

АНОДНАЯ ОБРАБОТКА УПРОЧНЯЮЩИХ ПОКРЫТИЙ В ЭЛЕКТРОЛИТАХ ДЛЯ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ РАЗМЕРНОЙ ОБРАБОТКИ.

Часть II. Микрообработка в хлоридных растворах азотированных поверхностей стали, полученных электрохимико-термической обработкой

С.А. Силкин*, Е.А. Пасинковский**, В.И. Петренко**, А.И. Дикусар****

*Приднестровский государственный университет им. Т.Г. Шевченко,
ул. 25 Октября, 128, г. Тирасполь,

** Институт прикладной физики АН Молдова,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md

Выполнены исследования закономерностей анодного растворения на малые глубины азотированного слоя образцов из стали 45 после химико-термической обработки. Исследования анодного растворения в 2М NaCl выполняли с применением вращающегося дискового электрода с частично изолированной поверхностью. Установлена взаимосвязь между макрокинетикой анодных процессов и такими технологическими показателями, как шероховатость поверхности и ее микротвердость. Показано, что минимальная шероховатость поверхности и максимальная микротвердость, практически сохраняющие свои значения для исходной поверхности до обработки, достигаются при условии использования высоких плотностей тока ($\sim 50 \text{ A/cm}^2$) и интенсивных гидродинамических режимов обработки, то есть в режиме термокинетической неустойчивости (постоянного образования и разрушения поверхностных слоев при достижении критического перепада температур и “теплого взрыва”), который возникает при превышении анодного предельного тока.

УДК 541.138.2+621.0.147.7

Настоящий материал служит продолжением работ [1, 2], посвященных проблеме анодной обработки упрочняющих поверхностей применительно к решению задач электрохимической размерной микрообработки (ЭХМО) [3]. Одной из особенностей ЭХМО является возможность применения экологически относительно чистых электролитов, обычно используемых для электрохимической размерной обработки (ЭХРО), а именно концентрированных растворов солей (хлоридов, нитратов или их смесей), что позволяет значительно снизить нагрузку на окружающую среду [3]. К категории ЭХМО обычно относят технологии, для которых характерные линейные размеры обрабатываемых поверхностей находятся в микрометровом диапазоне. Очевидно, обработка упрочняющих электрохимических покрытий по определению относится к категории ЭХМО, поскольку обычно такие покрытия по толщине не превышают нескольких десятков микрометров.

Как показано в [2], разработка технологий, основанных на использовании анодного травления (анодной обработки) таких покрытий, требует ответа на ряд принципиальных вопросов.

1. В какой степени известные к настоящему времени электролиты и режимы размерной обработки, разработанные для объемных материалов, применимы к обработке пленок, размеры которых не превышают нескольких десятков микрометров, каковыми являются упрочняющие покрытия.

2. Сохраняются ли функциональные (например, механические) свойства таких покрытий после анодной модификации поверхности и какие существуют возможности управления ими в процессе анодного травления.

3. Существуют ли размерные эффекты изменения свойств, то есть изменяются ли свойства в зависимости от глубины обработанной поверхности (объемов удаленного материала).

4. Существуют ли общие закономерности управления шероховатостью поверхности, поскольку вследствие относительно малой толщины покрытий и отсутствия припуска под отделочную обработку, если она необходима, шероховатость играет определяющую роль для размерной обработки такого рода поверхностей.

Данная работа посвящена исследованию закономерностей анодного растворения азотированных сталей в хлоридных электролитах. При этом азотирование осуществлялось электрохимико-термической обработкой (ЭХТО) в электролите, содержащем хлорид аммония и аммиак [4]. Проблема анодного растворения таких покрытий в хлоридах посвящена работа [5].

Цель настоящей работы – установление взаимосвязи между фундаментальными характеристиками электрохимического процесса анодного растворения таких покрытий, определяемых кинетикой их анодного растворения, и технологическими показателями их ЭХМО. При этом основное внимание уделено ответу на вопросы 2 и 4 вышеуказанного списка проблем, поскольку исследовался процесс только в одном электролите, а именно концентрированном растворе NaCl (2M), анодную обработку проводили на фиксированную глубину (~ 25 мкм).

Следует отметить, что результаты настоящего исследования могут быть использованы для обработки не только азотированных поверхностей, полученных в результате ЭХТО, но и подобных поверхностей, полученных классическими методами азотирования стали.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Электрохимико-термическая обработка. Анодной ЭХТО подвергали торцевые поверхности цилиндрических образцов из стали 45 диаметром 10 мм и высотой 6 мм. Обработку проводили на установке ИТЕС-1 производства Опытного завода Института прикладной физики АН Молдовы в режиме азотирования с использованием электролита, представляющего собой водный раствор следующего состава (%.вес.): 10% NH_4Cl + 5% NH_4OH . На обрабатываемый образец подавалось напряжение 170 В, и под этим напряжением он вводился в электролит, в котором осуществляли обработку в течение 10 мин. При этом на обрабатываемом образце образовывалась парогазовая оболочка и температура повышалась до 750°C . После обработки напряжение отключали, оболочка схлопывалась и проводилось охлаждение в течение 10 секунд. Среднее значение микротвердости полученных поверхностей (ПМТ-3, индентор Виккерса) находилось в пределах $760\text{--}650 \text{ кГ/мм}^2$, в то время как необработанных ~ $230\text{--}250 \text{ кГ/мм}^2$. Были измерены значения микротвердости также на определенных расстояниях от поверхности, подвергнутой азотированию (с использованием шлифов). Показано, что ее максимальное значение достигается на глубине ~ 20 мкм, а на расстоянии до 100 мкм от поверхности средние измеряемые значения на исследуемой глубине изменялись не более чем на $\pm 10\%$ от среднего по всей глубине. Приблизительно в таких же пределах находились измеренные значения при различных нагрузках на индентор (50, 100 и 200 г).

Перед азотированием образцы подвергали механической полировке. Шероховатость азотированной поверхности (по R_a , Surtronic-25, Taylor Hobson, GB) находилась в пределах ~0,2–0,3 мкм.

Анодная микрообработка полученных поверхностей осуществлялась с использованием вращающегося дискового электрода (ВДЭ) в варианте утопленного вращающегося дискового электрода (УВДЭ) [6]. Образцы вставляли заподлицо в обойму из фторопласта и закрепляли на валу ВДЭ. С целью получения на одном образце (на различных участках его поверхности) обработанной и необработанной поверхностей и проведения измерений на этих поверхностях были использованы самоклеющиеся полимерные пленки ORACAL толщиной около 30 мкм. Маски изготавливали методом плоттерной резки пленки и наносили на азотированную поверхность образца. Маска представляла собой кольцо с внешним диаметром 20 мм и внутренним 3 мм. Таким образом, на покрытии, доступном для анодной обработки, оставался круг диаметром 3 мм. Поскольку толщина маски была сравнима с толщиной растворяемого слоя, такой вариант ВДЭ можно рассматривать как УВДЭ [6, 7]. Скорость вращения ВДЭ изменяли в интервале от 250 до 2000 об/мин.

Азотированную поверхность исследовали измерением гальванодинамических поляризационных кривых (скорость изменения тока 20 мА/с) в 2M NaCl при различных скоростях вращения ВДЭ и объемной температуре раствора 25°C с использованием потенциостата ПИ-50-1 (максимальный ток поляризации – 1,1 А). Измерения потенциала поверхности осуществляли относительно насыщенного Ag/AgCl электрода с использованием капилляра Лугина (внешний диаметр – 0,3–0,9 мм), который подводили к поверхности растворения на расстояние, приблизительно равное диаметру капилляра.

Собственно анодную обработку проводили в вышеуказанном растворе при условиях, соответствующих различным областям поляризационной кривой (при изменении плотностей тока и различных скоростях вращения) при гальваностатическом включении. При этом время обработки при различных плотностях тока подбирали таким образом, чтобы глубина травления была равной ~ 25 мкм.

После анодного растворения исследовали микротвердость, шероховатость R_a и профиль обработанной поверхности. Измерение шероховатости осуществляли в центре полости травления на базе ~ 1,25 мм. Проводили серию из пяти измерений. Ниже представлены средние значения R_a вместе со стандартными отклонениями.

Измерения микротвердости проводили так, как описано выше. Ниже будут представлены как абсолютные измеренные значения, так и относительные в виде отношения $\text{HV}^x - \text{HV}^n / \text{HV}^n$, где HV^x и

HV^n – средние значения микротвердости, измеренные до и после анодного травления соответственно (на неизолированной и изолированной поверхностях).

Ряд измерений проведен в импульсных условиях травления. Конкретные параметры использованного импульсного тока будут приведены в соответствующем разделе работы. В остальном методика исследования не отличалась от описанной в [2].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Макрокинетика анодного растворения азотированной стали. В [2] была показана эффективность анодной обработки электрохимически упрочненных поверхностей при использовании для микрообработки высоких плотностей тока (т.н. “запредельных” токов или специфических условий транспассивного растворения) [8–11]. Об основных особенностях кинетики высокоскоростного анодного растворения таких материалов и условиях перехода к необходимым режимам обработки можно судить по результатам работы [5], а также гальванодинамическим поляризационным кривым, приведенным на рис. 1.

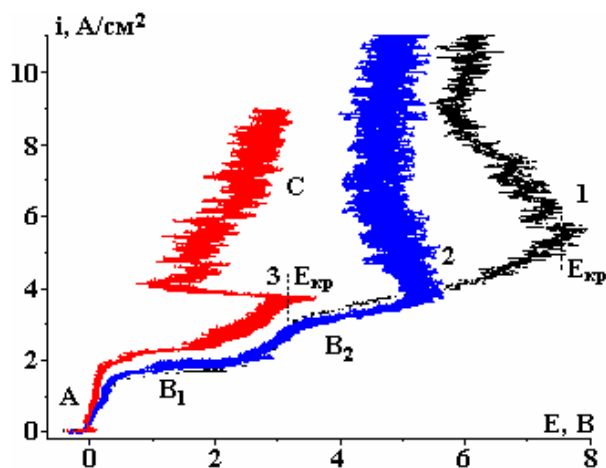


Рис. 1. Гальванодинамические поляризационные кривые анодного растворения азотированной стали в 2М NaCl при скоростях вращения ВДЭ, об/мин: 1 – 285, 2 – 575, 3 – 1600

На приведенных кривых можно выделить следующие характерные области. Область активного (активированного анионами хлора) растворения *A* ограничена анодными предельными токами B_1 и B_2 . Как неоднократно было показано ранее [9–12], возникновение анодных предельных токов при растворении железа и стали в хлоридах связано с достижением концентрации насыщения в тройной системе хлорид железа-хлорид натрия-вода.

При определенных критических значениях потенциала $E_{кр}$ наблюдаются активация (частичное нарушение пассивности) и переход в транспассивное растворение (область “запредельных” токов *C*).

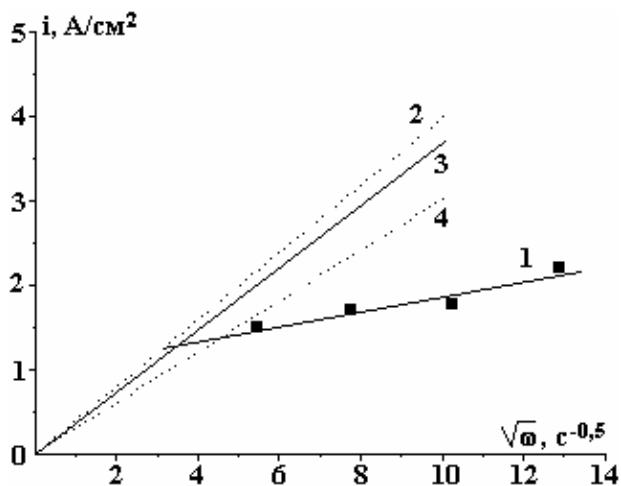


Рис. 2. Зависимость плотности анодного предельного тока в области B_1 от корня квадратного из частоты вращения (1). Остальное – пояснения в тексте

Величины плотностей анодного тока в области B_1 (прямая 1 на рис. 2) при достаточно высоких скоростях вращения ВДЭ для азотированных поверхностей существенно ниже, чем для неазотированной стали. Аналогичная зависимость плотности анодного тока от частоты вращения ВДЭ для железа и стали в хлоридном растворе той же концентрации проходит через начало координат и лежит выше прямой 1 (прямая 3, рис. 2) [5, 12].

Особенности диффузионной кинетики анодного растворения азотированного слоя можно понять, если принять, что зависимость 1 на рис. 2 обусловлена смешанной кинетикой анодного растворения.

Разделяя измеренную плотность анодного предельного тока на диффузионную и кинетическую составляющие (рис. 3), можно записать:

$$1/i = 1/i_k + 1/i_d, \quad (1)$$

где i_k и i_d – плотности кинетического и диффузионного тока соответственно. Принимая во внимание, что для ВДЭ $i_d = K\sqrt{\omega}$ [13], из (1) получаем

$$i_d/i_{cm} = 1 + K\sqrt{\omega}/i_k, \quad (2)$$

где i_{cm} – плотность тока в условиях смешанной кинетики, то есть в рамках принятой модели $i = i_{cm}$.

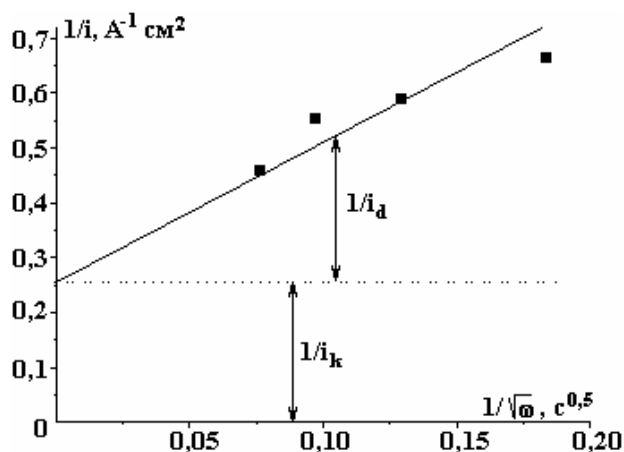


Рис. 3. Разделение диффузионных токов, измеренных в области B_1 (рис.1), на диффузионную и кинетическую составляющие. Полученная на этой основе зависимость i_d от $\sqrt{\omega}$ представлена прямыми 2 и 4 на рис. 2

Из выражения (2) следует, что: 1) превышение диффузионного тока растворения стали над током растворения азотированной поверхности будет увеличиваться с ростом скорости перемешивания ω ; 2) при достаточно малых ω второй член в (2) может быть близок к 0 и скорость растворения азотированной стали будет чисто диффузионной ($i_d \approx i_{cm}$).

Подобные особенности анодного растворения в области B_1 следуют из рис. 2. Кроме того, как показано в [5], при растворении азотированной стали в области низких скоростей перемешивания образующаяся солевая пленка полностью покрывает обрабатываемую поверхность и растворение идет через нее, то есть в чисто диффузионном режиме. Аналогичные особенности макрокинетики анодного растворения с образованием солевых пленок более детально были исследованы в [14] на примере анодного растворения железа в нитратных растворах.

Подтверждением корректности предложенной модели являются результаты анализа, основанные на определении i_d из результатов, представленных на рис. 3. Прямая 2 на рис. 2 – это зависимость i_d от $\sqrt{\omega}$, полученная на основе данных рис. 3. То есть диффузионная составляющая плотности тока практически совпадает с полученной ранее зависимостью для растворения железа и стали [5, 12]. Поскольку данные, приведенные на рис. 3, это результаты растворения одной конкретной азотированной поверхности, определение i_d и i_k (как это сделано на рис. 3) для других азотированных образцов дает разброс зависимостей i_d от $\sqrt{\omega}$, соответствующий прямым 2 и 4 на рис. 2.

С учетом того, что концентрация азота, а также количественные характеристики концентраций фаз, составляющих азотированную поверхность, могли различаться на различных образцах, со-

гласие величин диффузионных токов, полученных в [5, 12] и рассчитанных при условии, что растворение азотированной стали подчиняется законам смешанной кинетики, можно считать удовлетворительным.

При этом открытым остается вопрос, какая химическая или электрохимическая реакция, протекающая в кинетическом режиме, определяет достигаемую величину i_k . Одной из возможных причин является химическое растворение нитрида железа, описанное в [5].

Вследствие подкисления приэлектродного слоя, обусловленного гидролизом продуктов растворения, возможна следующая химическая реакция, протекающая со скоростью, сравнимой со скоростью конвективной диффузии продуктов растворения стали:



Как показано в [5], удельная скорость растворения (в мг/Кл) в области A может быть выше фарадеевской в расчете на образование Fe(II) и зависит от температуры азотирования, что косвенно свидетельствует о вкладе реакции (а).

Однако стехиометрия реакции в области B_1 может меняться. Так, уже при потенциале +1,4 В выход по току растворения при условии, что солевая пленка полностью покрывает поверхность обработки (низкие скорости перемешивания), составляет всего 85–90% в расчете на образование Fe(II) [5]. Очевидно, что при увеличении потенциала происходит окисление поверхности и при достаточно высоком анодном потенциале в раствор уже будет полностью переходить не Fe(II), а Fe(III). Концентрация же насыщения в системе хлорид железа (III)-хлорид натрия-вода существенно выше, чем в аналогичной системе для двухвалентного железа [15]. Это приводит к возникновению анодного предельного тока B_2 более высокого, чем B_1 , что обусловлено повышением растворимости солевой пленки при образовании в качестве продукта растворения трехвалентного железа (рис. 1).

Из проведенного анализа следует, что кинетика растворения в области низких и высоких скоростей перемешивания может быть различной (чисто диффузионная кинетика при низких скоростях вращения ВДЭ, солевая пленка полностью покрывает поверхность или смешанная кинетика (солевая пленка лишь частично покрывает поверхность, высокие скорости вращения)). При этом очевидно (см., например (1)), что чем выше скорость вращения ВДЭ, тем в большей степени кинетический контроль будет определять общую скорость процесса. Подобные изменения должны приводить к изменению энергии активации суммарного процесса.

Одним из вариантов перехода в область C (“запредельных” токов, транспассивного растворения) является достижение условий существования явления термокинетической неустойчивости (ТКН) [9, 10].

На основе измеренных значений $E_{кр}$ (рис. 1) были рассчитаны критические температурные перепады перехода к ТКН (табл.). При этом измеренные значения $E_{кр}^{изм}$ были скорректированы с учетом омического падения потенциала между концом капилляра Лугина и поверхностью [16]:

$$\Delta E_{ом} = i(l-0,3d)/\chi, \quad (3)$$

где d – диаметр капилляра Лугина, l – расстояние его от поверхности электрода, а χ – электропроводность раствора. В расчетах, результаты которых приведены в таблице, учтено, что в описываемых экспериментах (рис. 1) $d = l = 0,9$ мм.

Величина критического температурного перепада $\Delta T_s^{кр}$ была рассчитана по (4) в предположении, что теплом Пельтье можно пренебречь вследствие очень высоких значений потенциалов растворения:

$$\Delta T_s^{кр} = i_{кр} E_{кр} / \alpha, \quad (4)$$

где α – коэффициент теплотдачи от поверхности ВДЭ в раствор (см. [10]).

Величина критической поверхностной температуры перехода к ТКН может быть рассчитана по (5) [10, 16]:

$$T_s^{кр} = E_a / 2R [1 - (\sqrt{1 - 4RT_0} / E_a)], \quad (5)$$

в котором E_a – это энергия активации процесса, T_0 – объемная температура раствора. Результаты расчета приведены в таблице. Видно, что полученные значения энергии активации при низких скоростях вращения очень близки к таковым, когда скорость определяется диффузионной стадией, причем на поверхности образуется солевая пленка [10], а при более высоких рассчитанные значения E_a соответствуют условиям, при которых растворение происходит в режиме смешанной кинетики,

причем доля диффузионной составляющей, определяющей общую скорость электродного процесса, уменьшается с увеличением скорости вращения.

Критические параметры и энергии активации электрохимического процесса в зависимости от гидродинамических условий

№ п/п	Частота вращения n , об/мин	Потенциал (измеренный) $E_{кр\ изм}$, В	Поправка $\Delta E_{ом}$, В	Критический потенциал $E_{кр}$, В	$i_{кр}$, А/см ²	α , $\frac{Вт}{(см^2 \cdot град)}$	$\Delta T_{кр}^s$, °С	E_a , $\frac{кДж}{моль}$
1	285	7,5	2,3	5,2	5,3	0,37	75	~15
2	575	5,2	1,6	3,6	3,7	0,47	28	~40
3	1600	3,2	1,6	1,6	3,8	0,82	8	~110

Полученные данные являются веским аргументом в пользу того, что переход в область С (рис. 1) обусловлен ТКН электрохимического процесса.

Необходимо отметить, что различия в кинетике растворения приводят к существенно различным критическим температурным перепадам и соответственно различным плотностям тока и потенциалов перехода к ТКН.

Взаимосвязь макрокинетики электродного процесса и шероховатости поверхности после обработки. Результаты измерений, представленные на рис. 4–7, свидетельствуют в пользу наличия взаимосвязи между особенностями макрокинетики анодного процесса и шероховатостью поверхности.

