаемых металлах пористой структуры, имеющей все особенности, характерные для пористой структуры металлов, затвердевших из жидкого состояния в насыщенной среде водорода [37];

– (18) кристаллизацией электроосаждаемого полиморфного металла в виде промежуточной модификации, идентичной промежуточной модификации полиморфного металла, затвер-

девшего из жидкого состояния в насыщенной среде водорода [37];

– (19) усилением пористости металла с увеличением насыщения его водородом в процессе электроосаждения [37].

Обсуждаемое явление проявляется в закономерных изменениях субструктуры [24], морфологии поверхности [24, 31], структурного состояния [24, 32], кристаллографической текстуры [24, 33], дефектов кристаллического строения [31] и структурной неоднородности [33, 36] металлов с увеличением степени переохлаждения при их электроосаждении.

ЦЕЛЬ И ОСНОВНАЯ ИДЕЯ РАБОТЫ

Цель работы – дальнейшая экспериментальная проверка существования установленного явления на основании анализа предсказанных и выявленных особенностей структуры металлов, подвергнутых в процессе электроосаждения внешнему силовому воздействию параллельно, перпендикулярно и под углом к фронту кристаллизации.

Генеральная идея работы заключалась в том, что принципиальная разница между твердым и жидким состояниями металла состоит в разной его способности изменять свою форму и структуру под действием внешней силы сравнительно небольшой величины. Так, если для формоизменения твердого металла совершенно недостаточно влияния внешней силы небольшой величины, а необходимо значительное силовое воздействие (например,ковка, штамповка или прокатка), то изменение формы этого же металла в жидком состоянии требует сравнительно небольшого усилия. Кроме того, влияние незначительной силы на металл в твердом состоянии не вызывает таких существенных изменений в его структуре, какие присущи металлу, затвердевающему из жидкого состояния и испытывающему при этом такое же силовое воздействие.

Если фазообразование электроосаждаемого металла действительно происходит через стадию жидкого состояния, то при влиянии на затвердевающий электроосадок внешней силой небольшой величины (например, центробежной силой) следует ожидать проявления структурных особенностей, характерных для твердеющей металлической жидкости под силовым воздействием. В связи с этим особенности структуры электроосажденных металлов, являющиеся характерными для затвердевшей при силовом воздействии металлической жидкости, будут служить доказательствами достоверности обсуждаемого явления.

В первой части работы представлены структурные особенности металлов, подвергнутых в процессе электроосаждения внешнему силовому воздействию параллельно фронту кристаллизации. Во второй части будут освещены особенности структуры металлов, электроосажденных при влиянии внешней силы, направленной перпендикулярно фронту кристаллизации. А третья часть будет посвящена обсуждению структурных особенностей, возникших в электроосаждаемых металлах при внешнем силовом воздействии перпендикулярно или под углом к фронту кристаллизации.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ДОКАЗАТЕЛЬСТВА СУЩЕСТВОВАНИЯ ЯВЛЕНИЯ

Идея эксперимента

Известно, что главное различие твердого и жидкого состояний металла заключается в величине текучести [38]. Текучесть определяется скоростью деформации тела под воздействием статической сдвиговой силы. При этом величина текучести, выраженная в виде вязкости, отличается между твердым и жидким состояниями металла в 10^{20} раз [38].

Поэтому если фазообразование металла при электроосаждении проходит стадию жидкого состояния, то следует ожидать изменений как в конфигурации осадка, так и в шероховатости и морфологии его поверхности при незначительном внешнем силовом воздействии параллельно фронту кристаллизации. Действительно, вследствие текучести металлической жидкости, которая постоянно обновляется в микроучастках вблизи поверхности электроосаждаемого металла и одновременно испытывает внешнее силовое воздействие, должны проявиться следующие особенности осадка. Во-первых, конфигурация сформированного осадка должна иметь анизотропную форму, вытянутую в направлении силового воздействия. И, во-вторых, морфология поверхности такого осадка должна быть более сглаженной, а его поверхность иметь меньшую шероховатость по сравнению с осадком, электроосажденным в обычных условиях.

Формирование анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшение шероховатости и сглаживание морфологии их поверхности под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации, будут служить доказательством достоверности рассматриваемого явления.

Материалы и методы исследования

Незначительное внешнее силовое воздействие на электроосаждаемый металл параллельно

фронту кристаллизации обеспечивали с помощью центробежной установки, описанной в работе [39]. В установке предусмотрен подвод постоянного тока к вращающимся электрохимическим ячейкам центрифуги, а блок управления установкой оснащен датчиком числа оборотов ротора центрифуги. Установка обеспечивала действие центробежной силы, пропорциональной нормальному ускорению kg (где k – коэффициент перегрузки) в интервале значений от 1 до 1256 g (что соответствовало числу оборотов ротора центрифуги в минуту от 0 до 3000 об/мин) [39].

Для проверки вышеизложенной идеи были разработаны и изготовлены электрохимические ячейки с перегородкой между катодом и анодом, имеющей горизонтальную щель в верхней ее части (рис. 1). Наличие между катодом и анодом такой перегородки с щелью и использование электролита с низкой рассеивающей способностью обеспечивали формирование на катоде при электроосаждении небольшого по размеру осадка металла.

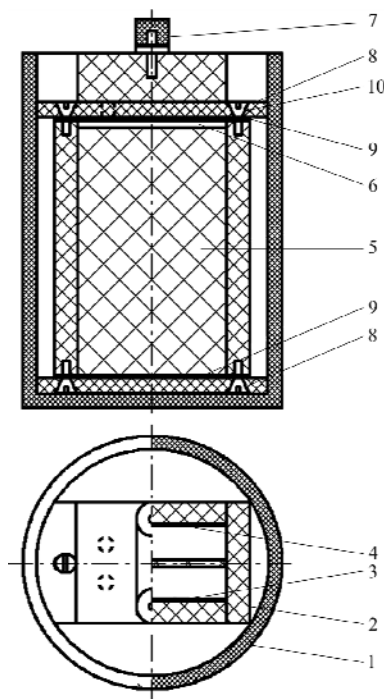


Рис. 1. Схема электрохимической ячейки с перегородкой между катодом и анодом, имеющей щель: 1 – стакан центрифуги; 2 – ячейка; 3 – катод; 4 – анод; 5 – перегородка; 6 – щель в перегородке; 7 – клеммы токоподвода; 8 – крышка ячейки; 9 – резиновые герметизирующие прокладки; 10 – винты крепления.

Конструктивные особенности электрохимических ячеек полностью исключили возможность движения электролита относительно катода в процессе электроосаждения металла. При работе центрифуги ячейка вращалась вместе с ротором, находясь в горизонтальном положении. Катод закрепляли на стенке ячейки параллельно ее оси,

поэтому при вращении ячейки катод располагался параллельно радиусу ротора. Так как центробежная сила при вращении всегда направлена по радиусу ротора от центра окружности, то при таком расположении катода обеспечивалось внешнее силовое воздействие на электроосаждаемый металл параллельно фронту кристаллизации.

В качестве модельного металла выбрали цинк, который электроосаждали в электролите следующего состава: $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ – 450 г/л и $Al_2(SO_4)_3 \cdot 18H_2O$ – 30 г/л. Выбор этого электролита обусловлен тем, что его рассеивающая способность составляет, по данным [40], всего 24%. Результаты испытаний этого электролита на ячейке Херринга-Блюма подтвердили его низкую рассеивающую способность (24%) при плотности тока $8,0 \text{ А/дм}^2$, температуре 20°C и кислотности электролита 4,0 рН. Поэтому осадки цинка толщиной 10 мкм получали при указанном режиме, что вполне отвечало условиям реализации вышеизложенной идеи. Размеры электродов и объем ячейки обеспечивали объемную плотность тока в ней не более 1 А/дм^2 , чтобы избежать нагрева электролита в процессе электроосаждения.

Конфигурацию осадков и морфологию их поверхности изучали с использованием растрового электронного микроскопа РЭМ-106И, работающего в режиме получения изображения во вторичных электронах. Предельное остаточное давление в колонне микроскопа (в области пушки) не превышало $6,7 \cdot 10^{-4} \text{ Па}$, ток пушки составлял 98 мА. Исследование шероховатости осадков выполняли с применением профилографа-профилометра 252 путем определения величины R_a и построения профилограмм (горизонтальное увеличение составляло $\times 50$, вертикальное – $\times 200$).

Результаты эксперимента и их обсуждение

В результате выполненных исследований установили, что цинковые осадки, полученные при обычных условиях, то есть при $k = 1$, в электролите с низкой рассеивающей способностью имеют конфигурацию эллипса. Например, на рис. 2а показан эллипсообразный осадок, слегка вытянутый в горизонтальном направлении пропорционально горизонтальной щели в перегородке между катодом и анодом. Такая конфигурация осадка была вполне прогнозируемой, и она обусловлена условиями эксперимента.

Характерной особенностью осадков цинка, электроосажденных в отсутствие внешнего силового воздействия, явилась неоднородность их морфологии поверхности. Так, центральная часть осадка состояла из глобулярных образова-

ний, имеющих разветвленную лепестково-дендритную морфологию (рис. 2б). В отличие от центральной периферийная часть осадка характеризовалась более дисперсной морфологией. Следует при этом отметить, что как центральная, так и периферийная части осадка имели одинаковое морфологическое строение.

Результаты определения шероховатости различных частей осадка показали, что центральная часть осадка имела большую шероховатость, чем периферийная. Так, если среднее значение величины R_a в центральной части осадка составляло 3,75 мкм, то на периферийной его части – 2,01 мкм, то есть примерно в два раза меньше. Профилограммы этих частей осадка также свидетельствовали о том, что шероховатость центральной части осадка (рис. 3а) значительно больше по сравнению с шероховатостью его периферийной части (рис. 3б).

Воздействие внешней силой небольшой величины параллельно фронту кристаллизации в процессе электроосаждения цинковых осадков приводило к значительному уменьшению их шероховатости. Причем шероховатость таких осадков была практически равномерной по всей их площади, профилограммы были более сглаженными (рис. 3в), а среднее значение величины R_a составляло всего 0,58 мкм.

Действительно, как видно из рис. 4а, конфигурация цинкового осадка, электроосажденного в условиях внешнего силового влияния параллельно фронту кристаллизации, имела анизотропную форму, вытянутую в направлении действия силы. Морфология поверхности такого осадка характеризовалась сглаженными формами, имеющими более пологие края (рис. 4б). Отличительным признаком осадков, электроосажденных при влиянии внешней силы, явилась однородность морфологии поверхности по всей их площади.

Обнаруженные эффекты в изменении конфигурации, шероховатости и морфологии поверхности осадков при внешнем силовом воздействии были также подтверждены при электроосаждении кадмия в серноокислом электролите с низкой рассеивающей способностью (28%).

Формирование анизотропной конфигурации осадка в направлении действия внешней силы, сглаживание его морфологии поверхности и уменьшение шероховатости при внешнем силовом воздействии в процессе электроосаждения можно объяснить на основании выдвинутой концепции прохождения электроосаждаемыми металлами стадии жидкого состояния [20–25]. Действительно, в связи с очень быстрым протеканием акта взрывного роста (примерно 10^{-7} с), в течение которого образуются в среднем 40–60 атомов [23, 25], последние не успевают сформир-

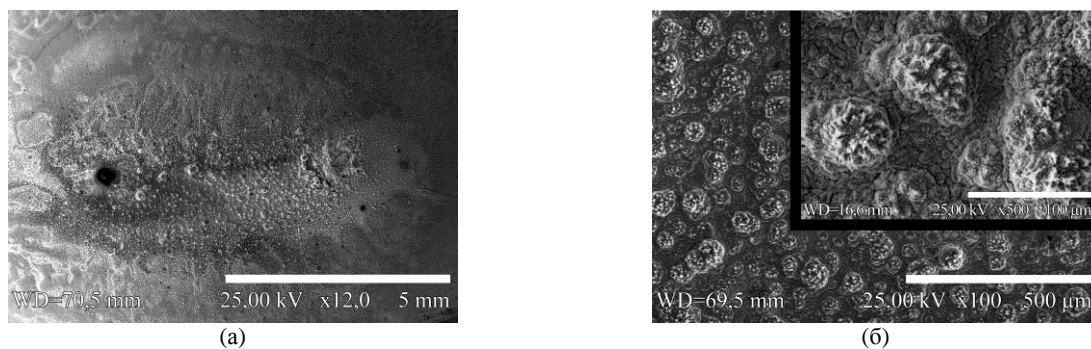


Рис. 2. Растровые электронно-микроскопические изображения осадка электроосажденного цинка, полученного при обычных условиях ($k = 1$): (а) – общий вид осадка; (б) – морфология поверхности его центральной части.