В соответствии с приведенными на рис. 1 кривыми предельные плотности тока перехода к ТКН находятся в пределах 4–5 А/см², незначительно изменяясь с изменением скорости перемешивания. Для получения зависимости от плотности тока в широком интервале плотностей тока обработки ее осуществляли при скорости вращения ВДЭ 2000 об/мин (рис. 4). Видно, что резкий скачок уменьшения шероховатости достигается при плотностях тока обработки, превышающих критические значения перехода к ТКН, а минимальные значения R_a достигаются при плотности тока ~50 А/см². Известно (см., например, [17, 18]), что увеличение плотности тока растворения приводит к снижению шероховатости поверхности, если не сказываются другие факторы. Именно такой эффект наблюдается в рассматриваемом случае обработки при плотностях тока, превышающих плотности тока перехода к ТКН. Достижения низких значений R_a подтверждаются результатами сканирующей электронной микроскопии поверхности после обработки (рис. 5), а также приведенными на рис. 6 профилями обработанной поверхности.

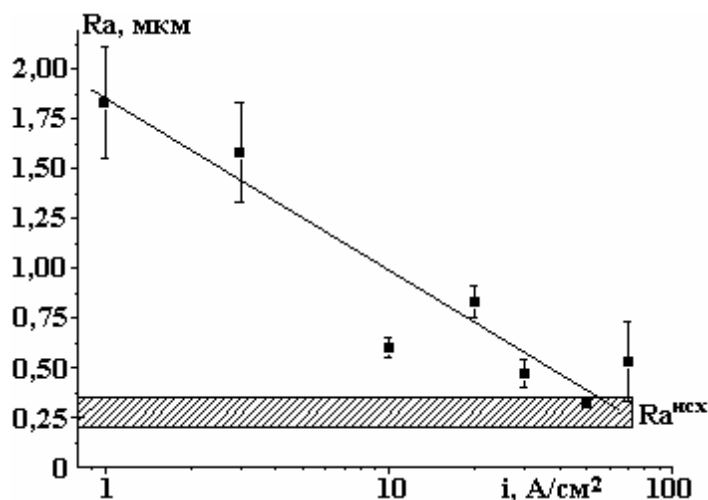


Рис. 4. Влияние плотности тока обработки на шероховатость полученной поверхности. Скорость вращения ВДЭ – 2000 об/мин

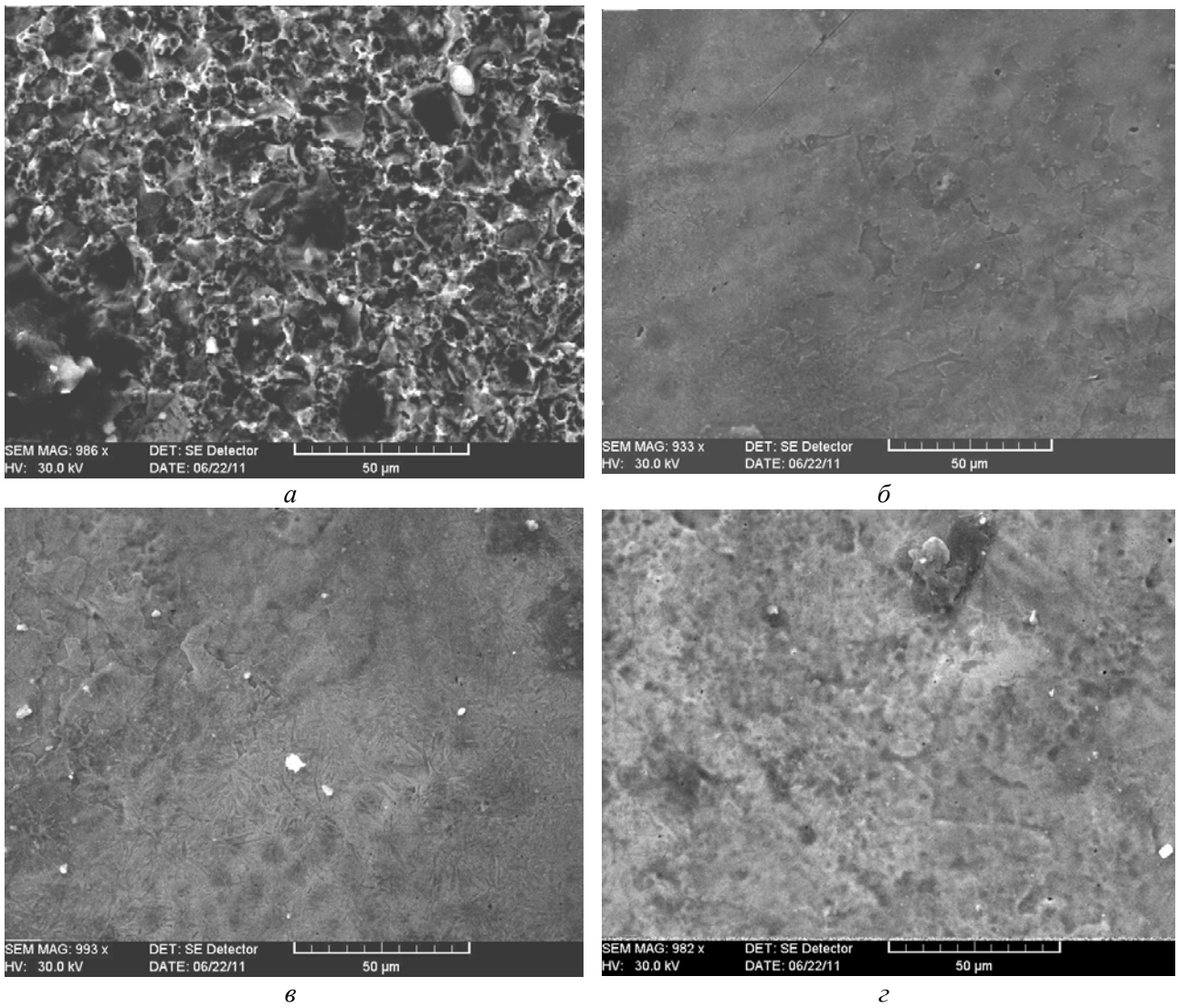
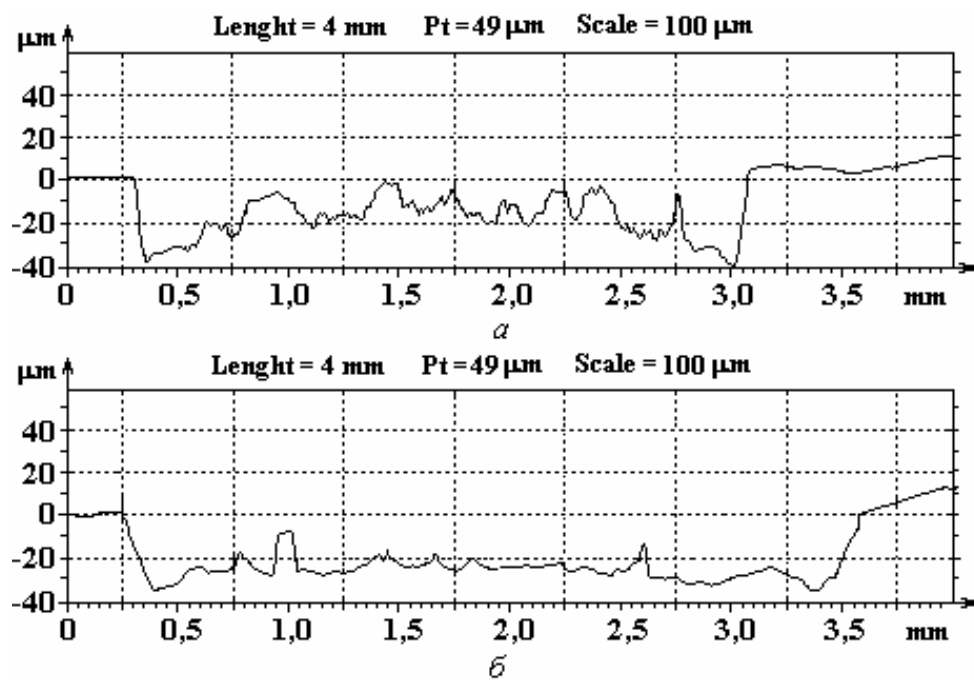


Рис. 5. Поверхности после обработки при плотностях тока, A/cm^2 : 1(а), 10 (б), 20 (в), 50 (г). Скорость вращения ВДЭ – 2000 об/мин



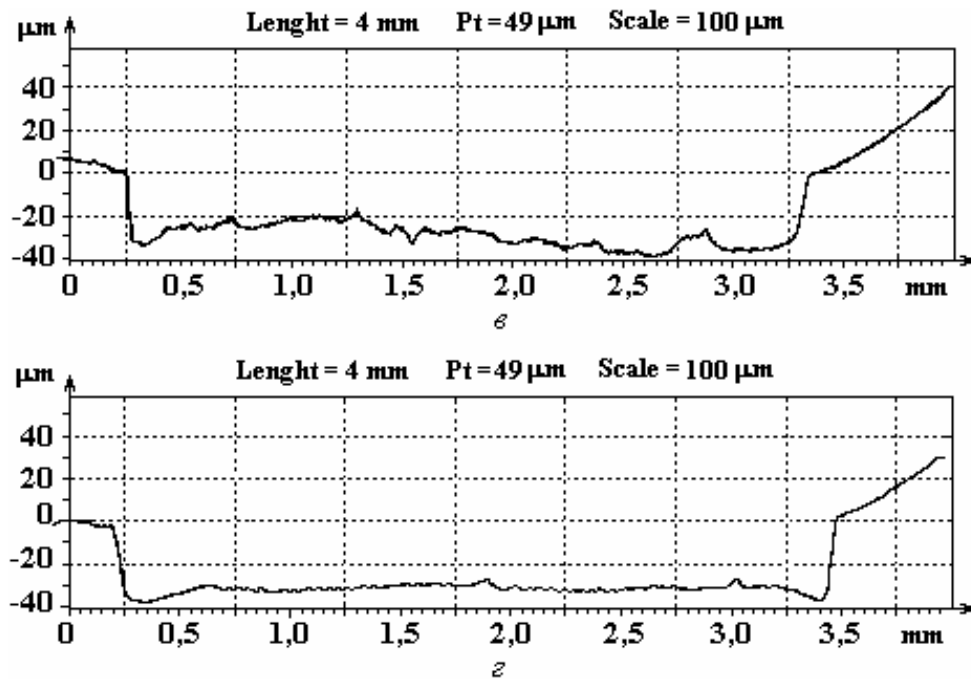


Рис. 6. Профили обработанных поверхностей азотированной стали в 2М NaCl при плотностях тока A/cm^2 : 1 (а), 10 (б), 20 (в), 50 (г) и скорости вращения 2000 об/мин

О наличии взаимосвязи между особенностями макрокинетики и шероховатостью поверхности свидетельствуют также результаты исследования влияния скорости перемешивания при различных плотностях тока обработки (рис. 7). Видно, что при низких плотностях тока обработки увеличение скорости перемешивания приводит к росту шероховатости, поскольку при этом обработка производится в области А, и чем выше скорость вращения ВДЭ, тем меньше рабочая плотность тока по отношению к предельной плотности анодной. При плотности тока обработки, превышающей плотность тока перехода к ТКН ($10 A/cm^2$), наблюдается обратная картина, поскольку повышение скорости перемешивания снижает плотность тока перехода к ТКН (см. табл.), а, следовательно, отношение $i_{раб}/i_{пр}$ ($i_{раб}$ и $i_{пр}$ – рабочая и предельная плотности тока соответственно) возрастает. При очень высоких плотностях тока ($20 A/cm^2$), то есть при существенном превышении рабочей плотности тока по сравнению с плотностью тока перехода к ТКН, гидродинамические условия практически не влияют на достигаемую шероховатость поверхности (рис. 7).

Очевидно, что при обработке азотированных поверхностей в хлоридных растворах при условии необходимости достижения минимальной шероховатости поверхности требуется использование максимально высоких плотностей тока и, как следствие, – интенсивных гидродинамических режимов обработки.

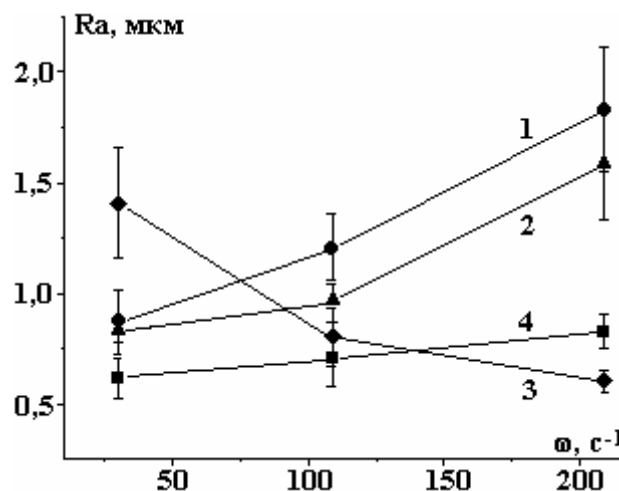


Рис. 7. Влияние скорости перемешивания на шероховатость поверхности азотированной стали, обработанной при плотностях тока, A/cm^2 : 1—1, 2—3, 3—10, 4—20

Изменение микротвердости после обработки. Обработка при высоких плотностях тока приводит не только к уменьшению шероховатости, но и обеспечивает достижение достаточно высоких значений микротвердости поверхности. Среднее значение микротвердости после анодной обработки в интервале плотностей тока 20–70 А/см² (650 кГ/мм²) менее чем на 10% снижено в сравнении со средним значением микротвердости исходной азотированной поверхности (~ 700 кГ/мм², рис. 8).

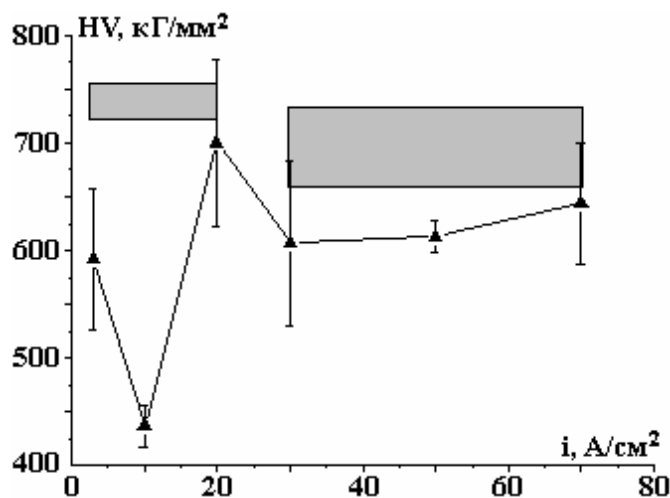


Рис. 8. Влияние плотности тока обработки при 2000 об/мин на микротвердость поверхности. Заштрихованные области соответствуют значениям микротвердости до анодной обработки

В области более низких плотностей тока степень разупрочнения после обработки более ярко выраженная (рис. 8, 9). В то же время подбором плотности тока и гидродинамических условий можно добиться того, что разупрочнения практически не будет наблюдаться (рис. 10).

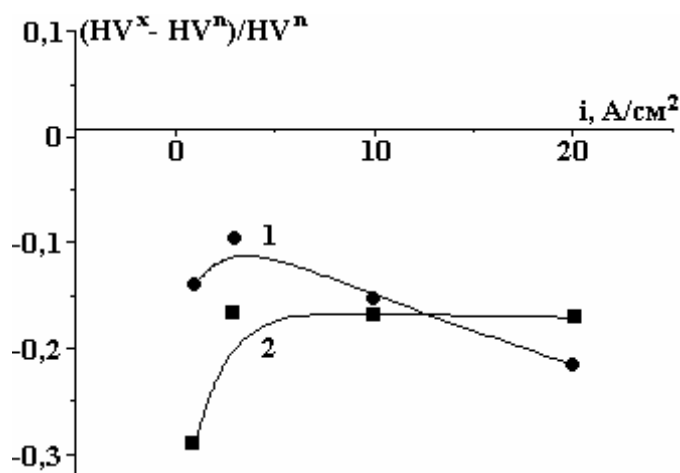


Рис. 9. Влияние плотности тока на относительное разупрочнение поверхности при скоростях вращения ВДЭ, об/мин: 290 (1) и 2000 (2)

Анодная обработка в импульсных условиях. В [2] продемонстрированы широкие возможности управления микротвердостью поверхности использованием импульсных режимов обработки на примере анодного травления СоW покрытий. Попытка исследования влияния импульсных условий травления на шероховатость поверхности и ее микротвердость была предпринята и в настоящей работе (рис. 11, 12). Обработку проводили при плотности тока в импульсе 10 А/см² и длительности импульса 0,5 с, изменяя длительность паузы в интервале 0,1–3 с. Во всех случаях получены значения шероховатости более высокие, чем при использовании постоянного тока той же плотности, а также степень разупрочнения была более высокой. Возможная причина наблюдаемых явлений заключается в снижении средней температуры поверхности. Это, конечно же, не означает, что импульсные условия неэффективны применительно к обработке азотированных поверхностей. Поиск более эффективных импульсных условий обработки должен быть предметом отдельного исследования.

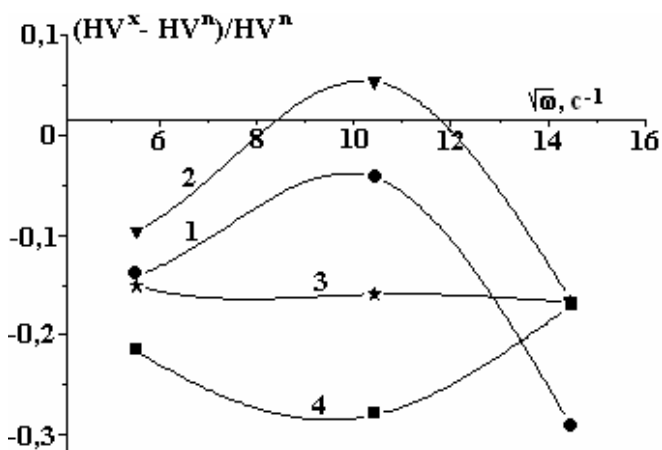


Рис. 10. Влияние скорости вращения ВДЭ на относительное изменение микротвердости после обработки азотированных поверхностей при плотностях тока, A/cm^2 : 1 – 1; 2 – 3; 3 – 10; 4 – 20

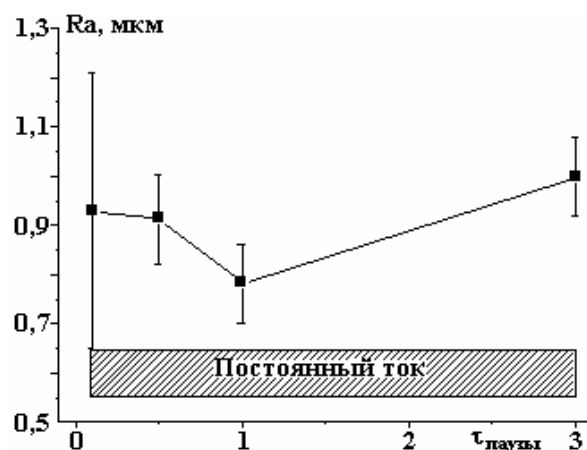


Рис. 11. Влияние длительности паузы анодного растворения азотированной поверхности стали при ее импульсном растворении (плотность тока в импульсе – $10 A/cm^2$, длительность импульса – $0,5 c$) на шероховатость поверхности после обработки

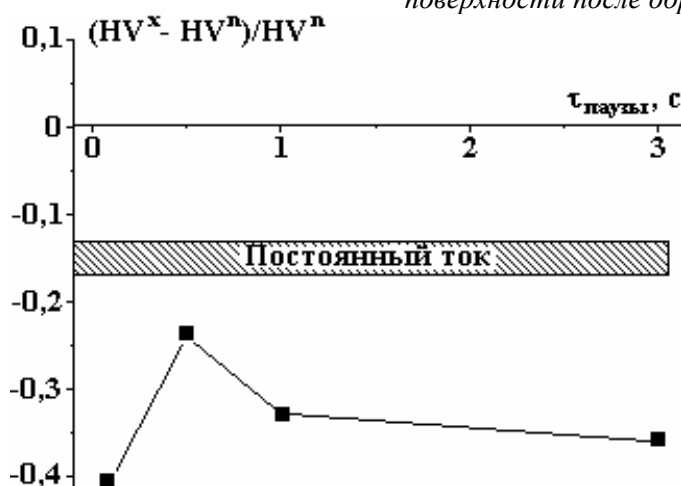


Рис. 12. Влияние длительности паузы анодного растворения азотированной поверхности стали при ее импульсном растворении (плотность тока в импульсе – $10 A/cm^2$, длительность импульса – $0,5 c$) на разупрочнение поверхности после обработки

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенного исследования демонстрируют взаимосвязь между макрокинетикой анодных процессов в условиях электрохимического растворения азотированных поверхностей стали в хлоридном электролите и такими технологическими показателями, как шероховатость поверхности и ее микротвердость. Показано, что и минимальная шероховатость поверхности, и максимальная микротвердость, практически сохраняющие свои значения исходной поверхности до обработки, достигаются при условии использования высоких плотностей тока ($\sim 50 A/cm^2$) и интенсивных гидродинамических режимов обработки, которые могут обеспечить обработку при столь высоких скоростях. С точки зрения макрокинетики растворения это означает, что обработка должна осуществляться в режиме термокинетической неустойчивости (постоянного образования и разрушения поверхностных слоев при достижении критического перепада температур и “теплого взрыва” [10, 19]). Показано, что условием перехода к такому режиму обработки является превышение анодного предельного тока, который при растворении азотированных поверхностей стали ниже, чем неазотированной (при обработке в хлориде одинаковой концентрации), и определяется смешанной кинетикой. Энергия активации этого процесса, определяющая величину критического температурного перепада, существенно зависит от гидродинамических условий обработки.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект №11.817.05.05А “Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами”), а также бюджетного финансирования Приднестровского государственного университета им. Т.Г. Шевченко.