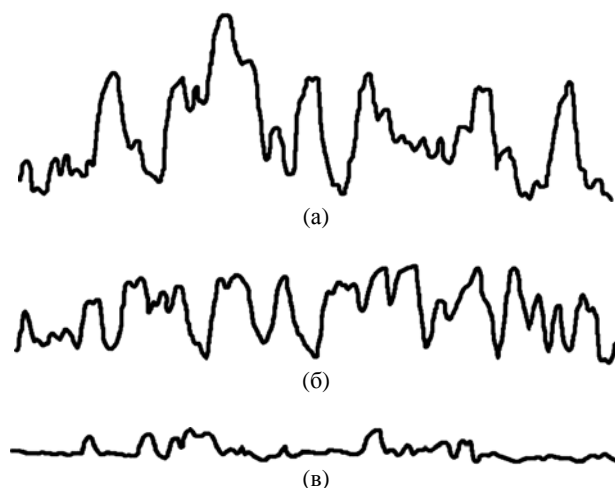


Рис. 3. Профилотграммы цинковых осадков: (а) – профилотграмма центральной части осадка, полученного в обычных условиях; (б) – профилотграмма периферийной части осадка, полученного в обычных условиях; (в) – профилотграмма осадка, полученного при внешнем силовом воздействии в процессе электроосаждения.

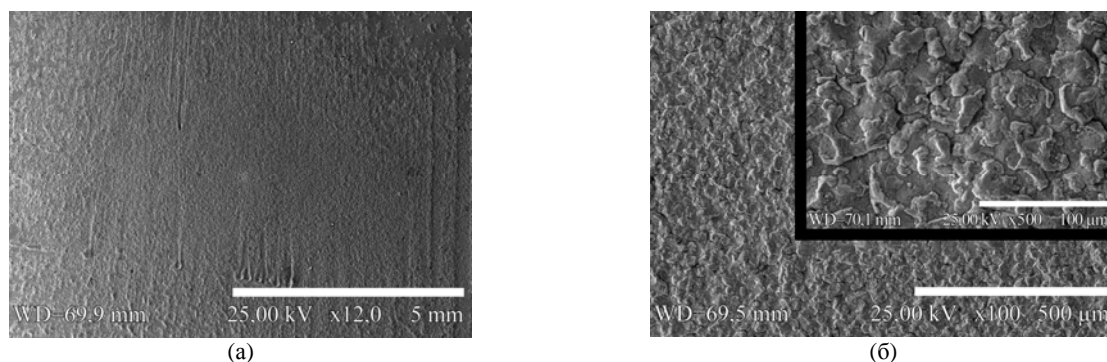


Рис. 4. Растровые электронно-микроскопические изображения осадка электроосажденного цинка, полученного при внешнем силовом влиянии параллельно фронту кристаллизации ($k = 1256$): (а) – общий вид осадка; (б) – морфология поверхности осадка; сила направлена сверху вниз.

ровать структуру с дальним порядком в их расположении. Множество жидких кластеров атомов, выделяющихся лавинообразно в различных местах вблизи поверхности катода или растущего осадка, представляют собой жидкую фазу электроосаждаемого металла, находящуюся в сильно переохлажденном состоянии [23, 25].

Поскольку при электроосаждении металла процесс образования таких кластеров атомов происходит непрерывно, то они, испытывая внешнее силовое воздействие, объединяются в более крупные образования, деформируются и перемещаются в направлении действия силы. Затвердевая с очень большой скоростью, эти

образования атомов формируют в результате перемещения и деформации анизотропную конфигурацию осадка электроосаждаемого металла с уменьшенной шероховатостью и сглаженной морфологией его поверхности.

Если принять, что фазообразование металла при электроосаждении происходит путем «встраивания» в его кристаллическую решетку ионов из водного раствора или атомов, образующихся на его поверхности [3–10], то есть без участия промежуточной жидкой фазы, то наблюдаемых эффектов не существовало бы. Это объясняется тем, что величина внешнего силового воздействия (в данном случае центробеж-

ной силы) явно недостаточна, чтобы пластически деформировать твердые поверхностные слои электроосаждаемого металла.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, формирование анизотропной конфигурации осадков электроосаждаемых металлов, уменьшение шероховатости и сглаживание морфологии их поверхности под действием незначительной внешней силы, направленной параллельно фронту кристаллизации, доказывают существование явления фазообразования электроосаждаемых металлов через стадию жидкого состояния.

ЛИТЕРАТУРА

1. Горбунова К.М. *Журнал Всесоюзного химического общества им. Д.И. Менделеева*. 1971, **16**(6), 643–649.
2. Girin O.B., Proshenko Yu.O. In: *Value-Addition Metallurgy*, Cho W.D., Sohn H.Y. Eds. Warrendale, The Minerals, Metals & Materials Society, 1998, p. 277–283.
3. Brandes H., Volmer M. *Z Phys Chem*. 1931, **155**(6), 466–470.
4. Странский И.Н., Каишев Р. *Успехи физических наук*. 1939, **21**(4), 408–465.
5. Горбунова К.М., Данков П.Д. *ДАН СССР*. 1945, **48**(1), 15–18.
6. Горбунова К.М., Данков П.Д. *Успехи химии*. 1948, **17**(6), 710–732.
7. Lorenz W. *Z Phys Chem*. 1953, **202**(3–4), 275–291.
8. Vermilyea D.A. *J Chem Phys*. 1956, **25**(6), 1254–1263.
9. Gerischer H. *Z Phys Chem*. 1958, **62**(3), 256–264.
10. Mehl W., Vockris J.O.M. *Can J Chem*. 1959, **37**(2), 190–204.
11. Скорчеллетти В.В. *Теоретическая электрохимия*. Л.: Химия, 1974. 568 с.
12. Ротинян А.Л., Тихонов К.И., Шошина И.А. *Теоретическая электрохимия*. Л.: Химия, 1981. 423 с.
13. Антропов Л.И. *Теоретическая электрохимия*. М.: Высшая школа, 1984. 519 с.
14. Дамаскин Б.Б., Петрий О.А., Цирлина Г.А. *Электрохимия*. М.: Химия, 2006. 672 с.
15. Milchev A. *Electrocrystallization. Fundamentals of Nucleation and Growth*. New York: Kluwer Academic Publishers, 2002. 265 p.
16. Paunovic M., Schlesinger M. *Fundamentals of Electrochemical Deposition*. Hoboken: Wiley-Interscience, 2006. 375 p.
17. Исаев В.А. *Электрохимическое фазообразование*. Екатеринбург: УрО РАН, 2007. 124 с.
18. Budevski E., Staikov G., Lorenz W.J. *Electrochemical Phase Formation and Growth*. Weinheim: Wiley-VCH, 2008. 408 p.
19. Gamburg Yu.D., Zangari G. *Theory and Practice of Metal Electrodeposition*. New York: Springer Science, 2011. 378 p.
20. Гирин О.Б., Воробьев Г.М. *Журнал физической химии*. 1988, **62**(5), 1347–1349.
21. Girin O.B. Substructure Formation and Texture in Electrodeposits. In: *Defect Structure, Morphology and Properties of Deposits*, Merchant H.D. Ed. Warrendale, The Minerals, Metals & Materials Society, 1995, p. 61–75.
22. Girin O.B. *J Electron Mater*. 1995, **24**(8), 947–953.
23. Girin O.B. In: *Materials Development and Processing*, Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. Eds. Weinheim, WILEY-VCH, 2000, **8**, p. 183–188.
24. Girin O.B. In: *Materials Development and Processing*, Wood J.V., Schultz L., Herlach D.M. Eds. Weinheim, WILEY-VCH, 2000, **8**, p. 189–194.
25. Гирин О.Б., Хлынцев В.П. *ЭОМ*. 2000, (3), 13–18.
26. Girin O.B. *The Adv Sci J*. 2011, (3), 11–16.
27. Girin O.B. *Int J Mater Sci*. 2012, **2**(4), 108–118.
28. Girin O.B. *The Adv Sci J*. 2011, (4), 51–58.
29. Girin O.B. *Amer J Mater Sci*. 2014, **4**(3), 150–158.
30. Girin O.B. *JOM*. 2003, **55**(11), 284.
31. Girin O.B. In: *Proc. of the 5th Int. Sci. Forum AFES*. Paris, Int. Acad. of Engn, 2004, 142–147.
32. Girin O.B. *Mater Sci Forum*. 2007, **561–565**, 2369–2372.
33. Girin O.B. In: *Proc. of the 6th Int. Sci. Forum AFES*. Hong Kong, Int. Acad. of Engn, 2005, 101–103.
34. Girin O.B. *JOM*. 2004, **56**(11), 291.
35. Girin O.B. *Defect Diffus. Forum*. 2010, **303–304**, 99–105.
36. Girin O.B. *Proc. of the 7th Int. Sci. Forum AFES "DAVOS FORUM"*. Davos, Int. Acad. of Engn, 2006, 76–81.
37. Girin O.B. *Chem Mater Eng*. 2014, **2**(5), 119–126.
38. Смирнов А.Н., Макулов С.Л., Сафонов В.М., Цупрун А.Ю. *Крупный слиток*. Донецк: Донецкий НТУ, 2009. 278 с.
39. Гирин О.Б., Захаров И.Д. *Восточно-Европейский журнал передовых технологий*. 2011, (5/5), 4–7.
40. Ямпольский А.М., Ильин В.А. *Краткий справочник гальванотехника*. Л.: Машиностроение, 1981. 269 с.

Поступила 11.06.15

Summary

A brief overview of the current state of the issue of the electrolytic crystal growth is given. A new concept of a phase formation in electrodeposited metals is articulated. Earlier experimental findings by the author are presented that prove the existence of the phenomenon of phase formation in electrodeposited metals via a liquid state stage. The general idea of this study was that the fundamental distinction between solid and liquid metal state consists in the difference in the metal respective capacity to change its shape and structure when exposed to a relatively small external force. With a view to further verify the existence of the phenomenon in point, a set of experiments was carried out to confirm the predicted structural features in metals exposed to a minor external force during electrodeposition. This part of the research presents the results of structure examination in metals electrodeposited under the action of an external force directed in parallel to the crystallization front. Occurrence of an anisotropic pattern of deposits of electrodeposited metals, smoothing out of the deposits surface morphology and reduction in their roughness arising from an exposure to a minor external force parallel to the crystallization front have been established. The obtained experimental results prove the existence of the phenomenon of phase formation in electrodeposited metals via a liquid state stage.

Keywords: phase formation, electrodeposited metal, liquid state, external force, surface morphology, roughness.

Сравнительная эффективность инфракрасных источников нагрева для монтажа и демонтажа электронных модулей

*В. Л. Ланин, А. И. Лаппо

*Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники,
ул. П. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь, *e-mail: vlanin@bsuir.by*

Оценена эффективность коротко- и средневолновых инфракрасных (ИК) источников нагрева, применяемых для монтажа и демонтажа электронных модулей. Анализ моделей тепловых полей показал, что для галогенной ИК лампы накаливания КГМ 30/300 неравномерность нагрева печатной платы составила 45–55°C, а неравномерность температуры корпусов электронных компонентов – 90–100°C. Для керамического ИК нагревателя Elstein SHTS/4 неравномерность нагрева печатной платы составила 8–13°C, температура корпусов SMD компонентов отличается от температуры платы: BGA на 28–32, QFP – 24–26 и SMD – 5–20°C. Применение средневолновых керамических инфракрасных источников позволяет достичь более высокой равномерности нагрева в рабочей зоне и обеспечить оптимальный температурный профиль при монтаже и демонтаже поверхностно монтируемых электронных компонентов.

Ключевые слова: инфракрасное излучение, источники нагрева, монтаж, демонтаж, электронные модули.

УДК 621.365 (075.6)

ВВЕДЕНИЕ

Применение инфракрасных (ИК) источников позволяет осуществить локальный нагрев при монтаже электронных модулей, уменьшить время нагрева изделия и снизить риск повреждения электронных компонентов. Нагрев ИК излучением имеет ряд технологических преимуществ, однако их реализация зависит от правильного выбора источника нагрева и конструкции установки ИК нагрева. В настоящее время широкое применение в технологических процессах получили два вида ИК нагрева: локальный сфокусированный и прецизионный рассеянный. В зависимости от конкретных условий используют различные по геометрии рефлекторы, формирующие тепловое поле в зоне нагрева [1].

Технология ИК пайки, зарекомендовавшая себя рядом достоинств, таких как [2] высокая скорость и избирательность нагрева, возможность управления термопрофилем, требует дальнейшего развития для повышения качества монтажа и демонтажа поверхностных компонентов в электронных модулях с плотной компоновкой. Для обоснованного выбора источников ИК нагрева необходимы анализ тепловых полей нагреваемых объектов, оценка влияния расстояния от нагревателя до печатной платы на равномерность и скорость нагрева [3].

На сегодняшний день наиболее совершенным является метод локального ИК нагрева [4], который производится сфокусированным пучком инфракрасного излучения только в местах пайки.

Обязательная процедура при этом – подогрев платы снизу для предотвращения ее деформации. ИК керамические нагреватели за счет большой температуры нагрева и высокой инерционности поддерживают стабильную температуру, что очень важно для бессвинцовой пайки. В ИК паяльных станциях применяют излучатели, с помощью которых возможно достижение высокой температуры за минимальное время.

Основным фактором, обеспечивающим качество паяных соединений поверхностно монтируемых компонентов в процессе монтажа и сохранности ремонтируемого изделия во время демонтажа неисправного компонента, является правильный выбор источника нагрева. Применение ИК источников позволяет осуществить локальный нагрев, уменьшить время нагрева ремонтируемого изделия и снизить риск повреждения электронного компонента.