ЛИТЕРАТУРА

1. Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. Anodic Dissolution of Electrochemical Chromium Coatings in Electrolytes for Electrochemical Machining. The Dissolution Rate and Surface Roughness. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(1), 1–8.
2. Silkin S.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. Anodic Treatment of Strengthening the Electrochemical Coatings in Electrolytes for Electrochemical Machining: 1. Micromachining of Co-W Coatings in Nitrate and Nitrate-alkaline Solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011, **47**(4), 295–307.
3. Datta M., Romankiw L.T. Application of Chemical and Electrochemical Micromachining in Electronic Industry. *J. Electrochem. Soc.* 1989, **136**(6), 285C–293C.
4. Белкин П.Н. *Электрохимико-термическая обработка металлов и сплавов*. М.: Мир, 2005.
5. Silkin S.A., Pasinkovskii E.A., Petrenko V.I., Dikusar A.I. High Rate Anodic Dissolution in Chloride Solutions of Steel after Electrothermochemical Treatment. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2008, **44**(5), 343–352.
6. Dinan T.E., Matlosz M., Landolt D. Experimental Investigation of the Current Distribution on a Recessed Rotating Disk Electrodes. *J. Electrochem. Soc.* 1991, **138**(10), 2947–2951.
7. Dikusar A.I., Redkozubova O.O., Yushchenko S.P., Kriksunov L.B., Harris D. Role of Hydrodynamic Conditions in the Distribution of Anodic Dissolution Rates in Cavity Etching Regions During Electrochemical Micromachining of Partially Insulated Surfaces. *Russian J. Electrochem.* 2003, **39**(10), 1073–1077.
8. Landolt D., Muller R.H., Tobias C.W. *Transport Processes in ECM. Fundamentals of Electrochemical Machining* (Ed. By Ch.L. Faust). Princeton: 1971, 200–226.
9. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Петренко В.И., Петров Ю.Н. *Электродные процессы и процессы переноса при электрохимической размерной обработке металлов*. Кишинев: Штиинца. 1983.
10. Дикусар А.И., Энгельгардт Г.Р., Молин А.Н. *Термокинетические явления при высокоскоростных электродных процессах*. Кишинев: Штиинца. 1989.
11. Давыдов А.Д., Козак Е. *Высокоскоростное электрохимическое формообразование*. М.: Наука, 1990.
12. Kuo H.C., Landolt D. On the Role Mass of Transport in High Rate Dissolution of Iron in Concentrated Chloride Media. *Electrochim. Acta.* 1975, **20**(5), 393.
13. Плесков Ю.В., Филиновский В.Ю. *Вращающийся дисковый электрод*. М.: Наука. 1972.
14. Dikusar A.I., Redkozubova O.O., Yushchenko S.P., Yahova E.A. Anodic Dissolution of Armco Iron in a Mixed Kinetics Mode: Effect of Macroscopic Heterogeneity. *Russian J. Electrochem.* 2002, **38**(6), 632–637.
15. Киргинцев А.И., Трушников Л.Н., Лаврентьева В.Г. *Растворимость неорганических веществ в воде*. Справочник. Л.: Химия, 1972.
16. Piontelli R., Biandi G., Bertocci U., Guersi C., Bivolta B. Metmethoden der Polarisationsspannungen II. *Z. Electrochem.* 1954, **58**(1), 54–64.
17. McGeough J.A. *Principles of Electrochemical Machining*. 1974.
18. Гамбург Ю.Д., Давыдов А.Д., Харкац Ю.И. Изменение шероховатости при анодном растворении и катодном выделении металлов (обзор). *Электрохимия*. 1994, **30**(4), 422–443.
19. Engelgardt G.R., Dikusar A.I. Thermokinetic Instability of Electrode Processes. Part 1. Theoretical Analysis. *J. Electroanal. Chem.* 1986, **207**(1), 1–11.

Поступила 01.07.11

Summary

The research into regularities of anode dissolution of nitrated layer on steel 45 on small depths after chemico-thermal processing is presented. The anode dissolution process was followed by means of rotating disk electrode with partially isolated surface in 2M NaCl. The interrelation between macrokinetics of anode processes and such technological indicators as surface roughness and microhardness of nitrated steel is established. It was shown that the minimal surface roughness and the maximal microhardness not changing practically after the surface processing, can be reached under high current densities ($\sim 50 \text{ A/cm}^2$) and intensive hydrodynamic modes of processing, that is, in a state of thermokinetic instability (with constant formation and destruction of blankets on sample surface when a critical temperature drop and “thermal explosion” are achieved) which arises if the anodic limiting current is exceeded.

ДЕТАЛИЗАЦИЯ И ОБЩАЯ МОДЕЛЬ ЭЛЕКТРОННОЙ ОБРАБОТКИ ПОВЕРХНОСТЕЙ ЗАРЯЖЕННЫХ ПЛАЗМОИДОВ (ОТ АТОМНЫХ ЯДЕР ДО БЕЛЫХ КАРЛИКОВ, НЕЙТРОННЫХ ЗВЕЗД И ЯДЕР ГАЛАКТИК).

САМОКОНДЕНСАЦИЯ (САМОСЖАТИЕ) И КЛАССИФИКАЦИЯ ЗАРЯЖЕННЫХ ПЛАЗМЕННЫХ СТРУКТУР – ПЛАЗМОИДОВ.

Часть I. Общий анализ конвективных кумулятивно-диссипативных процессов, обусловленных нарушением нейтральности.

Метастабильные заряженные плазмиды и плазменные линзы

Ф.И. Высикайло

ФГУ «Технологический институт сверхтвердых и новых углеродных материалов»,
ул. Центральная, дом 7а, г. Троицк, 142190, Московская обл., Россия, filvys@yandex.ru

Проводится анализ исследованных процессов кумуляции и диссипации потоков электронов в поляризующихся плазменных структурах с распределенным в пространстве электрическим зарядом. Доказывается, что слабое нарушение нейтральности (на уровне 10^{-18}) из-за выдавливания электронов из структур приводит к распылу (отскоку) ранее гравитирующих нейтральных структур. Так как длина волны де Бройля электрона во много раз больше длины волны де Бройля нуклона или атомного ядра при их равных температурах, то при конденсации вещества в квантовые структуры (в которых происходит вырождение обобществленного электронного газа) обязательно должны происходить нарушение нейтральности и генерация огромных периферийных электрических полей самофокусирующих плазмид и тем самым выступающих динамическим поверхностным натяжением. Электрические поля являются эффективными катализаторами термоядерных реакций, приводящих к нейтронизации сжимаемого гравитацией вещества.

В новом качестве подтверждается идея А. Эйнштейна об эквивалентности массы и энергии. Эквивалентность проявляется в аналогичной функциональности в процессах пульсаций (фокусировке и отскоке) «излишней» энергии в обобщенной 2D-задаче Кеплера и «излишней» массы в 3D-задаче Высикайло – Чандрасекара о кумуляции и диссипации волн де Бройля в квантовых звездах (пульсирующая аккреция квантовых звезд) с массой больше Чандрасекаровской ($\sim 1,46$ массы Солнца). Предложен новый механизм (тип) термоядерного реактора у поверхности заряженных квантовых звезд и плотных ядер обычных звезд и планет. Ускорение электронов до МэВ энергий в синергетических электрических полях нескомпенсированных заряженных частиц в ядрах гигантских плазмидов – квантовых звезд и их трансмутация в приповерхностном слое с огромными электрическими полями в нейтроны в реакциях с протонами является основой такого механизма. При возникновении динамического поверхностного натяжения, обусловленного кулоновскими силами, происходит кумуляция плазмы и энергии в сжимающихся скачках электрического поля.

УДК 537.5

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что закон Кулона (и соответственно уравнение Пуассона для электрического поля в области заряженных структур с распределенным в 4D-пространстве-времени объёмным зарядом) работает в огромном диапазоне характерных размеров от $R \sim 10^{-15}$ м (размеры атомного ядра) до 10^{26} м (размеры видимой Вселенной). Эти размеры соответствуют характерным частотам конвективных процессов, происходящих со скоростью света, в диапазоне от 10^{24} до 10^{-18} с⁻¹. Последняя частота соответствует времени прохождения света через видимую Вселенную.

Нарушение нейтральности нуклонов в атомных ядрах существенно. Нейтронов и протонов в атомных ядрах практически одинаковое количество, и параметр нескомпенсированности заряда $\alpha_i = n_i/n \approx 1/2$. Здесь n_i – плотность частиц с нескомпенсированным положительным зарядом, n – плотность всех нуклонов (протонов и нейтронов).

Нарушение нейтральности в структурах в газоразрядной плазме не столь велико, и α_i в структурах, представленных на рис. 1–4, не превышает 10^{-6} . Однако ряд основных свойств заряженных или поляризованных в 3D-пространстве метастабильных структур – плазмидов, самоконденсирующихся в кулоновских потенциальных ямах, являются общими. Поэтому следует хотя бы в общих чертах обобщить опыт, накопленный при исследовании заряженных структур со скачками (ударными вол-

нами) электрического поля (рис. 5) или потенциальными ямами для электронов (рис. 5, в–г) с размерами от 10^{-15} м до квантовых звезд (10^{10} м). Это обобщение представляется весьма полезным в системном понимании фрактализующихся конкретных «загадочных» 4D-конечномерных динамических явлений формирования, пульсирования и продолжительного существования различных плазменных структур – плазмоидов, в частности в газоразрядной плазме (рис. 1–4) и полупроводниках. Автор доказывает, что необходимо применять, исследовать, постоянно верифицировать и детализировать общую идею, представленную в виде схемы на рис. 5, в различных естественных науках (атомной физике, нанотехнологиях, астрофизике, газоразрядной плазме и др.).

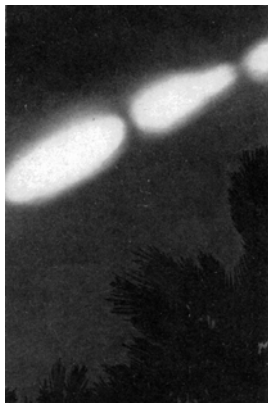


Рис. 1. Четочная молния. Внизу фотографии видны листья пальмы с диаметром $\approx 0,5$ м

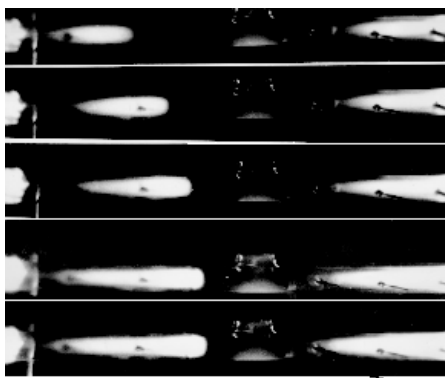


Рис. 2. Разряд в трубке в азоте в зависимости от тока разряда при $P = 15$ Торр [1, 2]. Катод – слева, анод – справа. Разряд возмущен пучком быстрых электронов с энергией ~ 100 кэВ, вводимых через окно в центре трубки. У катодного пятна (горошина на катоде) наблюдается классическое фардеево темное пространство. За окном в режиме слаботоочного разряда (1-я и 2-я фотографии) наблюдаются маленькие светящиеся области, следующие за ними аналоги фардеева темного пространства и далее по стрелке конические светящиеся области, указывающие на расфокусировку электронов за темной областью

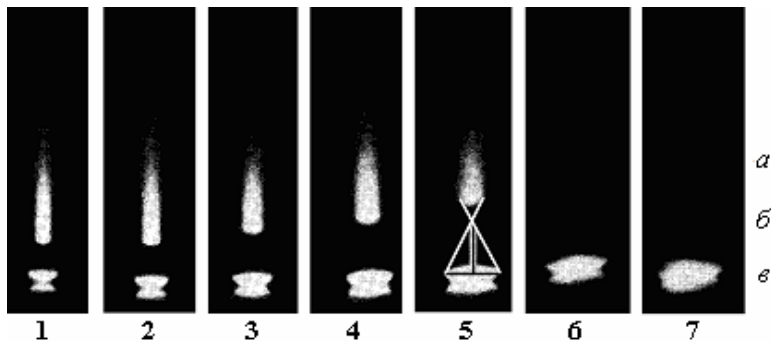


Рис. 3. Зависимость ширины цилиндрического самофокусирующегося разряда в азоте особой чистоты от тока [3], I , мА 0,6 (1); 0,8 (2); 1,1 (3); 1,65 (4); 2,2 (5, определение точки либрации); 2,9 (6); 3,25 (7); $P = 5$ Торр. а – положительный столб (с синим расходящимся к аноду свечением, которое не фиксируется фотографически), б – фардеево темное пространство, в – отрицательное свечение или катодное пятно (нижнее пятно-блик на зеркально-полированном электроде)

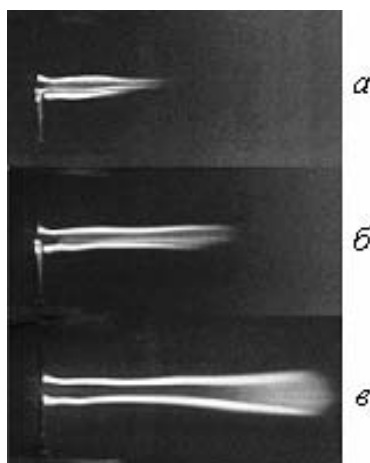


Рис. 4. Внешний вид разряда постоянного тока между иглами в аэродинамической трубе при $M = 6$, $P_0 = 50$ атм, $P = 28$ Торр, $D_0 = 3$ мм и при различных значениях тока I и напряжении U (а–в): а) – $I = 0,2$ А, $\langle U \rangle = 2,45$ кВ; б) – $0,5$ А, $\langle U \rangle = 1,95$ кВ; в) 1 А, $\langle U \rangle = 1,7$ кВ. Наблюдаются незамкнутые цилиндрические электрические шнуры со стратами вниз по горизонтальному потоку. Игла – катод (заземлен) – внизу. Время экспозиции - $1/60$ с [4]

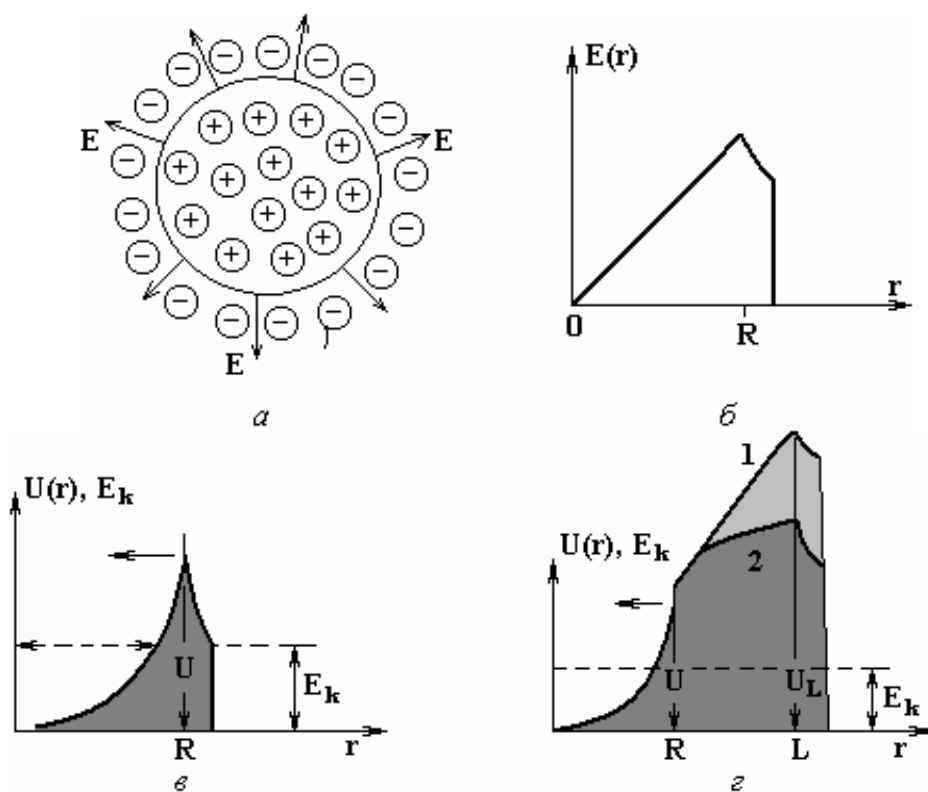


Рис. 5. а) Модель плазмоида с радиусом R как супраатома (использованная в [5–10] для объяснения физического принципа легирования нанокompозитных материалов и управления их свойствами). б) Профиль со скачком электрического поля $E(r)$ в заряженной сферической структуре, представленной на рис. 5,а. Соответственно аналогичны зависимости в виде скачка для параметра E/N , T_e – температуры электронов ($T_e \sim (E/N)^{2/3}$), P_e – давления электронов в плазменных структурах. в) Потенциальный барьер $U(r)$ для свободных отрицательно заряженных частиц в скачке электрического поля, греющего их на периферии заряженной сферической структуры до энергий $E_k > 0$. г) Потенциальный барьер $U(r)$ для свободных отрицательно заряженных частиц в скачке электрического поля, греющего их на периферии заряженной цилиндрической структуры с длиной L . Характерный поперечный размер потенциальной ямы в этом случае превышает радиус структуры и определяется её длиной ($\approx L$). Кривая 1 соответствует плоскостной симметрии (3D-прямоугольник); 2 – цилиндрической симметрии (3D-цилиндр конечных размеров: R и $L \ll \infty$)

УДАРНЫЕ ВОЛНЫ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ИЛИ СКАЧКИ, ФОРМИРУЮЩИЕ ЗАРЯЖЕННЫЕ МЕТАСТАБИЛЬНЫЕ КУЛОНОВСКИЕ РЕЗЕРВУАРЫ (ПЛАЗМОИДЫ) ДЛЯ КИНЕТИЧЕСКОЙ ЭНЕРГИИ ЭЛЕКТРОНОВ

Резерфорд в начале 20-го века установил в своих экспериментах, что атомные ядра очень малы ($R \sim 10^{-15}$ м) и заряжены положительным зарядом и, значит, окружены стационарными скачками электрического поля с напряженностью до 10^{21} В/м (рис. 5,а). Согласно капельной модели атомного ядра и теореме Гаусса получаем следующий профиль электрического поля в таком стационарном сферически-симметричном скачке (см. рис. 5,б), что соответствует потенциальному барьеру $U(r) = \int eE(r)dr \sim r^2$, то есть $U(R) \sim R^2$, для отрицательно заряженной частицы с энергией $E_k > 0$ (рис. 5,в). При напряженностях электрических полей $\sim 10^{22}$ В/м плотность энергии электрического поля в сферически-симметричном скачке P_E уже сравнима с плотностью энергии массы m_0 в атомном ядре с объёмом V_0 ($P_E = \epsilon_0 E^2/2 \sim m_0 c^2/V_0$). Это стационарные скачки электрического поля или электрического потенциала, формирующиеся на границе сферически-симметричных заряженных структур. Эти скачки электрического потенциала, по-видимому, эффективно стабилизируют в атомных ядрах нейтроны от их разрушения при β -распаде, фокусируя электроны обратно в атомное ядро.

Движущиеся скачки электрического поля (слои объёмного заряда или ударные волны с нарушением нейтральности) в 1964 г. открыл в полупроводниках Ганн [11]. Их называют доменами электрического поля. Визуально наблюдаемые ударные волны с нарушением нейтральности в газоразрядной плазме открыты теоретически в [12] в 1985 г. и исследованы численно и экспериментально в работах [1–2, 13–15] (см. рис. 2). Тем не менее, бислой объёмного заряда в атоме или самоконденсацию объёмного заряда первым открыл Резерфорд [16]. В [17] выявлено общее в формировании стационарных скачков объёмного заряда (СОЗ) в атомах, газоразрядной плазме, а также в белых карликах и нейтронных звездах. Показано, что СОЗ, открытые Резерфордом в атомах и автором в 1985 г. [12] в газоразрядной плазме, аналогичны ударным волнам, открытым Махом, и скачкам магнитного поля, открытым Сагдеевым [18]. СОЗ в различных условиях определяются как рядом нелинейных свойств плазмы, так и квантовыми свойствами элементарных заряженных частиц. Общим в СОЗ являются нарушение нейтральности, возникновение существенных электрических полей, фокусирующих или диссипирующих электроны, изменяющие длины волн де Бройля ионов и свободных вырожденных электронов, и тем определяющих структуроформирование конвективных кумулятивно-диссипативных (КД) структур и их характерные размеры от 10^{-15} до 10^8 м и более. Далее исследуется обжатие плазмы ударными волнами или скачками электрического поля с нарушением нейтральности.