Цель работы – оценка эффективности коротко- и средневолновых инфракрасных источников нагрева, применяемых для монтажа и демонтажа электронных модулей, а также оптимизация температурных профилей нагрева поверхностно монтируемых электронных компонентов.

МОДЕЛИРОВАНИЕ ТЕПЛОВЫХ ПОЛЕЙ ИНФРАКРАСНЫХ ИСТОЧНИКОВ

Интенсивность спектрального излучения I источника зависит от температуры T , длины волны λ и спектральной степени черноты излучателя [5]:

$$I_{\lambda} = \varepsilon_{\lambda} C_1 \lambda^{-5} (e^{C_2/\lambda T} - 1)^{-1}, \quad (1)$$

где C_1 , C_2 – постоянные Планка, соответственно равные 3,74 мВт/кв·м и 0,1439 м·К; ε_{λ} – отражающая способность излучателя.

Длину волны, при которой плотность потока излучения черного тела достигает максимального значения для данной температуры, определяют из закона Планка посредством выполнения условий максимума [6]:

$$\frac{dE_{\lambda}}{d\lambda} = \frac{d}{d\lambda} \left[\frac{C_1}{\lambda^5 (e^{C_2/\lambda T} - 1)} \right]_{T=\text{const}} = 0, \quad (2)$$

где E_{λ} – плотность потока спектрального излучения черного тела при температуре T .

Решение уравнения (2) дает формулу закона смещения Вина:

$$\lambda_{\text{max}} \cdot T = 2,898 \cdot 10^{-3} \text{ м} \cdot \text{К}, \quad (3)$$

где λ_{max} – длина волны, при которой достигается максимум монохроматической плотности потока излучения черного тела с температурой T .

Таким образом, более высокая температура излучателя приводит к более короткой длине волны и, как результат, – к увеличению тепловой эмиссии. В соответствии с законом Стефана-Больцмана излучаемое с единицы поверхности тепло определяется, как в [5]:

$$Q = F_s \cdot \varepsilon \cdot \sigma \cdot S_n \cdot (T_n^4 - T_s^4), \quad (4)$$

где F_s – угловой коэффициент (выбирается из рис. 1 в зависимости от соотношения размеров нагревателей и области пайки (рис. 2)); ε – излучательная способность тела; σ – постоянная Стефана-Больцмана; S_n – площадь нагрева; T_n – температура нагревателя; T_s – температура нагреваемой поверхности.

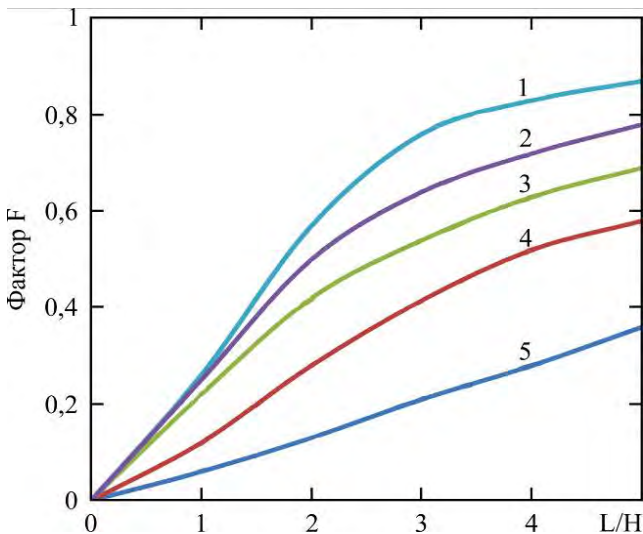


Рис. 1. Зависимости фактора F_s от расстояний от источника до поверхности и размеров областей нагрева: 1 – между небольшим источником и квадратной областью (рис. 2а); 2 – между линейным источником и прямоугольной областью (рис. 2б); 3–5 – между прямоугольным источником с размерами $L \times L$, $L \times 2L$, и $L \times 5L$ соответственно (рис. 2в–д).

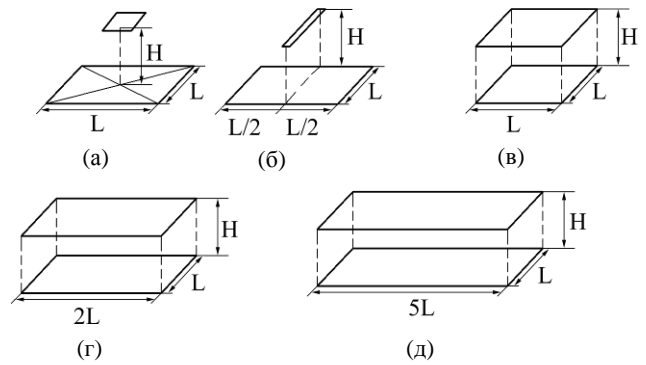


Рис. 2. Расположение нагревателей относительно областей нагрева.

Для моделирования процессов ИК нагрева применен метод конечных элементов, позволяющий построить модели систем, имеющих сложную геометрическую конфигурацию и нерегулярную физическую структуру. Для ИК нагрева рассматривается только интегральное, то есть суммарное, по всем длинам волн излучение. Излучающие тепло поверхности задаются абсолютно черными, абсолютно белыми или идеально серыми, так что в соответствии с законом Ламберта их излучение предполагается диффузным, то есть с независимой от направления излучения яркостью. Начальные условия задаются с помощью Wizard модуля Flow Simulation программного комплекса SolidWorks 2012. К ним относятся: система единиц измерения, тип анализа, тип окружающей среды, материал по умолчанию, параметры теплообмена, значения начальных и окружающих условий, точность моделирования.

Параметры радиационных поверхностей (Radiative surfaces), источников излучения (Radiative sources) и источников тепла (Surface source), такие как излучающие поверхности, температура излучающей поверхности, а также материалы для каждого компонента в модуле, задаются дополнительными настройками.

В качестве модели использовалась 4-слойная печатная плата с габаритными размерами 40x40 мм и установленными на ней компонентами в корпусах BGA, QFP и SMD – 0805, 1206, 1210. Расстояние от нагревательных элементов до платы составляло 20 мм. Результатом моделирования являются тепловые поля на поверхности модуля с установленными на нем поверхностно монтируемыми компонентами [7].