Нарушение нейтральности в плазмоидах обусловлено тем, что электроны более подвижны и быстрее покидают плазмоиды, чем массивные и малоподвижные ионы. Нескомпенсированные электронами ионы своим распределённым в пространстве зарядом формируют профили синергетического (общего) электрического поля, возвращающего (или запирающего), казалось бы, свободные электроны. Вот эти самоорганизующиеся в среде профили электрического поля, существенно определяющего структуроформирование плазмоидов, и представлены на рис. 5,б. Эти профили качественно совпадают с профилями в атомном ядре. Особо следует отметить, что характерный размер потенциальной ямы для электронов во всех направлениях определяется наибольшим размером заряженной структуры (рис. 5,з), и эффективный объём запирающего или конденсации электронного газа может быть $\sim \pi L^3 \gg 4\pi R^3/3$. В этом проявляется синергетический размерный эффект электрического поля заряженных структур в запирающей области их действия «свободных» частиц противоположного заряда. Из сказанного, казалось бы, следует, что распределённые в пространстве заряженные структуры более стабильны и их влияние более дальнотящее, чем заряженные структуры со сферической симметрией (рис. 5,в и з). Возможно, по этой причине в слабых разрядах всегда вначале формируются плоскостные структуры – страты, а затем в разряде формируется цилиндрически симметричные электрические шнуры (рис. 2, 4) или дуги. Однако не следует забывать о внешних факторах, существенно определяющих самоорганизацию и жизнедеятельность заряженных структур между электродами. Так, без катодного пятна ток через разрядный промежуток мизерный. Следовательно, катодные пятна, представляющие собой эллиптические плазменные структуры [19] (рис. 3), обладают не менее уникальными кумулятивно-диссипативными свойствами.

РАЗМЕРНЫЕ ЭФФЕКТЫ ИЗ-ЗА НАРУШЕНИЯ НЕЙТРАЛЬНОСТИ

Эквивалентность функционирования заряженных структур во всех диапазонах характерных размеров обусловлена генерацией скачка электрического поля у их поверхности (рис. 5). Величина электрического поля у поверхности однородно заряженной 3D-структуры согласно теореме Гаусса:

$$E(R) = R\rho/k\varepsilon\varepsilon_0 \quad (1)$$

определяется плотностью заряда ρ , **размером** положительно **заряженной структуры** R и геометрическим фактором $k = 1, 2, 3$ при плоскостной, цилиндрической и сферической симметрии соответственно (рис. 5,а). При больших размерах R периферийные электрические поля (рис. 5,б) могут быть **огромны** (даже при незначительной плотности нескомпенсированного заряда ρ), а их роль в плазменных процессах **всё определяющей** [20], так как частота ионизации экспоненциально зависит от параметра E/N . При этом потенциальный барьер $U(r)$, запирающий электроны или другие отрицательно заряженные частицы в потенциальной яме – плазмоиде (рис. 5,в,г), растёт с характерным размером как R^2 для всех типов симметрии от центра к периферии заряженной структуры и тем запирает (кумулирует, фокусирует) внутри себя **свободные** частицы с огромными кинетическими энергиями – $0 < E_k < \rho R^2 / 2k\varepsilon\varepsilon_0$ для сферически-симметричных плазмоидов или с большими энергиями (см. рис. 5,г) для случая цилиндрической или плоскостной симметрии плазмоидов, для которых величина потенциальной ямы определяется $\ln L$ или L соответственно. Это синергетический (совместный) кумулятивный размерный эффект, обусловленный особенностями 3D-размерных заряженных структур – плазмоидов (рис. 5,б–г). При этом для цилиндрических и плоскостных (страт) плазмоидов объём фокусировки электрическим полем электронов и величина потенциальной ямы определяются максимальным характерным размером L (см. рис. 5,г). При наличии вращения у поляризованных плазмоидов (рис. 5,а) появляется магнитное поле. Детализируем этот **кулоново-размерный эффект** для любых заряженных плазмоидов, **открытый впервые, по-видимому, автором данной работы**.

ОБЖАТИЕ ПЛАЗМОИДОВ УДАРНЫМИ ВОЛНАМИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ИЛИ ДАВЛЕНИЕМ ПЕРИФЕРИЙНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ P_E

Кулоновское обжатие атомных ядер отрицательно заряженными периферийными электронами или мезонами и тем, по-видимому, стабилизирующих нейтроны по схеме рис. 5,а, – это пока ещё в деталях не решённая проблема, хотя принцип кумуляции отрицательно заряженных частиц скачком электрического поля обратно в атомное ядро можно изобразить схематически (см. рис. 5, б).

Предложенной автором кулоновское статическое обжатие или физическое легирование ловушками для свободных электронов по схеме рис. 5, б является уже исследуемым и признанным фактом в нанотехнологиях [5–10]. Физическое легирование ловушками для электронов позволяет управлять параметрами и свойствами наноконструкций. Модель рис. 5,в позволила предсказать и исследовать квантово-размерные эффекты, обусловленные резонансным поляризационным захватом электронов в полые молекулы C_{60} , C_{70} и нанотрубки – поляризующиеся резонаторы для волн де Бройля электронов [5–10]. В [6] высказано предположение, что кулоновское обжатие положительно заряженных структур по схеме рис. 5,а может осуществляться не только отрицательно заряженными ловушками для свободных электронов, например эндоионами фуллеренов, но и самими свободными электронами. Такое обжатие электронами заряженных плазменных структур по схеме рис. 5,а полностью соответствует модели атома, молекуле или супраатома или гипермолекуле. Динамическое обжатие **заряженных** 3D-структур монослоем высокоэнергетичных обобществлённых электронов приводит к генерации динамического поверхностного натяжения вокруг ограниченной слоем электронов структуры (обжатого супраиона) и формированию сходящейся к центру кумуляции ударной волны электрического поля, сжимающей слой электронов весь ионизованный газ (см. на стрелку рис. 5,в,г) или иную плазму даже со слабым нарушением нейтральности. В этом слое нет места иным частицам, кроме электронов. Эта модель соответствует модели электронных оболочек атомов. Сжатие супраатома – плазмоида – будет происходить, пока внешнее давление электронов в скачке электрического поля не уравновесится давлением электронов в сжатом скачком плазмоиде. Эта схема в деталях поясняет остановку гравитационного коллапса белого карлика давлением сжатого вырожденного ферми-газа электронов и поясняет кумуляцию плазмы в сферические и цилиндрические плазмоиды. Работу по радиальному сжатию заряженного плазмоида в газовом разряде в конечном итоге совершает внешняя ЭДС, изначально заряжающая плазмоид. В данной работе проводится исследование такого динамического поверхностного натяжения или кумулирующей плазму ударной волны в заряженных плазменных структурах. В первую очередь это динамическое натяжение обусловлено давлением свободных внешних электронов (рис. 5,а, б), греющихся синергетическим электрическим полем заряженных положительным зарядом внутренних частей плазмоидов (рис. 5,б). Максимальной величины напряжённости синергетических электрических полей достигают на периферии, на расстоянии R (или $\sim L$) от центра заряженных 3D-структур – плазменных линз для электронов (рис. 5,б). В соответствии

с этим здесь же достигается максимальная средняя энергия свободных электронов, захваченных в ловушку, или их температура – T_e , а следовательно, максимально здесь и давление электронов P_e . Поведение и характерные размеры плазменных структур определяются всем набором конвективных и диффузионных процессов, происходящих и доминирующих в заряженных плазмоидах – самоформирующихся энергетических резервуарах для кинетических энергий электронов, запертых в этих ловушках. Далее проведём классификацию этих кулоновских структур – энергетических самоорганизующихся мешков – ловушек для энергии, заряда и массы электронов.

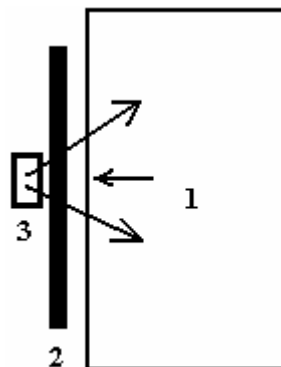


Рис. 6. Схема атома (квантовой звезды или кулоновской фокусирующей линзы) согласно исследованиям Резерфорда [16, 21]: 1 – электронная оболочка (наноразмер), 2 – кулоновская мембрана (кулоновское силовое поле, сжимающее длины волн де Бройля электронов от нано- к фемторазмеру – CO3), 3 – атомное ядро (фемторазмер)

Типы кулоновских структур. В соответствии с вышесказанным кулоновские поляризованные 4D-структуры могут быть:

- 1) кумулятивными, то есть сжимающимися скачком электрического поля (рис. 5 и 6), если давление периферийных электронов больше, чем внутри плазмоида;
- 2) диссипативными, то есть рассеиваемые объемным зарядом ионов (отскок ионов от их объемного заряда), или если давление электронов внутри плазмоида стало больше периферийного;
- 3) квазистационарными или стационарными, то есть находящимися в равновесии сил фокусировки и диссипации (рис. 5,а);
- 4) при генерации двух разнесенных в пространстве отражающих зеркал (как, например, в магнитных ловушках) возможно формирование пульсирующих кумулятивно-диссипативных плазменных структур [21].

Определенные особенности поведения заряжающихся пульсирующих структур проявляются в аналогичной функциональности в процессах пульсаций (фокусировка и отскок) «излишней» энергии в обобщенной 2D-задаче Кеплера и «излишней» массы в 3D-задаче Высикайло–Чандрасекара о кумуляции и диссипации волн де Бройля в квантовых звёздах (пульсирующая аккреция поляризующихся квантовых звезд) с массой больше Chandrasekara (~ 1,46 массы Солнца) [21]. Эта особенность является сутью супермощного импульсно-периодического термоядерного реактора, наиболее эффективно работающего в квантовых звездах. Далее в части 2 рассмотрим функционирование такого открытого автором в [21] кулоновского пульсирующего термоядерного реактора.

КЛАССИФИКАЦИЯ ФУНКЦИЙ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СВОБОДНЫХ ЭЛЕКТРОНОВ, ОГРАНИЧЕННЫХ КУЛОНОВСКИМ ПОТЕНЦИАЛЬНЫМ БАРЬЕРОМ В ПЛАЗМЕННЫХ СТРУКТУРАХ

Как установлено Таунсендом, в слабоионизованной плазме (со степенью ионизации ниже 10^{-6}) основным параметром является параметр E/N . Здесь N – плотность частиц нейтрального газа. При этом функция распределения электронов по энергиям является Больцмановской и все процессы переноса и рождения определяются параметром E/N (или E/P , как это отметил впервые Столетов в 1889 г. в Журнале Русского физ.-химического общества, ч. Физическая. **21**, с. 159). По мере увеличения степени ионизации ($\alpha_i = n_e/N \sim 10^{-(5 \pm 2)}$) повышается роль процессов максвеллизации, функция распределения электронов по энергиям становится Максвелловской и в качестве основного параметра можно использовать температуру свободных электронов T_e . Известно, что при дальнейшем увеличении степени ионизации газа и сравнении характерной длины волны де Бройля электрона с характер-

ным расстоянием между свободными электронами происходит вырождение электронного газа, и он уже подчиняется статистике Ферми-Дирака. Оценим концентрацию электронного газа, обжимающего плотным слоем поверхность плазмоида в этом случае. Для возбуждения свечения молекул воздуха в обычной атмосфере средняя энергия электронов E_e должна быть порядка 1 эВ, что соответствует длине волны де Бройля $\lambda_{e1} \approx 12,25/E_e^{0,5} [\text{Å}] = 1,225 \text{ нм}$. Здесь средняя энергия E_e - в эВ. В свою очередь эта длина волны соответствует критической плотности вырожденного электронного газа $n_{eF} = 1/\lambda_{e1}^3 = 5,5 \cdot 10^{26} \text{ м}^{-3}$ или $5,5 \cdot 10^{20} \text{ см}^{-3}$. Эта величина в 20 раз больше плотности нейтрального газа воздуха – $2,7 \cdot 10^{19} \text{ см}^{-3}$. Встаёт вопрос: а возможно ли кулоновское самосжатие (кулоновская компрессия, кулоновская кумуляция объёмного заряда) ионизованного газа скачком электрического поля до таких плотностей, то есть возможно ли движение кулоновского барьера по стрелке к центру заряженной структуры (см. рис. 5, в, г), обусловленное кулоновским поверхностным натяжением, действующим на поверхность заряженного плазмоида? И какие ЭДС на такое сжатие способны? Самофокусировка плазмоидов при определённых условиях возможна (рис. 1, 2). Такое обжатие имеет место в металлах и других материалах, в которых часть электронов обобществлена. Концентрация свободных от атомных ядер, но локализованных у поверхности металлов обобществлённых электронов, ответственна за скин-эффект в проводниках. Других сил, кроме сил электромагнитных и инерционных, в конденсированных средах нет. Гравитация в мезомире – ничтожна.

КУЛОНОВСКОЕ ОБЖАТИЕ СТРУКТУР ИЗ КОНДЕНСИРОВАННЫХ СРЕД ВОЛНАМИ ДЕ БРОЙЛЯ ЭЛЕКТРОНОВ. КЛАССИФИКАЦИЯ МЕТАСТАБИЛЬНЫХ ПЛАЗМОИДОВ СО СВОБОДНЫМИ ЭЛЕКТРОНАМИ

Согласно гипотезе де Бройля частицы ведут себя как волны при характерных размерах, сравнимых с их длиной волны де Бройля. Такое поведение описывает квантовая механика. Масса электронов мала, и поэтому квантовые свойства электронов проявляются тогда, когда ещё нуклоны и атомные ядра ведут себя как обычные частицы. Отличие масс свободных электронов и атомных ядер (соответствующее отличие их характерных длин волн де Бройля $\lambda_e \gg \lambda_i$) приводит в итоге к квантово-механическому разделению зарядов по схеме рис. 5, а. Это квантово-механическое разделение происходит не только на размерах атомов, но и на размерах любых плазмоидов со свободными обобществлёнными электронами, для которых:

$$n_e \lambda_e^3 \geq 1, \text{ а } n_i \lambda_i^3 \ll 1. \quad (2)$$

Условия (2) и приводят к квантово-механическому разделению зарядов, нагреву электронов в поле ионов или атомных ядер, охлаждению положительно заряженных ядер и выравниванию длин волн де Бройля обобществлённых электронов и положительно заряженных ядер атомов. В случае обычных разрядов формирование заряженных плазмоидов происходит в результате вытягивания малой части электронов из плазмоидов. В соответствии с ранее сказанным можно провести классификацию метастабильных квазистационарных плазмоидов по плотности (свободных или обобществлённых внутри плазмоида) обжимающих плазмид электронов (см. рис. 7).

Классические плазмоиды	—	Больцмановские плазмоиды	$n_e < 10^{19} \text{ м}^{-3}$
	—	Максвелловские плазмоиды	$n_e > 10^{19} \text{ м}^{-3}$
Квантовые или Ферми-Дираковские плазмоиды	—	Фермиевские плазмоиды	$n_e > 10^{26} \text{ м}^{-3}$
	—	Белые карлики	
	—	Нейтронные звезды	
	—	Черные дыры	

Рис. 7. Схема фрактализации (классификации по Высыкайло) метастабильных плазмоидов по функции распределения запертых потенциальным барьером, обобществлённых и свободных внутри кулоновского барьера электронов

В таблице приведены параметры плазм, обжатых монослоем обобществлённых электронов с кинетическими энергиями E_e и соответствующими им длинами волн де Бройля λ_e на их поверхности согласно схеме рис. 5. Расчёты характерных длин волн де Бройля λ_e при заданных энергиях проводились по [16]: $\lambda_e \approx 12,25(1 - 0,489 \cdot 10^{-6} \cdot E_e)/E_e^{0,5} [\text{Å}]$. E_e – энергия обжимающих заряженный плазмид электронов в эВ. Зависимости длины волны де Бройля для протонов λ_p , приведенные в таблице, взяты из табл. 18 в [16]. P_e – давление электронного газа или плотность кинетической энергии в плазмиде, обжатом монослоем высокоэнергетичных электронов, в таблице оценено снизу, так как согласно схе-

ме рис. 5 при наличии кулоновской потенциальной ямы свободные (в том числе и вырожденные) электроны с большей кинетической энергией сосредоточиваются в центре плазмоида, ограниченного скачком электрического потенциала. Согласно таблице Ферми-Дираковские плазмоиды увеличивают плотность своей внутренней энергии (или давление P_e) более чем в 300 раз ($P_e \approx E_e^{5/2}$) при увеличении энергии обжимающих плазмоид электронов всего лишь в десять раз для нерелятивистских электронов и при релятивистских энергиях электронов плотность накапливаемой энергии из-за кулоновской кумуляции растет, как E_e^4 , то есть в 10^4 при увеличении E_e в 10 раз. Вот такие зависимости следуют из проведенного нами анализа кумуляции энергии в самоорганизующихся энергетических резервуарах для накопления кинетической энергии запертых кулоновским потенциалом свободных от атомных ядер электронов (рис. 5, в, г). Так формируется супраатом – заряженный метастабильный плазмоид с фокусирующей кулоновской мембраной. В качестве обжатия выступает огромная кинетическая энергия электронов, захваченных самоорганизующимся кулоновским барьером. При этом полная энергия захваченных и запертых кулоновским барьером электронов существенно больше нуля (рис. 5). Такие плазменные структуры являются метастабильными (рис. 5, в, г) и при нарушении кулоновской мембраны могут взрываться, высвобождая ранее сфокусированную мембраной огромную кинетическую энергию запертых свободных электронов. Разрушения квантовых метастабильных звезд могут сопровождаться мощным гамма-излучением.

Зависимость параметров плазмы водорода от E_e – кинетической энергии монослоя электронов, обжимающих плазмоид (рис. 5, а–г)

E_e , эВ	λ_e , 10^{-10} м	λ_p , 10^{-10} м	n_e , 10^{30} м $^{-3}$	$\psi = E_e/E_{p,n}$	ρ_H , 10^3 кг/м 3	P_e , ГПа
1	12,25		$> 5,5 \cdot 10^{-4}$	1		$> 88 \cdot 10^{-3}$
10	3,9	$0,9 \cdot 10^{-1}$	$> 1,7 \cdot 10^{-2}$	1		> 28
13,6	3,34	$7,6 \cdot 10^{-2}$	$2,7 \cdot 10^{-2}$	1	1,7	
200	0,86	$2 \cdot 10^{-2}$	1,6	$m_p/m_e = 1836$	10	$> 51 \cdot 10^4$ $5 \cdot 10^{13}$ Дж/м 3
400	0,61	$1,4 \cdot 10^{-2}$	4,4	1836		
10^4	$1,2 \cdot 10^{-1}$	$2,9 \cdot 10^{-3}$	$5,8 \cdot 10^2$	1836	10^3	$> 9,3 \cdot 10^8$
10^5	$3,7 \cdot 10^{-2}$	$9,0 \cdot 10^{-4}$	$1,9 \cdot 10^4$	1836		$> 3,0 \cdot 10^{11}$
$2,5 \cdot 10^5$	$\lambda_w \sim 2,1 \cdot 10^{-2}$ Белый карлик		$1,1 \cdot 10^5$	1836		$> 4,4 \cdot 10^{12}$ $4 \cdot 10^{21}$ Дж/м 3
10^6	$\lambda_w \sim 0,9 \cdot 10^{-3}$ Белый карлик	$2,9 \cdot 10^{-4}$	$4,2 \cdot 10^6$	$\psi \approx 2m_p c^2/E_e$	$2,6 \cdot 10^6$	$> 6,7 \cdot 10^{14}$ $7 \cdot 10^{23}$ Дж/м 3
10^7	$\lambda_M \sim 1,2 \cdot 10^{-3}$	$0,9 \cdot 10^{-4}$	$5,8 \cdot 10^8$	188	$\sim 10^9$	$> 9,3 \cdot 10^{19}$ $9 \cdot 10^{26}$ Дж/м 3
10^8	$1,2 \cdot 10^{-4}$	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$5,8 \cdot 10^{11}$	18,8	$\sim 10^{13}$	$> 9,3 \cdot 10^{21}$ $9 \cdot 10^{30}$ Дж/м 3
$5 \cdot 10^8$	$\lambda_{p,N} \sim 2 \cdot 10^{-5}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,2 \cdot 10^{13}$	3,8	$\sim 10^{14}$	$> 5,8 \cdot 10^{24}$
10^9	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$7,3 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{14}$	1,9	$\sim 4 \cdot 10^{15}$	$> 9,3 \cdot 10^{25}$ $9 \cdot 10^{34}$ Дж/м 3
ЧД	ЧД	ЧД	ЧД	Черная дыра	$\sim 10^{16}$	
10^{10}	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$1,2 \cdot 10^{-6}$	$5,8 \cdot 10^{17}$	1	$\sim 10^{18}$	$> 9,3 \cdot 10^{29}$

Согласно таблице кумуляция плазмы ударной волной электрического поля, греющего электроны (скачок сгребает плазму и внутри плазмоида $P_e \uparrow$), будет приводить к усилению разделения заряда и усилению бислоя объемного заряда (рис. 5) у поверхности любых плазмоидов, в том числе и в коллапсирующих звездах. Автор рассмотрел в таблице кулоновское обжатие только звезд с водородной плазмой. Учесть все особенности не представляет особого труда, но детализация спектра звезд требует громоздких расчётов. Поэтому и далее при рассмотрении кулоновского обжатия звёзд ограничимся только водородной плазмой и пренебрежём трансмутацией водорода. Положительный объемный заряд всей звезды эффективно ускоряет электроны, идущие к ее центру, и замедляет сходжение к положительно заряженному центру звезды протонов и положительно заряженных ионов, то есть будет их охлаждать, и соответственно при столкновениях с ними будут охлаждаться и нейтроны. На рис. 6 представлена схема такого нагревателя-холодильника, приводящего к коллапсу обычных

звезд (движение плазмы по стрелке рис. 5, в, г и рис. 6) в белые карлики или нейтронные звезды. При этом энергию к ядру плазмоида (или квантовой звезды) требуется подводить (см. табл., P_e), а не отводить, как в случае обычных звезд. Согласно теореме Гаусса $E(R) \approx Rn\alpha_{i1}/3\epsilon_0$. Здесь R – радиус звезды, n – средняя плотность нуклонов, α_{i1} – степень нарушения нейтральности (НН). Полученные результаты можно обосновать и на базе вероятностного подхода, так как и с точки зрения детерминистического [22] или «копенгагенского» подхода [16, 23]. И в том и в другом подходе среднестатистические характерные размеры, занимаемые локализованными частицами, определяются только их импульсом (энергией) [16, 22, 23]. Электрон с кинетической энергией близкой к нулю находится с равной вероятностью во всём Космосе, а значит с большей вероятностью он находится вне плазмоида, что и приводит к квантово-механическому разделению заряда в плазмоиде. Поэтому далее нет оснований различать эти подходы в квантовой механике.

В таблице иллюстрируется соответствие между средними длинами волн де Бройля свободных электронов и протонов и плотностью вещества в обжатой электронами кумулятивно-диссипативной (КД) структуре плазмоида согласно работам [16, 17, 21]. Из условия квазинейтральности (почти нейтральности) всего вещества любой квантовой мезо- или КД-макроструктуры (например, ионизованной давлением) следует приблизительное равенство средних характерных квантово-механических размеров свободных обобществлённых электронов λ_e и ядер атомов λ_N или их волн де Бройля в этой структуре со свободными электронами: $\lambda_e \approx \lambda_N$. Если это соотношение не выполняется в сторону увеличения средней длины волны де Бройля для электронов, то КД-структура из-за гравитации будет выжимать из себя часть объемных электронов. Формируемый объемный заряд положительно заряженных нескомпенсированных нуклонов будет охлаждать положительно заряженные ядра атомов, тем самым увеличивая их λ_N , и будет греть внешним синергетическим (совместным) электрическим полем выжатую часть электронов (рис. 5), уменьшая их эффективную длину волны де Бройля и фокусируя их к центру звезды по схеме на рис. 6 и формируя неравновесный поляризованный плазмоид (рис. 5). Приблизительное равенство характерных размеров волн де Бройля для электронов и ядер атомов накладывает условие на характерные энергии электронов и ядра атомов: $E_e \approx \psi E_N$. Параметр $\psi = E_e/E_N$, где E_e – энергия электронов, E_N – энергия нуклонов, характеризует отношение энергий, электронов и нуклонов при условии квазинейтральности плотного вещества и является индикатором, указывающим в каком состоянии находится плазма - в равновесном ($\psi = 1$) или неравновесном ($\psi \neq 1$) (см. таблицу). В случае плотного водорода (и нерелятивистского электронного газа) параметр $\psi = m_p/m_e = 1836$. Только в этом случае давление уже вырожденного нагретого в бислое электронного газа (рис. 6) может остановить коллапс белого водородного карлика, но для его коллапса нужна огромная энергия в ядре звезды (см. табл.) с плотностью $W_e > 4,4 \cdot 10^{21}$ Дж/м³. Из-за электронной обработки поверхности квантовых звёзд высоко энергетичными электронами, происходит накопление огромной внутренней энергии W_e .

ПЛАЗМЕННЫЕ ЛИНЗЫ И ИХ 3D-КОМПАНОВКА В РАЗРЯДАХ

Как показано в [20, 24] заряженные плазменные 3D-структуры являются линзами, фокусирующими электроны внизу по их потоку в плазменные фокусы. Эти фокусы между заряженными плазмоидами являются аналогами точкам либрации Лагранжа L_1 , которые открыты Эйлером в гравитационных полях разнесённых масс в 1769 г. и автором [20, 24] для полей разнесённых электрических одноимённых зарядов. В плазменных фокусах или точках либрации фокусируются потоки электронов и соответственно падает до нуля напряженность электрического поля. В результате в этих точках исчезает свечение газа (рис. 1–3), то есть свечение разряда структурируется этими точками либрации. Такова основная причина возникновения фарадеева темного пространства в области точки либрации – кумуляции Высикайло-Эйлера между заряженными положительным зарядом плазмоидами (катодным пятном и положительным столбом). На рис. 3 (фото 5) приведена грубая геометрическая схема определения фокуса или точки либрации между положительно заряженными плазмоидами (катодным пятном и положительным столбом). В [20, 24] аналитически вычислены размеры фокусов в режиме наносекундных разрядов, в которых основными процессами являются дрейф электронов и ионизация частиц газа прямым электронным ударом. В работе, в части 2, будет проведен анализ исследованных процессов кумуляции и диссипации потоков электронов в поляризующихся плазменных структурах с распределенным в 3D-пространстве зарядом. На базе уже проведенного анализа нами выполнена классификация плазменных диссипативных структур и доказана возможность формирования на поверхности заряженной структуры динамического поверхностного натяжения, обусловленного генерацией электрического поля, нагревом в нем электронов и соответствующим давлением

электронов на периферию структуры. Давление периферийных электронов при этом существенно превышает давление ионов P_i ($P_e \gg P_i$), так как ионы эффективно охлаждаются нейтральным газом. Наличие динамического поверхностного натяжения и асимметрии внешних воздействий может приводить к формированию кумулятивных струй, вырывающихся из заряженных кумулятивно-диссипативных структур, обжимаемых давлением электронов. Струи формируются из заряженных высокоэнергетичных частиц. Эти кумулятивные струи замыкают ток между плазменными структурами (рис. 1–3) и обуславливают их 3D-структуризацию в 4D-пространстве-времени, обуславливая в том числе и пульсации плазмоедов.

В соответствии с отмеченным автором в части 2 данной работы впервые будет исследована электронная обработка поверхностей квантовых звезд: белых и иных карликов и нейтронных звезд со скачками электрического поля у их поверхности. Доказывается, что поверхность таких квантовых структур интенсивно обрабатывается и тем самым упрочняется высокоэнергетичными электронами. Такие квантовые структуры упрочняются кулоновским обжатием (рис. 5,а). На базе проведенного анализа в части 2 будет в деталях описан новый механизм (тип) термоядерного реактора у поверхности заряженных квантовых звезд и плотных ядер обычных звезд и планет с жидким поляризованным ядром. Ускорение электронов до МэВ энергий в синергетических электрических полях нескомпенсированных заряженных частиц в квантовых звездах и их трансмутация в приповерхностном слое с огромными электрическими полями в нейтроны в реакциях с протонами является основой нового механизма трансмутации атомов в звездах. Огромное электрическое синергетическое (общее) поле всех нескомпенсированных ионов (рис. 5,б), греющее электроны до энергий ~ 1 МэВ и более, на средних размерах их длин волн де Бройля в приповерхностных скачках заряженных плазмоедов и квантовых звезд и ядер обычных звезд и планет является катализатором нейтронизации протонов и тем самым трансмутации химических элементов в этих реакциях (обратный β -распад). Этим предлагается для описания квантовых звезд и плотных ядер планет модель – супраатом (рис. 5,а, б). По этому механизму возможно прохождение термоядерных реакций и в иных плазмоидах, в частности в молниях, джетах, синих струях и т.д. Однако эффективность такой трансмутации атомов в них, по-видимому, мала. Эта модель (рис. 5,а, б) восходит к модели, следующей из экспериментов Резерфорда при исследовании им структуры атомов. В случае обычных газоразрядных плазмоедов формы таких заряженных структур определяются параметрами разряда. Скачки (ударные волны) электрического поля могут как сжимать структуру, так и её расплыть объемным зарядом положительных ионов. Возможны 4D-структуры, пульсирующие в пространстве и времени.

ДЕТАЛИЗАЦИЯ РЯДА ЗАДАЧ И КРИТИКА ИХ ПРЕЖНИХ РЕШЕНИЙ

При анализе структур Космоса и плазмоедов в газоразрядной плазме, как правило, предполагается, что эти все структуры абсолютно нейтральны [20, 24]. Для плотных звезд типа белых карликов и нейтронных звезд это означает приблизительное равенство длин волн де Бройля электронов и нуклонов и атомных ядер. Это указывает на различие их средних кинетических энергий в $(M/m)^{0.5}$ раз (нерелятивистский случай). Иначе часть свободных от атомных ядер электронов, формирующих Ферми-газ или Ферми-жидкость, с их большими средними длинами волн де Бройля будет вытесняться из структуры квантовой звезды или плазмоида. Так, в [25] на стр. 349–350 утверждается, что «Разъединение зарядов обоих знаков энергетически весьма невыгодно благодаря возникающим при этом очень большим электрическим полям». Вот и всё объяснение, почему применяется модель нейтрального газа для моделирования квантовых звезд. Далее в [25] для белых карликов и нейтронных звезд, у которых существенная часть электронов обобществлена и формирует вырожденный Ферми-газ или Ферми-жидкость, удерживающий звезду от коллапса, строится теория нейтральной среды. При этом причина, по которой обобществленные электроны с малыми массами покоя имеют среднюю кинетическую энергию во много раз больше, чем массивные нуклоны и ионы (их длины волн де Бройля в нейтральном состоянии должны быть равными), астрофизиками не исследуется. Источник (3D-печка), греющий электроны, и 3D-холодильник, интенсивно охлаждающий горячие нуклоны и передающий всю их энергию электронам, игнорируются в таком нейтральном рассмотрении, то есть причина неравновесности плазмы в Ферми-Дираковских плазмоидах (квантовых звездах) ими не обсуждается. При этом учет влияния давления вырожденного электронного газа на размеры квантовых звезд проводится без детализации мощного процесса перекачки энергии от нуклонов к электронам. В результате только действия огромных (синергетических) *электрических* полей или *электрических* потенциалов такая перекачка возможна (рис. 5 и 6).

В УФН наметилась новая концепция. Приведем высказывание одного из почитателей такого подхода: «Одна такая группа исследователей, под предводительством академика Александра Вик-

торовича Гуревича из московского Физического института им. П.Н. Лебедева, начиная с 1992 года, кроме возражений предложила и своё объяснение, как спрайтам, так и молниям вообще. С этой точки зрения молниями Земли управляют ливни вторичных ионизованных, заряженных частиц, выбитых из атомов воздуха энергичными частицами первичных космических лучей – посланцами сверхновых звёзд, галактик и, возможно, таинственных чёрных дыр». Авторами и почитателями этой концепции не раскрывается смысл понятия пробой и как в пробое происходит ускорение электронов до энергий 100 кэВ и более. Следует отметить, что на размерах грозовых разрядов (это сотни метров и даже километры) далеко не убегают электроны даже с энергией более 2 МэВ (2–4 м). Для их направленного убегания необходимо формирование плазменного русла в сотни метров, а его в этой концепции нет или оно прячется авторами за термином «пробой». Поэтому эту «концепцию», опирающуюся на первичность космических лучей в молнии, автор, в отличие от почитателей космических лучей, относит к проблеме первого электрона (внешний ионизатор, УФ – излучение и т.д.), а не к самой проблеме движущего мощного механизма разряда и самоконденсации плазмы на размерах в сотни метров. К проблеме механизма разряда – молнии имеет отношение основной энергетический источник, способ фокусировки его энергии в линейной, чёткой или шаровой молнии, как плазменной заряженной положительным зарядом структуре, и конкретный механизм ускорения электронов до энергий ~ 2 МэВ и более, в плазмоиде, в котором в начале уже имеются свободные электроны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Часто предположение о нейтральности применяется при описании газоразрядной и иных плазм. Эти предположения об абсолютной нейтральности приводят к так называемым асимптотическим парадоксам, которые не объяснимы в рамках квази (абсолютной) нейтральности. Даже слабое нарушение нейтральности (на уровне $(n_i - n_e)/n_i \sim 10^{-18}$) из-за выдавливания малой части электронов из структур приводит к распылу (отскоку) ранее кумулирующих (гравитирующих) нейтральных структур [21]. С другой стороны, как доказано в данной работе, разделение зарядов приводит к генерации кулоновского поверхностного натяжения, сжимающего огромные плазмоиды, в том числе и звезды до плотностей квантовых звезд (см. таблицу). Возможно ли применение такого *кулоновского* поверхностного натяжения, обусловленного кулоновскими силами, обжимающими плазмоиды, в нашей практике? Несомненно, это будет возможно и в не далёком будущем. Ведь летают же шаровые молнии, нанося только ущерб. Пора и им и обычным молниям приносить пользу, как уже приносит пользу наноконструирование слоёв объёмного заряда в наноконструктах [7]. Слабое нарушение нейтральности или поляризация в системе плазменных структур приводит к формированию системы плазменных линз – страт [20, 24]. Конечномерные 3D-страты, как доказано в [20, 24], фокусируют электроны в фокусы или точки либрации. Эти фокусы аналогичны точкам либрации Лагранжа L_1 , открытым Эйлером для двух гравитационных аттракторов (например, между Юпитером и Солнцем) в 1767 г. Подробные исследования динамики самосжатия или кумуляции плазменных структур, по-видимому, можно будет применить для технологий очистки атмосферы от пыли и ряда вредных веществ. Учёт нарушения нейтральности гигантских плазмоидов, возможно, позволит объяснить ускоренное разбегание галактик, в которых много квантовых положительно заряженных звёзд, продолжающих кумулировать положительный заряд. Подавляющее число протонов в Космических лучах указывает на их отражение от обычных и квантовых звёзд. Известна проблема о перегреве Вселенной из-за излучения обычных звёзд. Этот перегрев обязательно бы наступил, так как энергия излучения обычных звёзд в сфере растёт по закону R^3 , а сбрасывается из сферы по закону R^2 . Уже из факта, что мы живы в излучающем Космосе, следует факт наличия кумуляции энергии излучения звёзд по закону R^3 . По-видимому, наличие в Космосе квантовых звёзд, выступающих эффективными кумуляторами электромагнитного излучения (любой энергии и массы), оберегает нас от теплового перегрева.

В части 2 будут рассмотрены конкретные экспериментальные исследования и их аналитическое описание в рамках предложенной модели поляризующихся или заряженных плазмоидов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Бабичев В.Н., Высикайло Ф.И., Письменный В.Д. и др. Экспериментальное исследование амбиполярного дрейфа плазмы, возмущённой пучком быстрых электронов. *Докл. АН СССР. Физика*. 1987. **297**(4), 833–836.
2. Бабичев В.Н., Высикайло Ф.И., Голубев С.А. Экспериментальное подтверждение существования скачков параметров газоразрядной плазмы. *Письма в ЖТФ*. 1986, **12**(16), 992–995.

3. Высикайло Ф.И., Глова А.Ф., Смакотин М.М. Стационарный тлеющий разряд в азоте с отрицательной вольт-амперной характеристикой. *Физика плазмы*. 1988, **14**(6), 734–736.
4. Высикайло Ф.И., Ершов А.П., Кузьмин М.И., Тивков А.С., Чекалин Б.В. Особенности переноса тока в разряде в поперечном сверхзвуковом потоке газа при формировании цилиндрических, кумулятивных структур (плазмоидов). *Электронный журнал. Физико-химическая кинетика в газовой динамике*. 2007, 5. <http://www.chemphys.edu.ru/pdf/2007-06-21-002.pdf>.
5. Высикайло Ф.И. Формирование иона фуллерена и кулоновское плавление фуллеритов. *Тез. докл. Науч.-практич. Конф. «Нанотехнологии производству – 2009»*. 1–3 декабря 2009. Фрязино, 18–19 с.
6. Vysikaylo Ph.I. Physical Fundamentals of Hardening of Materials by Space Charge Layers. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(4), 291–298.
7. Высикайло Ф.И. Поляризация аллотропных полых форм углерода и её применение для конструирования нанокompозитов. *Тез. докл. XXXVIII Международная конференция по физике плазмы и управляемому термоядерному синтезу*. г. Звенигород. 14–18 февраля 2011. Секция *Физические основы плазменных и лучевых технологий*.
8. Vysikaylo Ph.I. Cumulation of de Broglie Waves of Electrons, Endoions and Endoelectrons of Fullerenes, and Resonances in the Properties of Nanocomposite Materials with Spatial Charge Layers. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2010, **46**(6), 547–557.
9. Высикайло Ф.И. Кумулятивная квантовая механика и её применение для конструирования нанокompозитов. *Тезисы докладов. Всероссийская конференция «Физика низкотемпературной плазмы» «ФНТП – 2011»*. г. Петрозаводск. 21–27 июня 2011.
10. Высикайло Ф.И. Поляризация аллотропных полых форм углерода и её применение в конструировании нанокompозитов. *Нанотехника*. 2011, (1), 19–36.
- Blank V., Vysikaylo Ph. et. all C₆₀ – doping of nanostructured Bi-Sb-Te thermoelectrics. *Phys. Status Solidi A*. 2011, **12**, 2783–2789. DOI: 10.1002/pssa.201127075.
11. Ганн Дж. Эффект Ганна. *УФН*. 1966. **89**(1), 147–160.
12. Высикайло Ф.И. Скачки параметров неоднородной столкновительной плазмы с током, обусловленные нарушением квазинейтральности. *Физика плазмы*. 1985, **11**(10), 1256–1261.
13. Бабичев В.Н., Высикайло Ф.И., Голубев С.А., Трухин С.С. и др. Исследование дрейфовых скачков газоразрядной плазмы. *Физика плазмы*. 1987, **13**(12), 1524–1529.
14. Высикайло Ф.И., Цендин Л.Д. Резко неоднородные профили концентрации плазмы в разряде при повышенных давлениях. *Физика плазмы*. 1986, **12**(10), 1206–1210.
15. Высикайло Ф.И., Трухин С.С. Численная модель столба плазмы продольного разряда, возмущенного внешним ионизатором. *Теплофизика высоких температур*. 1987, **25**(3), 597–599.
16. Шпольский Э.В. *Атомная физика. Том первый*. М.: Физматгиз, 1963. 576 с.
17. Высикайло Ф.И. Самоорганизующиеся скачки с объемным зарядом в фемто-, нано-, мезо- и макроструктурах. *Физическая электроника: Материалы V Всероссийской конференции ФЭ-2008* (26–30 октября 2008 г.). Махачкала: ИПЦ ДГУ, 2008. 414 с. (с. 14–18).
18. Сагдеев Р.З. Коллективные процессы и ударные волны в разреженной плазме. *Вопросы теории плазмы*. Под ред. Леонтовича М. А. М.: Атомиздат, 1964, (4), 20–80.
19. Кесаев И. Г. *Катодные процессы электрической дуги*. М.: Наука, 1968. 244 с.
20. Vysikaylo Ph.I. The Analytic Calculation of Ionization-drift Waves (3D-Strata) of Nanosecond Discharges: The Determination of the Cathode Drop in Nanosecond Discharges According to the Number of Visualized Plasma Structures. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2011, **47**(2), 139–144.
21. Высикайло Ф.И. Неустойчивость фокусирующейся массы. *Сборник трудов Международной конф. МСС-09 «Трансформация волн, когерентные структуры и турбулентность»*. Москва, ИКИ РАН, 23–25 ноября 2009 г. М.: ЛЕНАРД, 2009. 512 с. (с. 387, 288, 432).
22. Бройль де Л. *Соотношение неопределенностей Гейзенберга и вероятностная интерпретация волновой механики*. Пер. с франц. М.: Мир, 1986. 344 с.
23. Борн М. *Атомная физика*. М.: Мир, 1965. 483 с.
24. Высикайло Ф.И. Точки, линии и поверхности либрации (кумуляции) Высикайло-Эйлера в неоднородных структурах в плазме с током. *Тезисы докладов. 37-я Международная конференция по физике плазмы и УТС*. Звенигород. 8–10 февраля 2010 г. с. 311.
25. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. *Теоретическая физика*. Учеб. пособие. в 10-ти т. Т.V. Статистическая физика. 3-е изд. М.: Наука, Главная редакция физ.-мат. лит., 1976. 584 с.