Анализ тепловых полей показывает, что для галогенной ИК лампы накаливания КГМ 30/300 (рис. 3а) неравномерность нагрева печатной платы составила 45–55°C, основной нагрев сосредоточен в центре, где достигает пика температуры в 200–205°C, тогда как к краям не превышает 140°C. На корпусах электронных компонентов неравномерность температуры составляет 90–100°C. Для керамического ИК нагревателя

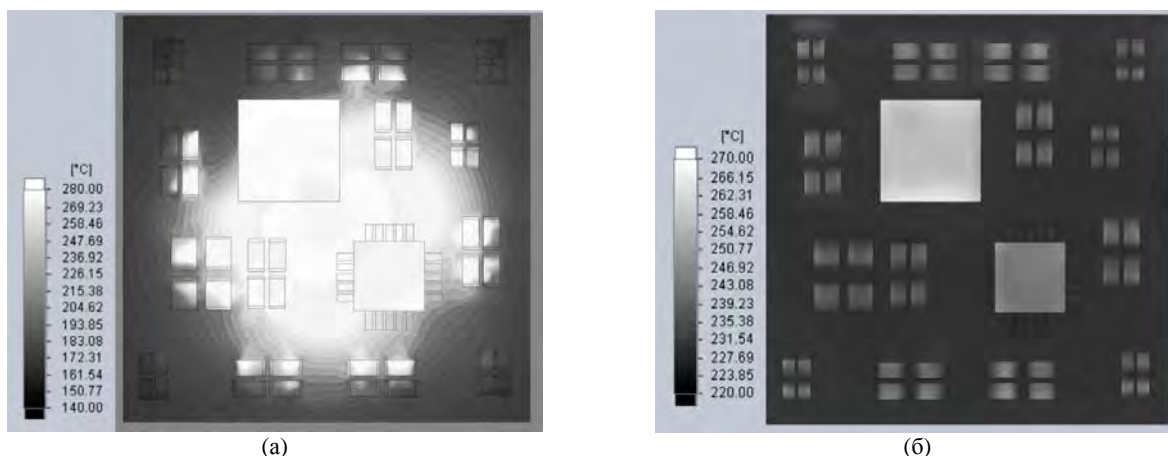


Рис. 3. Тепловые поля на поверхности электронного модуля: (а) – галогенная ИК лампа КГМ 30/300; (б) – керамический ИК нагреватель Elstein SHTS/4 (моделирование).

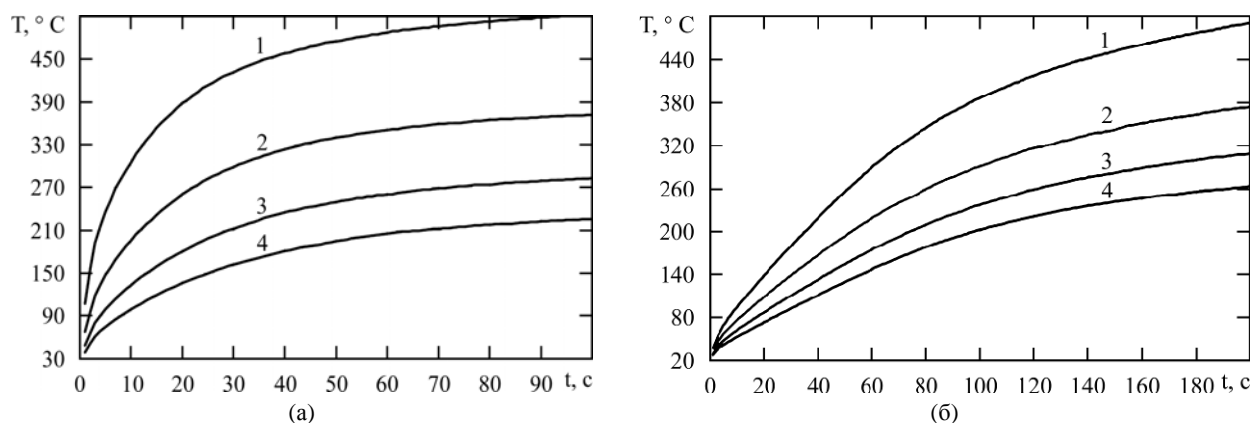


Рис. 4. Температурно-временные зависимости: (а) – галогенная ИК лампа КГМ 30/300; (б) – керамический ИК нагреватель Elstein SHTS/4 при расстояниях до платы, мм: 1 – 10; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40.

Elstein SHTS/4 (рис. 3б) неравномерность нагрева печатной платы составляет 8–13°C, температура корпусов поверхностно монтируемых компонентов отличается от температуры печатной платы: BGA на 28–32°C, QFP – 24–26°C и SMD – 5–20°C.

Для оптимизации параметров ИК нагрева проведено моделирование скорости нагрева и распределения тепловых полей в зависимости от расстояния между нагревательным элементом и электронным модулем. На температурно-временных зависимостях (рис. 4) видно, что с увеличением расстояния до электронного модуля скорость нагрева снижается в 2 раза на каждые 10 мм для коротковолновых нагревателей (галогенная ИК лампа) и в 1,5 раза для средневолновых (керамический нагревательный элемент). При расстоянии более 20 мм ИК нагрев становится равномерным, разброс температуры не превышает 3–5% для компонентов и 5–7% – для печатной платы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследованные ИК нагреватели встроены в паяльную станцию для проведения монтажа и демонтажа поверхностно монтируемых компо-

нентов в различных корпусах на печатную плату. ИК станция состоит из систем верхнего и нижнего нагрева, охлаждения, блока управления и устройства индикации. В конструкции предусмотрено переменное использование двух типов верхних нагревательных блоков с возможностью их быстрой замены. Установка нагревателей производится так, чтобы их нагревающая поверхность располагалась над зоной пайки. Нижний нагреватель, предназначенный для предварительного нагрева печатной платы до температуры 130–170°C с целью защиты монтируемых компонентов и платы от термоудара, включает в себя две галогенные лампы КИ 220–1000, отражатель и теплорассеивающую пластину. Система охлаждения состоит из трех вентиляторов, два из которых размещены на поверхности корпуса для охлаждения паяемого модуля и верхнего нагревателя и один установлен внутри корпуса для охлаждения нижнего нагревательного блока. Микроконтроллерный блок управления обеспечивает автоматизированный контроль процесса нагрева и поддержание заданного температурного профиля, что в свою очередь значительно повышает качество пайки. Информация о режиме работы нагревателей и текущей температуре выводится на ЖК экран (рис. 5).



Рис. 5. Установка ИК пайки с верхним средневолновым керамическим излучателем.