Поступила 06.06.11

Summary

The processes of accumulation and dissipation of the electron flows in the polarized plasma structures with spatially distributed electric charge are investigated. It is proved that a weak violation of neutrality ($\approx 10^{-18}$) because of extrusion of electrons from the structures leads to sputtering (rebound) of neutral structures that were gravitating before. Since the de Broglie wavelength of an electron is many times greater than that of a nucleon or nucleus at equal temperatures, the condensation of matter in quantum structures (in which there is a degeneration of collectivized electron gas) must necessarily be a violation of neutrality and the generation of giant peripheral electric fields that self-focus the plasmoid thus being a dynamic surface tension. Electric fields are effective catalysts of thermonuclear reactions leading to neutronization of the substance compressible by gravitation. The Einstein's idea of mass-energy equivalence is confirmed in a new form (quality). The equivalence manifests itself in a similar functionality in the process of pulsation (focusing and rebound) of "excessive" energy in the generalized 2D-Kepler problem (for the gravitational and the electric potential) and "excessive" mass (weight) in Vysikaylo–Chandrasekhar 3D-problem on the accumulation and dissipation of the de Broglie waves in quantum stars (pulsating accretion quantum stars) with a mass greater than the that of Chandrasekhar (~ 1.46 solar masses). The new mechanism (type) of the thermonuclear reactor at the surface of charged quantum stars, dense cores of stars and ordinary stars and planets are proposed by the author. The acceleration of electrons to MeV energies in the synergistic electric fields of uncompensated charged particles in the nuclei of giant plasmoids – Quantum stars and their transmutation into the neutrons on the surface layer in the reactions with the protons is basis for such a mechanism. In the presence of dynamic surface tension, caused by Coulomb forces, the cumulation of plasma and energy takes place during compressing electric field jumps.

ОБРАБОТКА ФАСОННЫХ ОТВЕРСТИЙ С ПОМОЩЬЮ СФОКУСИРОВАННОГО ЛАЗЕРНОГО ИЗЛУЧЕНИЯ

Н.И. Анякин, М. Наеби, В.С. Коваленко

*Национальный технический университет Украины «Киевский политехнический институт»,
НИИ лазерной техники и технологии, пр. Победы, 37, Киев, 03056, Украина,
anyakin@ukr.net; v.kovalenko@kpi.ua*

Исследуется технологический процесс изготовления фасонных отверстий сфокусированным лазерным излучением во вращающихся заготовках. Установлено, что путем изменения угла наклона оси вращения заготовки и режимов лазерной обработки можно получить отверстия заданного поперечного сечения.

УДК 621.9.048

ВВЕДЕНИЕ

В современной промышленности широко используются изделия из труднообрабатываемых материалов, таких как естественный и искусственный алмаз, кубический нитрид бора, и пр. Их уникальные износостойкость, жаростойкость делают данные материалы незаменимыми при производстве металлорежущего инструмента, различных фильер, сопел. Последние имеют отверстия сложного поперечного сечения (обычно содержат входной конус, калибрующую цилиндрическую часть и выходной конус [1–3]), формообразование которого невозможно без использования современных методов обработки. Малые размеры отверстий в фильерах и сложная форма затрудняют их изготовление (или делают его невозможным) путем спекания, механической, электроразрядной обработкой – из-за высоких механических свойств материала заготовки малых размеров и пр. Поэтому единственным способом изготовления данного изделия является лазерная обработка.

Первые исследования в лазерной технологии [3–5] установили:

- наличие зависимости между поперечным сечением обрабатываемого отверстия (для моно- и многоимпульсной обработки) и режимами облучения (энергии и длительности импульсов, фокусного расстояния фокусирующей оптики, ее расфокусировки и пр.);
- возможность управления размерами и формой поперечного сечения обрабатываемого отверстия путем изменения режимов лазерной обработки.

Следующим шагом создания отверстий, резов заданного сечения стала технология обработки заготовки «слой за слоем» [6]. Данная технология широко используется для обработки изделий из натуральных и естественных алмазов, твердых сплавов и пр. сфокусированным излучением лазеров с модулированной добротностью, работающих на разных гармониках. Для увеличения глубины резания и уменьшения ширины реза авторы [7] предлагают использовать дополнительный наклон заготовки относительно оси сфокусированного лазерного излучения.

По технологии снятия припуска «слой за слоем» ведется и обработка глубоких отверстий методом трепанации [8]. В этом случае сфокусированное лазерное излучение совершает возвратно-поступательное движение по спиралевидной траектории с заглублением фокальной плоскости в тело заготовки, что достигается с помощью дополнительного сканирования излучения [8] или (при обработке тел вращения) дополнительного (с одновременным вращением заготовки) ее перемещения в диаметральной плоскости [1, 2]. Так, при обработке фильер, сопел заготовка вращается с заданной скоростью, а сфокусированное лазерное излучение перемещается в диаметральной плоскости и осуществляет заглубление фокальной плоскости, удаляя материал заготовки слой за слоем [1, 2]. Естественно, при постоянных скоростях вращения, перемещения пятна фокусирования и частоты следования импульсов, по мере приближения оси лазерного излучения к оси вращения заготовки изменяется скорость обработки и соответственно увеличиваются коэффициент перекрытия пятен, плотность энергии излучения и толщина снимаемого слоя, что отмечено в работе [2]. В своих исследованиях авторы [1, 2] не касаются вопросов, связанных с формообразованием «обратных конусов» фильер, сопел, а также групп изделий из одной заготовки. Решению этой задачи и посвящена данная работа.

Рассмотрим процесс сверления отверстия во вращающейся заготовке. Данная технологическая схема обработки возможна при формообразовании отверстий в деталях небольших размеров и малой массы, когда нет необходимости применять специальные системы для балансировки привода.

При простой обработке отверстия (без дополнительных перемещений детали, фокусирующего узла) в случае наклона оси вращения возможно «мгновенное» формообразование «гиперболических» отверстий (рис. 1). В этом случае угол наклона асимптот гиперболы определяется углом наклона оси вращения к оси сфокусированного лазерного излучения g , а положение вершины – точкой пересечения оси лазерного излучения с осью вращения заготовки. При данной схеме обработки толщина h обрабатываемого изделия должна быть соизмерима с величиной рабочего отрезка фокусирующей оптики w_{zF} .

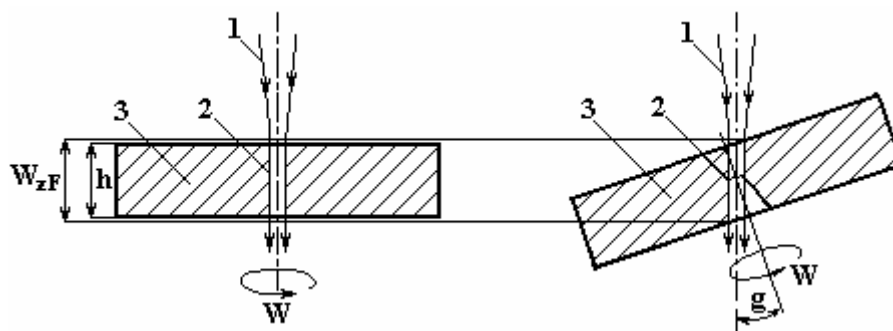


Рис. 1. Схемы сверления отверстий во вращающейся со скоростью w заготовке толщиной h : 1 – сфокусированный лазерный луч; 2 – полость отверстия; 3 – заготовка; g – угол наклона оси вращения

В случае, когда h значительно больше w_{zF} , процесс формообразования отверстий значительно усложняется. В качестве примера рассмотрим процесс изготовления миниатюрных сопел (эскиз приведен на рис. 2) из синтетического алмаза. Так как заготовки из синтетического алмаза имеют вид «таблеток» диаметром до 7 мм и высотой 5 мм, то из одной заготовки возможно изготовление нескольких готовых изделий.

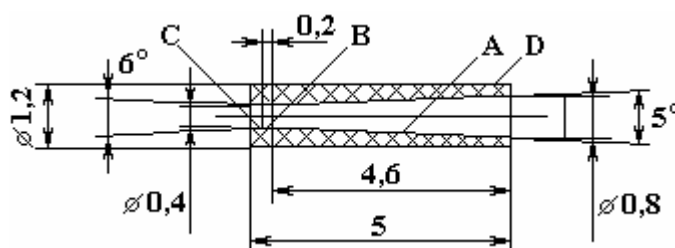


Рис. 2. Эскиз сопла

Из общей технологии машиностроения известно, что при изготовлении тел вращения резанием минимальная несоосность наружных и внутренних поверхностей будет в случае их изготовления с «одной установки», то есть при использовании одной технологической базы. Таким образом, в процессе изготовления сопла с одной установки необходимо обеспечить вырезание:

- заборного и выходного конусов (поверхность A , C , рис. 2),
- цилиндрической калибрующей части (поверхность B , рис. 2),
- цилиндрической наружной части (поверхность D , рис. 2).

Отметим, что в процессе формообразования сопел с помощью сфокусированного лазерного излучения и реализации технологии снятия припуска «слой за слоем» сохраняются рассмотренные ранее взаимные положения (рис. 1) осей вращения заготовки и сфокусированного лазерного излучения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ОБОРУДОВАНИЕ И МЕТОДИКА ПРОВЕДЕНИЯ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования проводились на экспериментальном стенде (рис. 3) в составе лазера на алюмо – иттриевом гранате (АИГ) с модулированной добротностью и средней мощностью излучения в одно-

модовом режиме генерации до 20 Вт (длина волны излучения – 1,06 мкм). На пути луча, вышедшего из резонатора, установлен оптический блок, состоящий из 4-кратной телескопической системы, поворотного зеркала и сменных объективов (фокусные расстояния $F = 100$ мм и $F = 50$ мм). Объектив установлен в подвижной каретке, обеспечивающей его перемещение на величину ± 50 мм с шагом 5 мкм. Обрабатываемая заготовка приклеивалась к подложке и устанавливалась в патроне вращателя (с приводом от двигателя постоянного тока) с количеством оборотов до 3000 об/мин. Вращатель крепился в поворотном приспособлении, устанавливаемом на рабочем 2-координатном столе (точность перемещения – 5 мкм). Работой лазера, стола, приводом объектива и поворотным приспособлением управляла ПЭВМ.

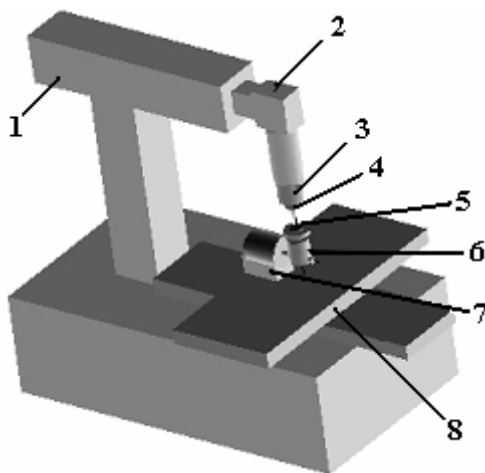


Рис. 3. Схема экспериментального стенда: 1 – лазер; 2 – оптический блок; 3 – подвижная каретка; 4 – объектив; 5 – деталь; 6 – вращатель; 7 – поворотное приспособление; 8 – рабочий стол

В качестве образцов использовались «таблетки» из синтетического алмаза и кубического нитрида бора (кибарита). В каждой экспериментальной точке проводилось по 3 опыта, причем из образцов из кибарита изготавливались поперечные шлифы. Измерения результатов обработки проводились на микроскопах ММИ-4, ПМТ-3, МИС-11 и профилографе – профилометре.

ОБСУЖДЕНИЕ ПОЛУЧЕННЫХ РЕЗУЛЬТАТОВ

При формообразовании изделий с помощью сфокусированного лазерного излучения важную роль играет знание параметров каустической поверхности – условной поверхности, огибающей поток сфокусированного лазерного пучка. Известно, что каустическая поверхность сфокусированного одномодового лазерного излучения представляет собой гиперboloид вращения с перетяжкой, находящейся на определенном расстоянии от фокальной плоскости объектива. Поэтому для однозначного описания каустики необходимо знание диаметра лазерного пучка не менее чем в трех точках, лежащих на оси пучка, или в двух точках, одна из которых находится в перетяжке каустики (когда фактически задано уравнение касательной к огибающей пучок поверхности), и произвольной точке на его оси. Использование последнего случая весьма затруднительно из-за значительного уровня плотности мощности лазерного пучка в пятне фокусирования и соответственно потока излучения, попадающего на измерительный элемент. При проведении экспериментов диаметр каустической поверхности (на уровне $1/е\chi\rho^2$) определяли в заранее заданных точках на оси сфокусированного пучка методом сканирующей диафрагмы. В последующем измеренные значения аппроксимировали методом наименьших квадратов, используя в качестве уравнения связи между измеренными значениями и требуемой зависимостью уравнение гиперболы. На рис. 4 приведены измеренные значения диаметров сфокусированного лазерного излучения на различных расстояниях от главной плоскости фокусирующих объективов z_f (их расфокусировки DF), а также рассчитанные каустические поверхности (с их асимптотами), образованные объективами с различными фокусными расстояниями.

Анализируя полученные зависимости (приведены на рис. 4), отметим, что на данном оборудовании (используя простую 3-координатную обработку – перемещение детали по плоскости с постепенным заглублением фокальной плоскости фокусирующего объектива в ее тело) мы можем обрабатывать глубокие отверстия, пазы ирезы с углом конической части не менее $3,5^{\circ}$ ($\alpha_{F50}=3,5^{\circ}$ – угол наклона асимптот каустической поверхности, сформированной объективом с $F = 50$ мм) и $1,7^{\circ}$ ($\alpha_{F100}=1,7^{\circ}$ для объектива с фокусным расстоянием 100 мм).

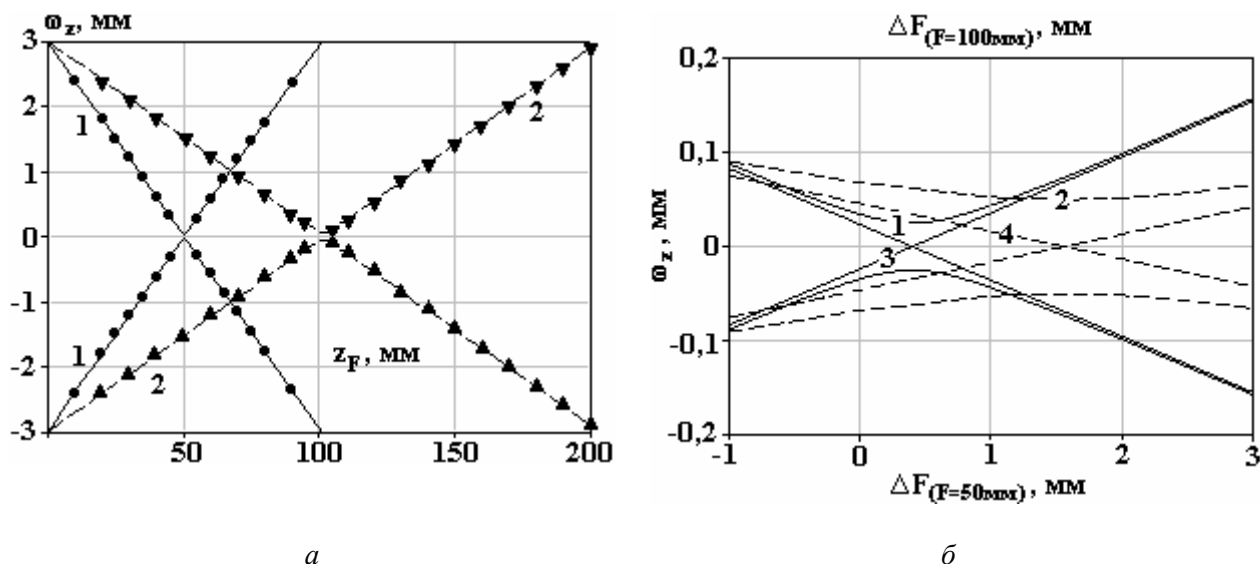


Рис. 4. Измеренные диаметры сфокусированного лазерного излучения (а) и рассчитанные перетяжки каустических поверхностей (б), сформированные объективами с разными фокусными расстояниями, где ● – измеренные значения диаметра каустической поверхности, образованной объективом с $F = 50$ мм; ▼ – измеренные значения диаметра каустической поверхности, образованной объективом с $F = 100$ мм; 1 – рассчитанная каустическая поверхность, образованная объективом с $F = 50$ мм; 2 – рассчитанная каустическая поверхность, образованная объективом с $F = 100$ мм; 3, 4 – асимптоты каустических поверхностей, образованные объективами с $F = 50$ мм и $F = 100$ мм соответственно

При размещении детали в фокальной плоскости объектива с $F = 50$ мм ($DF = 0$) с увеличением количества проходов эффективность удаления материала снижается (рис. 5), что связано не только с «экранизацией» периферии сфокусированного излучения стенками реза, но и с увеличением:

- размеров пятна фокусирования, из-за свойств каустической поверхности (рис. 4);
- площади, на которой фокусируется излучение (дно реза имеет «клиновидную» форму (рис. 6,а)). Последнее также определяет и угол наклона образующей обрабатываемого отверстия (паза, заглабления и пр.) из-за резкого увеличения размера пятна фокусирования (пятно круглого поперечного сечения превращается в эллипс), которое происходит при пересечении каустики с уже обработанной поверхностью.

Также, анализируя зависимости, приведенные на рис. 4, 5, отметим, что при фокусировании лазерного излучения объективом с фокусным расстоянием 100 мм (в случае, когда $DF = 0$) наблюдается почти пропорциональная зависимость глубины лазерного скрайбирования от количества проходов лазерного излучения по обрабатываемой поверхности (рис. 5,б). Это связано с более полой каустической поверхностью, длинной перетяжкой сфокусированного лазерного излучения (рис. 4) и менее «клинообразной» формы скрайба (рис. 6,б). Однако из-за низкой плотности мощности сфокусированного лазерного излучения производительность выполняемой операции (количество объема удаляемого материала) значительно ниже, чем при обработке с объективом с фокусным расстоянием 50 мм (рис. 5,а).

Таким образом, зная:

- уравнения каустических поверхностей (их асимптот) и уравнения, описывающие обрабатываемую деталь (для данной схемы обработки достаточно описать поверхность сопла набором прямых);
- зависимости глубины ширины скрайба от режимов обработки, можно определить закон перемещения рабочих органов при вырезании сопла по технологии снятия припуска «слой за слоем».

При этом естественными ограничениями является отсутствие касания (пересечения) асимптот каустики с обработанной поверхностью детали.

Исходя из последнего, отметим, что изготовление сопел (рис. 2) с помощью сфокусированного лазерного излучения объективом с $F = 50$ мм нецелесообразно, так как этап экранирования излучения начинается при вырезании нижней части цилиндрического отверстия (рис. 7,а). В этом случае угол поворота оси вращения заготовки достигает $3,5^0$ (то есть стенка обрабатываемой поверхности

параллельна ветви каустики). А при изготовлении обратного конуса (угол поворота $g = 6,5^{\circ}$) наружным участком сопла экранируется уже до 48% потока лазерного излучения (рис. 7,б).