Контроль температуры обеспечивается с помощью термоэлектрического преобразователя (термопара типа ХК, ТХК), сигнал с которого через усилитель постоянного тока на основе операционного усилителя поступает на микроконтроллер. С помощью встроенного 10-битного аналого-цифрового преобразователя измеренный аналоговый сигнал преобразовывается в двоичную форму. Для минимизации ошибки измерения усиленный сигнал термопары измеряется 20 раз в секунду с последующим вычислением среднего значения. Алгоритм вычислений оптимизирован для выполнения на микроконтроллерах семейства MSP430. С учетом рассчитанной температуры производится управление электромагнитными реле, управляющими верхним и нижним нагревателями. Измеренная температура, а также текущие состояния реле отображаются на жидкокристаллическом дисплее.

Исследованы термопрофили ИК пайки SMD компонентов при мощности нижнего нагрева 1000 Вт с применением ИК нагревателей в ближней ИК области (0,7–1,5 мкм) – галогенная ИК лампа накаливания КГМ 30/300 и в средней области (2–10 мкм) – керамический ИК нагреватель Elstein SHTS/4. Для автоматизации обработки данных применены измеритель-регулятор ОВЕН ТРМ210 и персональный компьютер.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Термопрофили пайки галогенной ИК лампой накаливания КГМ 30/300 и керамическим ИК нагревателем Elstein SHTS/4 показаны на рис. 6. На этапе предварительного нагрева формы термопрофилей близки друг другу. Это объясняется тем, что на данном этапе нагрев осуществляется только нижним нагревателем, который в ходе эксперимента не менялся. Для галогенной ИК лампы характерна большая – на 71–74% – скорость нагрева по сравнению с керамическими нагревателями, что дает основание для выбора данного источника как основного нагревательного элемента в автоматизированных производ-

ственных линиях с высокой производительностью.

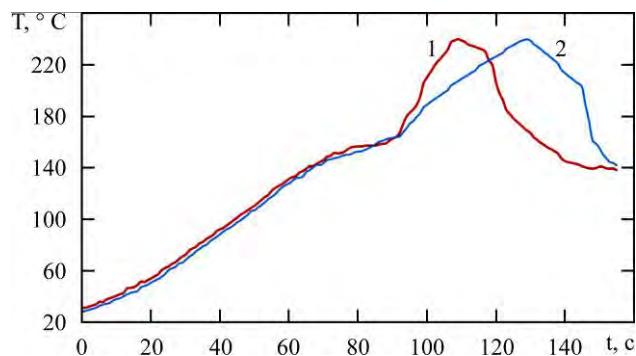


Рис. 6. Термопрофили пайки припоем ПОС61: 1 – галогенная ИК лампа КГМ 30/300; 2 – керамический ИК нагреватель Elstein SHTS/4.

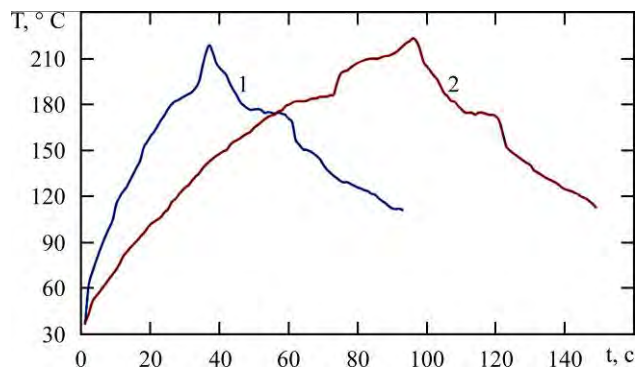


Рис. 7. Термопрофили пайки керамическим ИК нагревателем Elstein SHTS/4, мм: 1 – 10; 2 – 30.

Анализ термопрофилей пайки корпусов BGA ИК нагревателем Elstein SHTS/4 (рис. 7) на расстоянии 10 и 30 мм показал, что при увеличении расстояния в три раза скорость нагрева до температуры пайки увеличилась в 2–3 раза. Форма изотерм полей нагрева галогенной лампы накаливания (рис. 8а) свидетельствует о высокой неравномерности процесса пайки, где максимальная скорость нагрева, равная 20–22°C/с, зафиксирована на площади до 6–7 мм по оси X и 4–5 мм – по оси Y, далее через 3–4 мм по направлению к осям скорость нагрева снижается до 13–15°C/с, а затем – до 8–10°C/с через 4–5 мм.

Керамический ИК нагреватель (рис. 8б) имеет сравнительно высокую равномерность нагрева, формы тепловых полей симметричны и не зависят от направления. Скорость составила 3–4°C/с на расстоянии 25 мм от центра, при 30 мм снижается до 2–3°C/с и при 35 мм – до 0,5–1°C/с.

По результатам моделирования в программном комплексе SolidWorks 2012 тепловых полей для нагревателей в ближней и средней ИК области были получены распределения неравномерности прогрева печатной платы и корпусов установленных компонентов, которые составили: 34–36% и 26–44% для ближней ИК области, 3–4% и 8–12% – для средней соответственно.

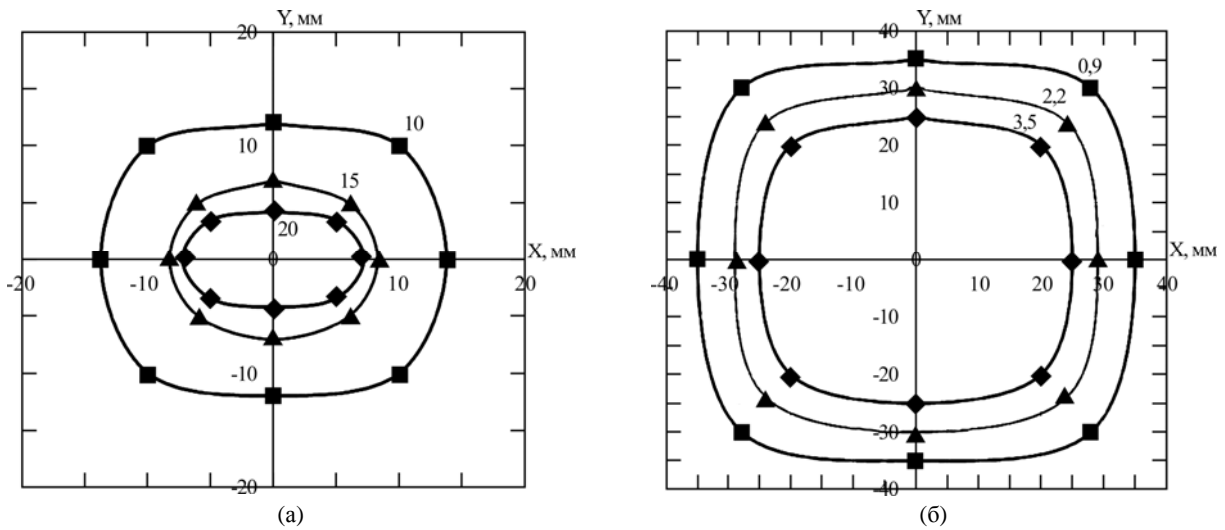


Рис. 8. Тепловые поля скорости ИК нагрева, °C/c: (а) – КГМ 30/300; (б) – Elstein SHTS/4.