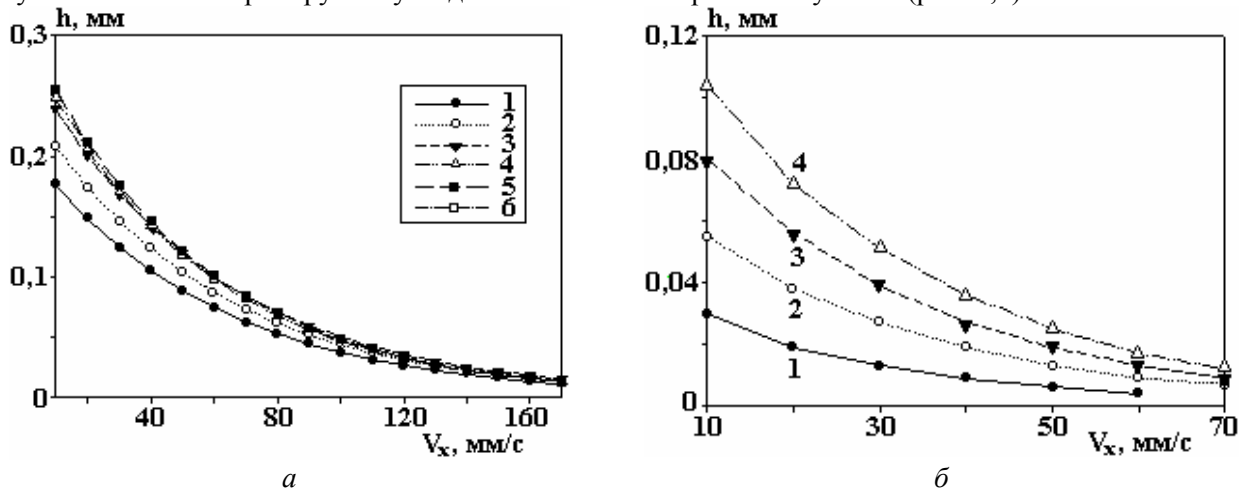


Рис. 5. Зависимость глубины одиночного скрайба от скорости перемещения, сфокусированного объективом с $F = 50$ мм (а) и $F = 100$ мм (б), лазерного излучения ($P = 18$ Вт, частота модуляции $n = 8$ кГц, $DF = 0$ мм) для разного количества проходов; 1, 2, 3, ..., 6 – количество проходов

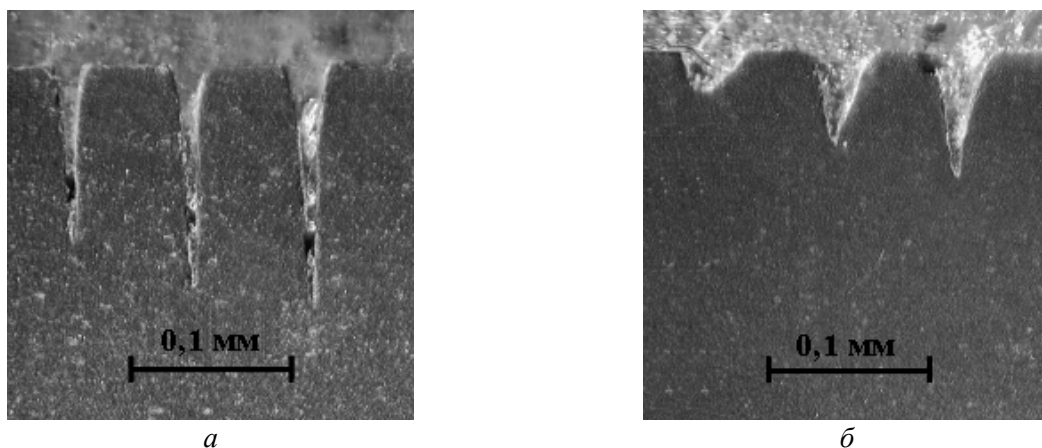


Рис. 6. Поперечное сечение одиночного скрайба в кубическом нитриде бора (кибарит) при обработке сфокусированным лазерным излучением ($P = 18$ Вт, частота модуляции $n = 8$ кГц, $DF = 0$ мм) с $F = 50$ мм (а) и $F = 100$ мм (б) для 1, 2 и 3 проходов сфокусированного излучения

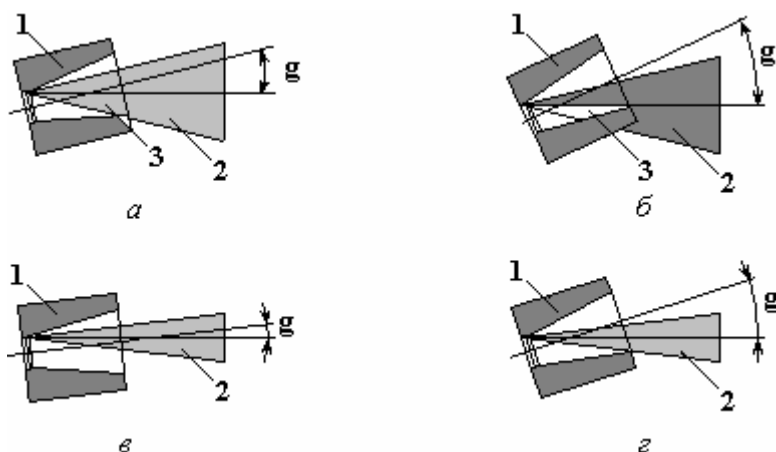


Рис. 7. Обработка цилиндрического участка (а, в) и обратного конуса (б, г) сопла лазерным излучением сфокусированным объективом с $F = 50$ мм (а, б) и $F = 100$ мм (в, г); 1 – заготовка; 2 – сфокусированное лазерное излучение; 3 – экранированный участок каустики

При фокусировании лазерного излучения объективом с $F = 100$ мм (благодаря более пологой каустике) появляется возможность изготовления данной детали «с одной установки» – внутренней и

наружной поверхности сопла (рис. 7, в, г), а из одной заготовки вырезать несколько сопел. Так, на рис. 8 приведено изображение сопла из синтетического алмаза.

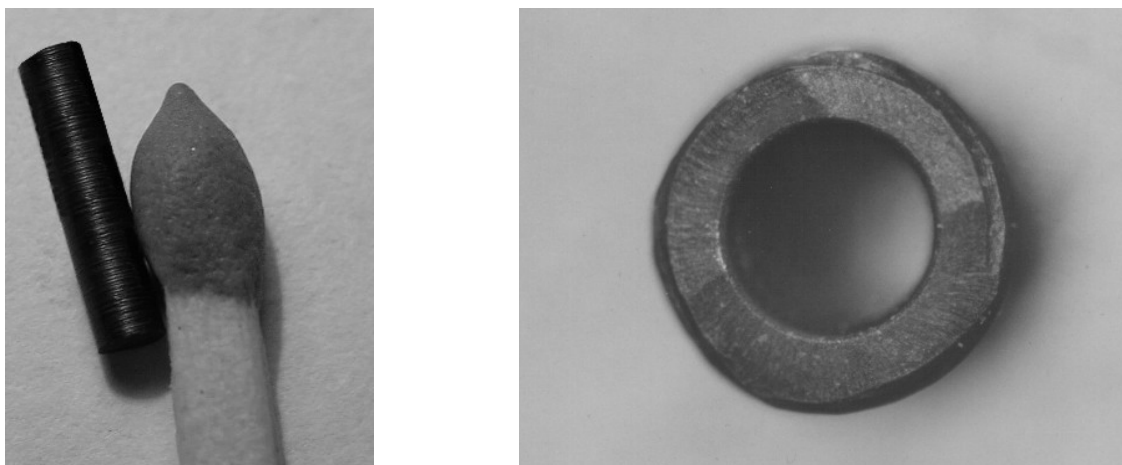


Рис. 8. Внешний вид специального сопла (цилиндр диаметром 1,2 мм и длиной 5 мм, диаметр проходного сечения – 0,4 мм, материал – синтетический алмаз), вырезанного из таблетки

ВЫВОДЫ

При изготовлении сопел сфокусированным лазерным излучением по технологии снятия припуска «слой за слоем» во вращающейся заготовке:

- управление углом наклона оси вращения заготовки позволяет создавать сопла заданного поперечного сечения, содержащие входной и выходной конусы и калибрующую цилиндрическую часть;
- целесообразно применять фокусирующую оптику, которая формирует каустическую поверхность с асимптотами, имеющими минимальные углы наклона.

ЛИТЕРАТУРА

1. Cao F., Huang J. Technique of Precise Laser Machining for the Diamond Wire Drawing Dies. *Proceedings International Symposium for Electromachining "ISEM-XI"*, April, 1995, Lausanne, Switzerland. 1995. P. 629–637.
2. Cao F.G., Zhang Q.J., Liu Y. A New Technology for Laser Drilling of Precise and Micro Diamond Drawing Dies. *Proceedings of The 15th International Symposium On Electromachining*, April 23–27, 2007, Pittsburgh, Pennsylvania. 2007. P. 405–408.
3. Вейко В.П., Либенсон М.Н., Мелючев А.М. и др. *Лазерная технология*. М.: Институт «Электроника», 1970. 112 с.
4. Epperson J.P., Dyer R.W., Grziwa J.C. Laser System Cuts Cost of Drilling Diamond Dies. *Laser focus*, 1966, (10), 26–27.
5. Коваленко В.С. Размерная обработка материалов фотонным лучом. *Технология и организация производства*. 1967, (4), 101–104.
6. Lasers are Diamond's Best Friend. *Photonics Spectra*. 1992, **26**(6), 40.
7. Сытенко И.Н., Михин К.Е. Новый способ лазерной обработки алмазов и сверхтвердых материалов. *Proceedings of the VI international conference "Beam Technologies & Laser Application"*, Russia, Saint-Petersburg, September 23–35, 2009, pp. 365–370.
8. Коваленко В.С., Котляров В.П., Дятел В.П. и др. Справочник по технологии лазерной обработки. Под ред. В.С. Коваленко. Киев: Техника, 1978. 168 с.
9. Leong K. Drilling with Laser. *Industrial laser solutions for manufacturing*, 2000, **15**(9), 39–45.

Поступила 23.06.11

Summary

The technological process of fabrication of shaped holes in rotating blank parts by focused laser radiation is discussed in this paper. It was found that by changing the angle of component rotation axis and modes of laser processing one can obtain the holes of desired shape and transversal cross section.

EXPERIMENTAL STUDIES ON BULK TEMPERING OF 34CrNiMo6 STEEL

N. Popescu*, M. Cojocaru*, V. Mihailov**

* Polytechnica University of Bucharest, 313 Splaiul Independenței, Bucharest, 060042, România

** Institute of Applied Physics, Academy of Sciences of Moldova,
5 Academiei, Chișinău, MD-2028, Rep. Moldova,

[*mocojocaru2005@yahoo.co.uk](mailto:mocojocaru2005@yahoo.co.uk) [**valentin.mihailov@gmail.com](mailto:valentin.mihailov@gmail.com)

The class of steels for hardening and tempering, alloyed with chrome, nickel and molybdenum, standardized in Europe (four steel grades), USA (10 grades) and Russia (9 grades) is highly diversified and is especially interesting in the production of machine parts having an extremely large range of dimensions. The heat treatment features of these steels are particularly attractive: high bainitic hardenability and a good temperability etc. The correlation between the hardness achieved after high tempering on products made from these steels, their equivalent diameter and the heat and time parameters of tempering can be explained by means of Jominy samples test for products with equivalent diameters equal to or less than 100 mm, or by the results obtained through the method of simulation of oil cooling (Pavaras-Gheller method) for products with equivalent diameters higher than 100 mm. In this paper, based on experimental results, these correlations are customized for a steel group representative as is 34CrNiMo6.

УДК 542.464; 621.785.616

INTRODUCTION

The studied 34CrNiMo6 steel [1] belongs to the class of steels for quenching and tempering, alloyed with 0.4–2% Cr, 0.5–4% Ni and 0.15%–0.5%Mo, with the carbon content within 0.3–0.45%, standardized in Europe (4 grades), U.S. (10 grades), and Russia (9 grades). These steels are widely used in industry for the manufacture of parts (machine parts) with very different thicknesses ($D_{ech} = 15–200$ mm). The main heat treatment features of these steels are low quenching temperature, high bainitic hardenability and good temperability, due to high proportions of martensite and bainite of the quenched structure. The standardized chemical composition of 34CrNiMo6 steel (SR EN 10083-1:1995) in weight % is :

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0.3–0.38	max 0.40	0.30–0.80	max 0.030	max 0.030	1.30–1.70	1.30–1.70	0.15–0.30

Fig. 1 presents the TRC chart and the hardenability band of the 34CrNiMo6 steel confirming its high bainitic hardenability.

MATERIAL AND RESEARCH METHODOLOGY

Samples taken from a $\varnothing 40$ mm bar, hot rolled and normalized, with the following chemical composition (in weight %) were used:

C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo
0.35	0.31	0.65	0.018	0.022	1.40	1.50	0.16

For the parts with the equivalent diameter $D_{ech} \leq 100$ mm Jominy samples were used and for the parts with the equivalent diameter between 100 and 180 mm were used samples for oil cooling simulation of cylinders with the equivalent diameters $D_{sim} = 60, 120$ and 180 mm (fig. 2). The samples taken from the studied steel bars with square section, dimensions $\square 20 \times R_{sim}$, packed in asbestos with h thickness, dependent on the simulated cylinder diameter, were used accordingly to the table shown below:

R_{sim}, mm	30	60	90
h, mm	6	16	24

The asbestos layer is sealed with steel sheet having the thickness $g = 2$ mm.

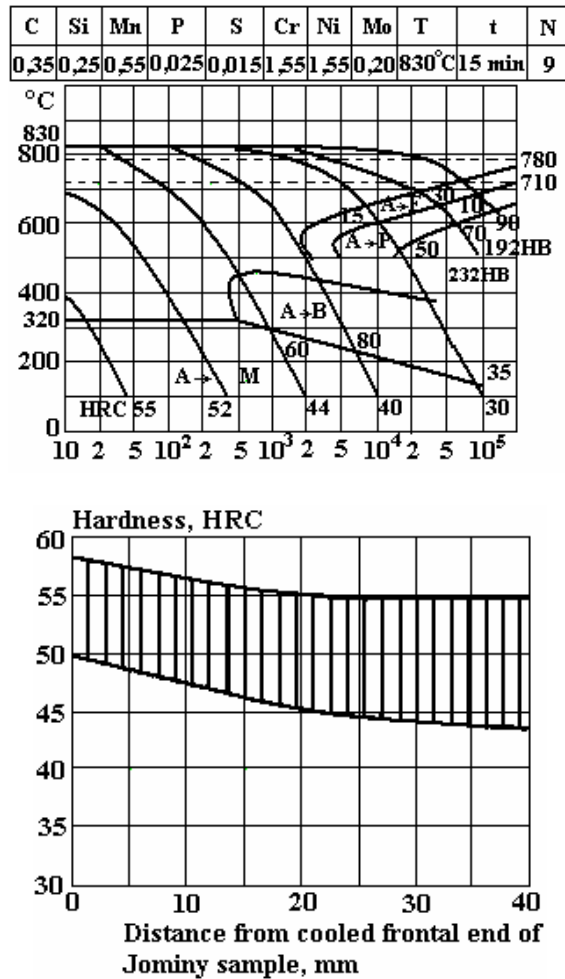


Fig. 1. TRC chart (up) and hardenability band (down) of 34CrNiMo6 steel

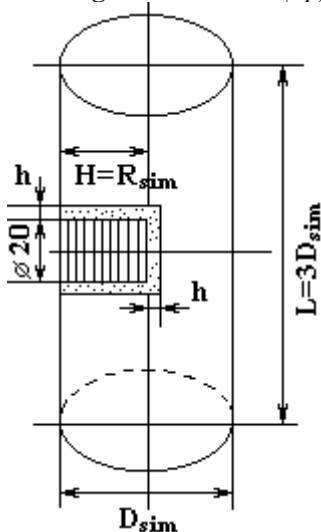


Fig. 2. Simulation of oil quenching of a cylinder with $D_{sim} \times L$ dimensions by means of a square section sample with $\square 20 \times H = R_{sim}$ dimensions, packed in an asbestos layer with h thickness (the Pavaras-Gheller method)

Jominy samples were austenitized at $T_A = 830^\circ\text{C}/t_A = 45$ min and frontal quenched; the simulation samples of the cylinders with 60, 120 and 180 mm diameters were cooled in oil at 60°C , with moderate agitation ($H_{rel} = 0.5$). After the frontal quenching one Jominy sample was kept in as-quenched state and five samples were tempered at the temperatures and isothermal maintaining times listed in table 1.

Table 1. The tempering parameters of the frontal quenched Jominy samples

Tempering temperature, $^\circ\text{C}/\text{K}$	500/773	550/823	600/873	650/923	700/973
Isothermal maintaining time, $t_{iz}[\text{h}]$	1.0	1.6	1.6	5.0	5.0
$\lg t_{iz}$	0	0.2	0.2	0.7	0.7
$P_{HJ} = T_{rev}(19 + \lg t_{iz})$	14678	15800	16762	18183	19168

From the simulation samples quenched in oil, one was kept in the as-quenched state, and three samples were tempered according to the data shown below:

$T_{\text{temp}}, ^\circ\text{C/K}$	500(773)	600(873)	700(973)
$t_{\text{iz}} [\text{h}]$	1	1.6	5.0
P_{HJ}	14678	16762	19168

Both for the quenched samples and quenched and tempered samples, the HRC hardness measurements were made. For the frontal quenched sample also a microstructural analysis was made.

EXPERIMENTAL RESULTS ON JOMINY SAMPLES

The hardnesses taken on length of Jominy samples are given in table 2.

Table 2. The hardnesses taken on length of quenched and tempered Jominy samples.

d_J, mm Condition	1.5	3	6	9	12	18	27	36	45
Frontal quenched	55	54	53	52	51.5	50	49	48	47
Tempered 500°C/1h	46	45	44	42	40.5	39	34	31	28
Tempered 550°C/1,6h	41,5	40,5	39,5	38	37	35	31	28	25
Tempered 600°C/1,6h	38	37.5	36	35	34	32	29	26	24
Tempered 650°C/5h	34	33	32	31	30	28	25.5	23.5	22
Tempered 700°C/5h	30	29.5	29	28	27	25	23.5	22	21

The results shown in table 2 are also emphasized in fig. 3.

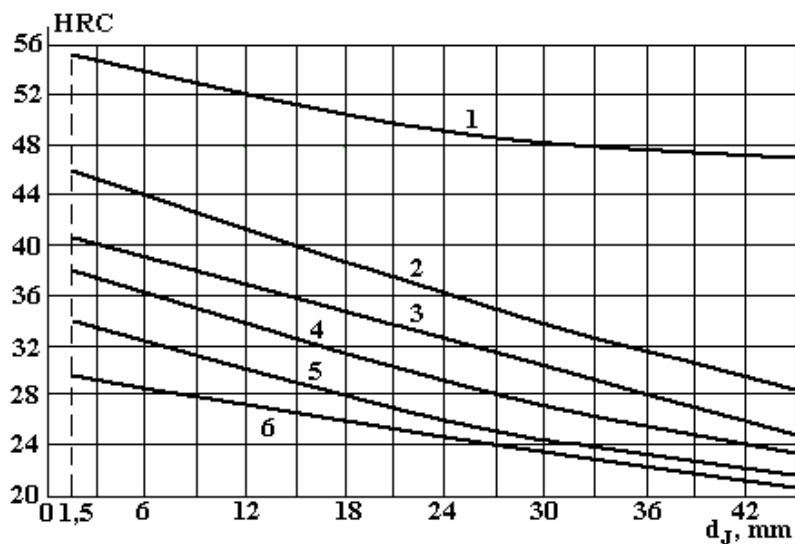


Fig. 3. Hardness variations in the frontal quenched Jominy samples, respectively in the frontal quenched and tempered Jominy samples. 1 – frontal quenched; 2 – tempered 500°C/1h; 3 – tempered 550°C/1,6h; 4 – tempered 600°C/1,6h; 5 – tempered 650°C/h; 6 – tempered 700°C/5h

Fig. 4 shows the microstructures obtained at few distances from the cooled end of a Jominy sample and the corresponding hardnesses of these microstructures, which are in accordance with the bainitic hardenability specific to steel.

EXPERIMENTAL RESULTS OF THE SIMULATING QUENCHING AND TEMPERING ON SAMPLES WITH SIMULATING DIAMETERS OF 60, 120 AND 180 mm

These results have been obtained through determining the hardness on simulating samples, that had allowed the graphical representation of hardness variation in the cross section of parts with the given diameters (fig. 5).

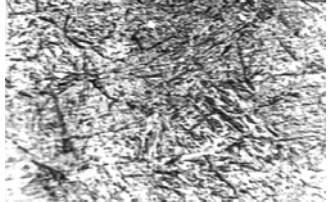
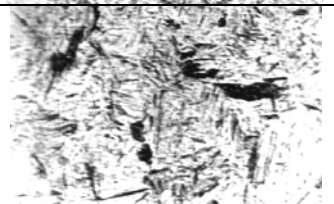
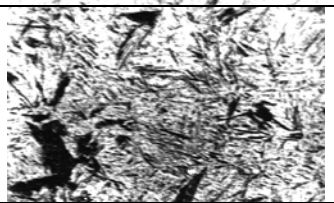


	$d_j = 2.5 \text{ mm}$	98%M+2%B	54HRC
	$d_j = 5 \text{ mm}$	96%M+4%B	53HRC
	$d_j = 12.5 \text{ mm}$	92%M+8%B	51HRC
	$d_j = 30 \text{ mm}$	75%M+25%B	48HRC
	$d_j = 45 \text{ mm}$	50%M+50%B	47HRC

Fig. 4. Microstructures (nital 2%) and hardnesses in the frontal quenched Jominy sample

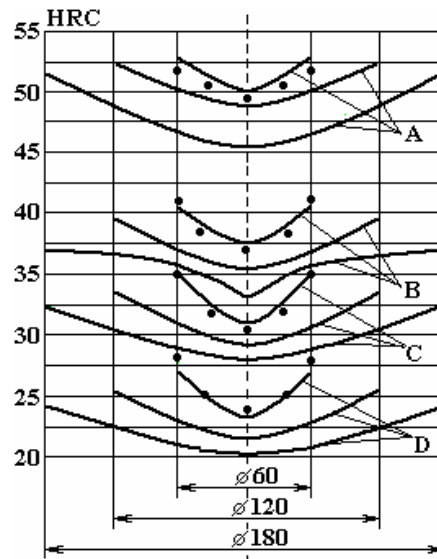


Fig. 5. Hardness variations in the cross-section in the samples of 60, 120 and 180 mm simulation diameters. A – oil quenched; B – quenched and tempered 500°C/1h; C – quenched and tempered 600°C/1,6h; D – quenched and tempered 700°C/5h; ● – experimental data in Jominy samples for D = 60 mm

Note. Fig. 5 also gives the hardness values (black circles) in *S*; *3/4R*; *1/2R* and *C* points in the sample with $D_{sim} = 60$ mm, taken from the diagram that show the connection between these points from the cross section with the distance in the Jominy sample d_j (fig. 6). These values are close or similar to those experimentally determined on the simulating sample, therefore the simulating method used in this work is available also for diameters larger than 100 mm.