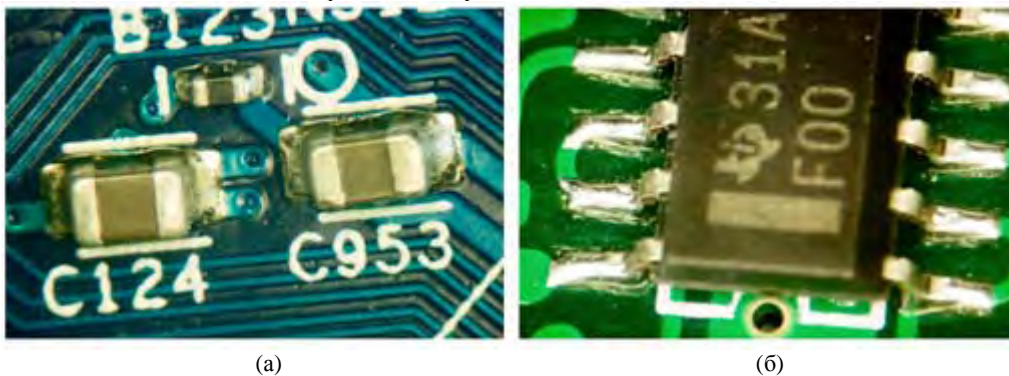


Рис. 9. Качественные паяные соединения: (а) – SMD конденсаторы; (б) – микросхема с плоскими выводами.

Лучшие характеристики нагрева по результатам моделирования были получены в средней ИК области, ближняя ИК область имеет преимущество только по скорости нагрева, так, до температуры пайки на расстоянии в 30 мм до поверхности платы время составило 30 с против 60 с средневолнового излучателя. Оптимальное расстояние от поверхности модуля до нагревательного элемента должно быть в пределах 20–25 мм, при котором неравномерность нагрева составляет 3–5% для компонентов и 5–7% – для печатной платы.

Исследование температурных полей галогенной лампы накаливания свидетельствует о высокой неравномерности процесса, когда максимальная скорость нагрева 20–22°C/c достигается на расстоянии 4–7 мм от центра исследуемого печатного модуля. Керамический ИК нагреватель показал в среднем одинаковую скорость нагрева на уровне 3–4°C/c на расстоянии 25 мм от центра, но при этом скорость нагрева снизилась в 5–7 раз в сравнении с галогенной ИК лампой.

В процессе монтажа поверхностно монтируемых компонентов были получены контактные соединения, ряд которых имел дефекты. Шарики припоя, представляющие собой сферические образования, выявлены возле контактов транзисто-

ров и конденсаторов. Причиной образования дефекта могли быть неправильный выбор режимов пайки и интенсивное испарение растворителя на стадии предварительного нагрева. После проведения дополнительной настройки ИК станции произведен повторный монтаж поверхностно монтируемых компонентов в различных корпусах. Изучив паяные соединения установленных компонентов (рис. 9) под микроскопом Cartop NSWT-620.PFM-X, можно сделать заключение, что они соответствуют стандарту IPC-A-610D.

ВЫВОДЫ

Анализ моделей тепловых полей показывает, что для галогенной ИК лампы накаливания КГМ 30/300 неравномерность нагрева печатной платы составила 45–55°C, а на корпусах электронных компонентов неравномерность температуры – 90–100°C. Для керамического ИК нагревателя Elstein SHTS/4 неравномерность нагрева печатной платы составляет 8–13°C, температура корпусов SMD компонентов отличается от температуры платы: BGA на 28–32, QFP – 24–26 и SMD – 5–20°C.

Форма экспериментальных изотерм нагрева галогенной лампы накаливания свидетельствует о неравномерности тепловых полей, где максимальная скорость нагрева 20°C/c сосредоточена

на площади, равной 120 мм². Керамический ИК нагреватель имеет более высокую равномерность нагрева, но его применение снижает в 5–7 раз скорость нагрева в сравнении с ИК лампой, которая составила 3–4°C/с. Поэтому галогенные ИК лампы с большей скоростью нагрева являются основным нагревательным элементом в автоматизированных линиях монтажа с высокой производительностью.

Применение керамических ИК источников среднего диапазона оптимально в ИК станциях, предназначенных для ремонта изделий с SMD компонентами, поскольку для них требуется высокая равномерность нагрева поверхности изделия во время проведения монтажных работ, а за счет увеличения времени нагрева снижаются термические напряжения в объеме компонентов изделия.

ЛИТЕРАТУРА

1. Зворыкин Д.Б. *Отражательные печи инфракрасного нагрева*. М.: Машиностроение, 1985. 176 с.
2. Lee N.-C. *Reflow soldering processes and troubleshooting: SMT, BGA, CSP and flip chip technologies*. Boston: Newnes, 2002. 270 p.
3. Anguiano C., Felix V., Salazar D., Marquez H. *Optics Express*. 2013, **21**(20), 23851–23855.
4. Lanin V.L. *Surf Eng Appl Electrochem*. 2007, **43**(5), 381–386.
5. Прахт В.А., Дмитриевский В.А., Сарапулов Ф.Н. *Моделирование тепловых и электромагнитных процессов в электротехнических установках*. М.: ФОРУМ ИНФРА-М, 2005. 560 с.
6. Norman R.C. *SMT*. 1986, (10), 27–30.
7. Ланин В.Л., Лаппо А.И., Лавор Т.Э. *Технологии в электронной промышленности*. 2015, (3), 60–62.

Поступила 09.07.15

После доработки 18.09.15

Summary

The efficiency of short – and mean-wave IR sources of heat applied to mounting and demounting of electronic modules is sized up. The analysis of the models of thermal fields shows that for IR lamps, the irregularity of heating of the printed-circuit board is of 45–55°C, while for electronic components, the irregularity of temperature is 90–100°C. For ceramic IR radiator Elstein SHTS/4, the irregularity of heating of the printed-circuit board makes up 8–13°C, the temperature of the SMD components packages differs from the plate temperature: in BGA by 28–32°C, in QFP – 24–26°C, and in SMD – 5–20°C. Application of mean-wave ceramic IR sources allows attaining higher uniformity of heat in a working area and ensuring an optimal temperature profile at mounting and demounting of the surface-mounted electronic components.

Keywords: infrared radiation, heat sources, mounting, demounting, electronic modules.