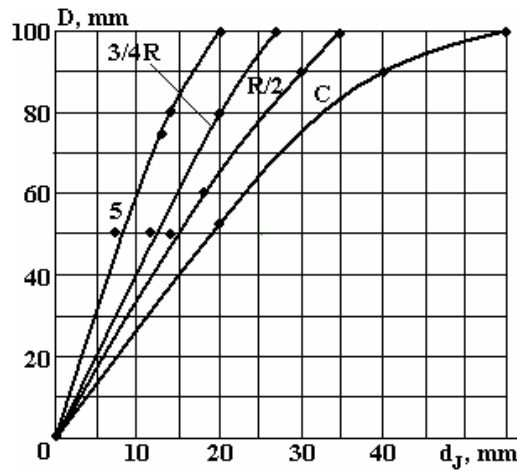


Fig. 6. Correlation between the diameter of the piece, D , and distance d_j from the end of Jominy sample, cooled to quench the piece in oil 60°C with moderate agitation ($H = 0.5$)

PROCESSING, DISCUSSION AND INTERPRETATION OF EXPERIMENTAL RESULTS DETERMINED ON JOMINY SAMPLES

The experimental results presented in table 2 and illustrated in fig. 3 demonstrate that hardness decreases after tempering with the increase of the tempered parameter P_{HJ} and the distance from the cooled end of the Jominy sample d_j . To process this dependence and determine the mathematical expression of the correlation $\text{HRC}_{rev} = f(P_{HJ}; d_j)$, in fig. 7 were plotted $\text{HRC}_{rev} = f(P_{HJ})$ curves at some significant distance from the Jominy sample ($d_j = 9, 18, 27, 36$ and 45 mm). It is evident from fig. 7 that these curves are straight lines, in fact, the straight lines having the following general equation:

$$\text{HRC}_{rev} = \text{HRC}_0 - m(P_{HJ} - 14700) \quad (1)$$

in which both the ordinate at the origin (HRC_0), and the straight lines slope (m) decrease when increasing distance d_j . Further mathematical processing has shown that both HRC_0 and m are linearly dependent on distance d_j (fig. 8), having concrete equations, as below:

$$\text{HRC}_0 = 45.5 - 0.39d_j \quad (2)$$

respectively:

$$m = 0.0035 - 0.000043d_j \quad (3)$$

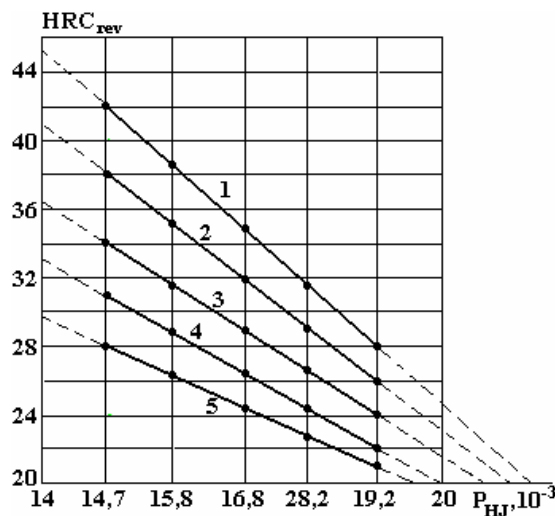


Fig. 7. Variations of hardness after tempering, with the tempered parameter, P_{HJ} and distance from the end of the cooled Jominy sample d_j mm: 1 – 9; 2 – 18; 3 – 27; 4 – 36; 5 – 45

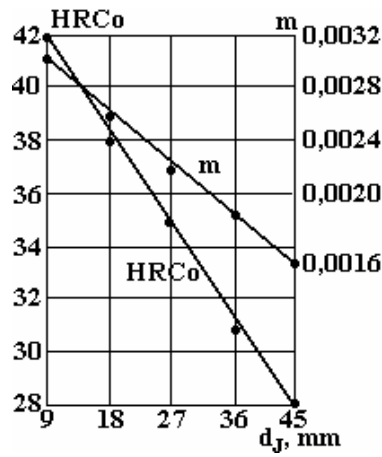


Fig. 8. Dependence of the ordinate at the origin (HRC_o) and slope (m) of the straight lines $HRC_{rev} = HRC_o - m(P_{HJ} - 14700)$

With these explanations, the general equation (1) has the form:

$$HRC_{rev} = (45.5 - 0.39d_J) - (0.0035 - 0.000043d_J)(P_{HJ} - 14700) \quad (4)$$

which can be written in an explicit polynomial form:

$$HRC_{rev} = 97 - 0.0035P_{HJ} - 1.022d_J + 0.000043P_{HJ}d_J \quad (5)$$

From the equation (5) results that the hardness of steel 34CrNiMo6 after tempering decreases more rapidly with P_{HJ} tempering parameter, more slowly with the d_J distance and slightly increases with $P_{HJ}d_J$ product. That product is the result of ongoing changes in the conditions of decomposition reactions of structure hardening during the tempering stage IV, in the sense that the longer the d_J distance, the lower the proportion of martensite, and simultaneously the higher the proportion of bainite (fig. 9) will be. This phenomenon has two significant effects, respectively:

- a decrease of the initial hardness HRC_o (fig. 8, derived from data in fig. 4);
- a decrease of the softening rate, respectively of the slope m of the straight lines from fig. 8, because bainite softens more slowly than martensite.

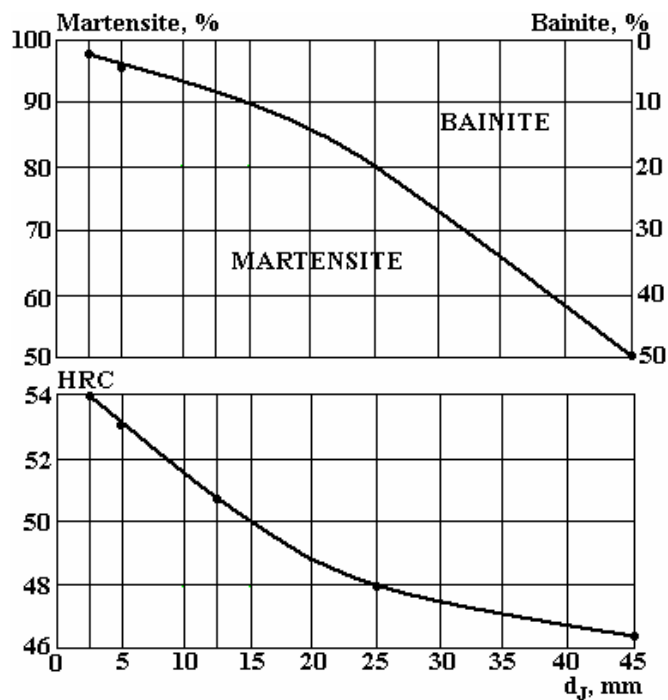


Fig. 9. Variations of the proportions of martensite and bainite (up), hardness (down,) with the distance d_J of Jominy samples of front quenched 34CrNiMo6 steel

On the other hand, the tempering parameter directly influences the kinetics of the softening process through high tempering, because the tempering temperature leads to the exponential increase of the softening process rate and the increase of the isothermal tempering time also leads to the parabolic increase of the softening process rate.

PROCESSING AND DISCUSSION OF EXPERIMENTAL RESULTS OBTAINED BY THE METHOD OF SIMULATION OF PARTS WITH THE EQUIVALENT DIAMETER GREATER THAN 100 mm

In the mathematical processing the experimental results obtained on simulation diameters 60, 120 and 180 mm, in the main points of the cross section (C, R/2 and S), in the three values of parameter of tempering ($P_{HJ} = 14700, 16800, \text{ and } 19200$) were used. First, the results plotted as shown in fig. 10, demonstrate that hardness linearly varies with the tempering parameter and evidenciate that the straight lines slopes are much smaller at larger diameter, and that the points in the cross section are deeper placed from the surface, so the structure contains less martensite.

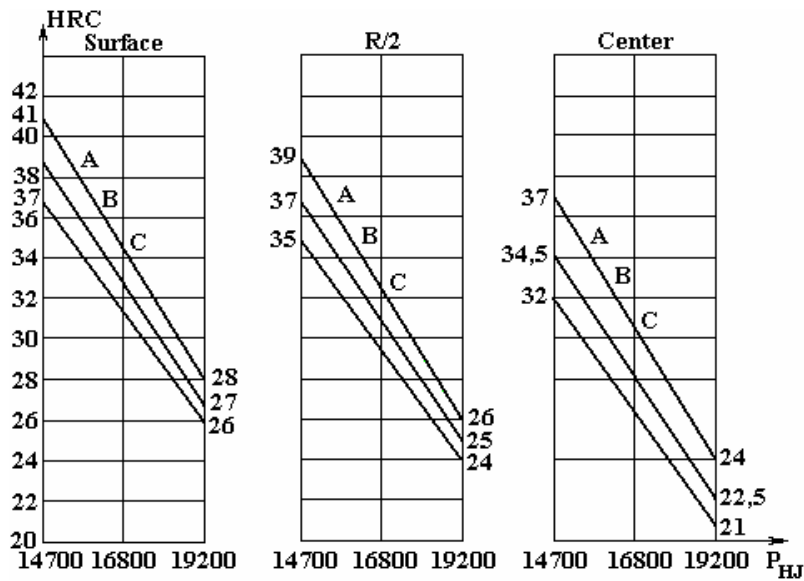


Fig. 10. Variation of hardness after tempering, with the tempered parameter and the diameter of the piece, in the main points of the cross section: A: $D = 60$ mm; B: $D = 120$ mm; C: $D = 180$ mm

As the second step the results were mathematically processed, and finally the equation of straight line was determined: $HRC = HRC_0 - mP_{HJ}$, which has the general expression:

$$HRC = [76 - 0.1D + (25 - 0.001P_{HJ})r/R] - (0.003 - 0.000004D)P_{HJ} \quad (6)$$

where: r/R is the coordinate point of the cross section of a machine part with the equivalent diameter $D = 2R$. From equation (6) it is found that after tempering hardness is even lower, as the tempered parameter and the part diameter are larger and the corresponding point is placed deeper from the surface (as in fig. 10).

At the end of this section it should be noted that the results obtained by applying relation (6) lead to linear changes in hardness in the cross section of the part and, as a result, to deviations of up to ± 2.5 HRC against to the real situations in which hardness variation in cross-section occurs in accordance with curves having the minimum in the centre section (fig. 5). With this specification, the simulation method can be applied with satisfactory results in the case of parts with diameters larger than 100 mm, and for the parts with diameters up to 100 mm the method of Jominy samples can be applied.

CONCLUSION

The experimental research into the bulk tempering of steel 34CrNiMo6 was performed on Jominy and simulation samples. It resulted in the production of two general relationships for the dependence of hardness after tempering on the Hollomon-Jaffe parameter, namely:

$$HRC = 97 - d_j - 0.0035P_{HJ} + 0.000043P_{HJ}d_j \quad (5)$$

applicable to parts with $D_{ech} \leq 100$ mm, with an accuracy of ± 1 HRC, also:

$$HRC = [76 - 0.1D + (25 - 0.001P_{HJ})r/R] - (0.003 - 0.00000D) P_{HJ} \quad (6)$$

applicable to parts $100 < D_{ech} \leq 180$ mm, with precision ± 2.5 HRC.

Equation (5) is more accurate and leads to graphical presentation of straight beam lines, converging at the point of coordinates ($P_{HJ} = 23\,000$; HRC = 16), as can be seen from fig. 11. This graphical result evidences that the point of convergence would be the highest tempering at the softest structure, consisting of polyhedral ferrite and globular carbides with a very small degree of dispersion.

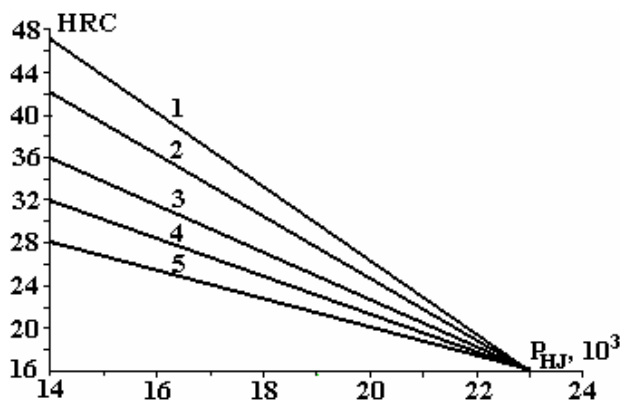


Fig. 11. The dependence of hardness on the P_{HJ} tempering parameter and d_J distance from the end of front quenched Jominy samples of 34CrNiMo6 steel. d_J , mm: 1 – 2; 2 – 20; 3 – 30; 4 – 40; 5 – 50

REFERENCES

1. Standard of steel SR EN 10083-1:1995.

Received 05.05.11

Реферат

Номенклатура сталей, подвергаемых закалке и отпуску, легированных хромом, никелем, и молибденом, имеющих аналоги в Европе (4 марки), в США (10 марок), и России (9 марок), довольно обширна. Такие стали представляют особый интерес при производстве деталей машин и механизмов различных размеров. Наиболее привлекательны характеристики жаропрочности таких сталей, а именно высокая способность к закаливанию (в случае бейнитной стали), хороший отпуск и др. Корреляции между твердостью деталей из такой сталей, полученных путем высокого отпуска, их эквивалентным диаметром и режимом отпуска (температурой и временем выдержки) можно определить с помощью теста Джомини для деталей с эквивалентным диаметром ≤ 100 мм, либо с помощью моделирования охлаждения в масле (метод Павараса-Геллера) для деталей с эквивалентным диаметром > 100 мм. В представленной работе на основе данных, полученных экспериментально, указанные корреляции описаны на примере такой распространенной марки стали как 34CrNiMo6.

A NEW SINGLE BATH FOR THE ELECTRODEPOSITION OF NiFe/Cu MULTILAYERS EXHIBITING GIANT MAGNETORESISTANCE BEHAVIOR

S. Esmaili, M.E. Bahrololoom

Department of Materials Science and Engineering, School of Engineering, Shiraz University, Zand Blvd., Shiraz, Iran, esmaili@shirazu.ac.ir ; esmaili_sitra@yahoo.com

A new single bath for the electrodeposition of ultrathin NiFe/Cu multilayers was developed and magnetoresistance measurements were conducted. Complementary methods such as scanning electron microscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD) and transmission electron microscopy (TEM) were used to characterize the multilayers. Magnetoresistance measurements indicated that the multilayers grown from this new bath exhibited a giant magnetoresistance (GMR) behavior.

УДК 541.138.2+621.0.147.7

INTRODUCTION

Since the discovery of giant magnetoresistance (GMR) in 1988 [1], multilayered structures consisting of ferromagnetic layers separated by a nonmagnetic spacer layer have been studied worldwide. Among different choices, the material combination of permalloy/copper (denoted by Py/Cu) has raised great interest regarding its application potential as magnetoresistance read heads in the new generation of magnetic recording storage devices [2]. Several papers have been published on the GMR effect of deposited NiFe/Cu multilayers grown by ion-beam [3], magnetron sputtering [4], face to face sputtering [5] and vacuum evaporation technique [6]. These techniques have the advantages of a high control of film growth and a pure material can be easily obtained but they inevitably require high vacuum and/or temperatures. However, electrodeposition exhibits advantages of low cost, simplicity and ease of production [7].

A great deal of research has been performed on the investigation of the magnetic behavior of Py/Cu multilayers deposited by physical methods after Parkin [8] found that saturation magnetoresistance values at 300K of these multilayers exceeds 16% for saturation fields of only 600 Oe. Nakatani et. al [3] observed oscillatory magnetoresistance changes with copper thickness for NiFe/Cu multilayers formed by ion beam sputtering and a GMR of 19% was reported. Urbaniak et. al [9] investigated the GMR effect and magnetization reversal processes of Py/Cu multilayer obtained by face-to-face sputtering. It was shown that for such multilayers a high field sensitivity of GMR effect and negligible hysteresis can be found for a low number of Py layers. Heitmann et. al [10] reported that the Py/Cu multilayers, grown by magnetron sputtering, consisting of alternating blocks of first and second anti-ferromagnetic coupling maximum can display a GMR ratio up to 20%. Fulthorpe [11] determined the structural changes that occur during the annealing of Py/Cu multilayers grown by the same method. Luo et. al [12] also grew Py/Cu multilayers by magnetron sputtering and applied reflection anomalous fine structure analysis to find a strained permalloy layer at the Py/Cu interface. In 2005, Ene et. al [13] analyzed the sputtered NiFe/Cu multilayer stacks by atom probe tomography and studied annealing effects which degrade the GMR ratio. Ai et. al [2] investigated the microstructure nanomechanical behavior of Py/Cu magnetic multilayers deposited by a DC magnetron sputtering system.

Research in this area is still in progress; however, few papers addressing the electrodeposition of NiFe/Cu multilayers have been published to the date. In 1994, Chang and Romankiw [14] demonstrated that it was possible to electroplate thin layers of NiFe/Cu onto an N-doped (111)-oriented Si wafer from a single solution, but GMR studies were not performed. To the best knowledge of the authors, so far two groups have reported the GMR of electrodeposited NiFe/Cu multilayers apart from studies on nanowires: The first results of GMR in electrodeposited NiFeCu/Cu multilayers was presented by Attenborough et. al [15] in 1995. This group used a single electrolyte based upon the electrolyte used by Romankiw and Olsen [14]. A GMR of 1.4% was reported for $[\text{NiFeCu}_{(2\text{nm})}/\text{Cu}_{(2.5\text{nm})}]_{200}$. The MR curves were quite sharply peaked but they did not saturate even with an applied field of 8 kOe which suggested that some regions of the film layers were

antiferromagnetically coupled. The copper content within the magnetic layers was estimated to be 9%. One year later Chassaing et. al [16] reported a magnetoresistance value of 2% at 2 kOe for $[\text{NiFe}_{(3\text{nm})}/\text{Cu}_{(1.5\text{nm})}]_{30}$ at 77 K. Such magnetic couplings were observed for a copper layer thickness ranging between 1.5 nm and 3.5 nm. For thinner magnetic layers no coupling was observed. Tokarz et. al [17] have also electrodeposited NiFe/Cu multilayers by a single bath technique. A columnar structure deposit with column diameter in the range from 10 to 30 nm was observed. The line scans acquired using energy dispersive spectra confirmed the layered structure of the deposit, but pointed towards the possibility of intermixing of species from alternating sublayers. No magnetic and magnetotransport data were reported.

In the present research, the solution proposed by Chang and Romankiw [14] was used and multilayers were deposited, characterized and magnetoresistance (MR) measurements were taken and studied. Since the MR results were not satisfactory, the solution was modified and a new solution was introduced. The concentration of the metal salts was adjusted and additives which proved to be deleterious for the GMR of electrodeposited multilayers [18] were omitted so as to obtain a giant magnetoresistance behavior. Multilayers deposited from this new solution were characterized and GMR measurements were made. GMR behavior was observed from the NiFe/Cu multilayers deposited from this new solution.

EXPERIMENTALSAMPLE PREPARATION

Electrodeposition was performed using a potentiostat, model Auto Lab Equipment (PGSTATX, BSTR10A) equipped with a general purpose electrochemical system (GPES) software. The computer-controlled potentiostat was used to monitor the entire electrochemical process. Experiments were conducted in the potentiostatic mode for both layers. Two solutions were prepared which were based on the early work of Chang and Romankiw [14], although one of the solutions was used after some modifications. Compositions are given in table 1, respectively. Analytical-grade (Merck) reagents and distilled water was used. Electrodeposition was carried out in a standard three-electrode cell with a saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode. The counter electrode was a platinum wire. Since copper is one of the most noble metals, it requires only a small negative potential for reduction to occur, whereas nickel and iron (less noble metals) require a much higher potential [15]. Therefore, the deposition potentials were chosen to be -2.5 V for the NiFe layer and -0.4 V for the Cu layer, measured relative to a SCE as close as possible to the cathode surface, to minimize the ohmic potential drop in the electrolyte. The computer controlled potentiostat was adjusting these two potentials. A Pt foil counter electrode was placed directly opposite the working electrode substrate. Electrodeposition from Chang's solution was carried out at 40°C , whereas deposition from the new solution was performed at room temperature with no stirring.

Table 1. Electrolytes compositions

Electrolyte	NiSO ₄	FeSO ₄	CuSO ₄	Saccharin	Sodium Dodecyl Sulphate (SDS)	Boric acid
Chang solution	0.2 M	0.002 M	0.002 M	2 (g/l)	0.02 (g/l)	–
New solution	0.4 M	0.004 M	0.01 M	–	–	0.2 M

MORPHOLOGICAL INVESTIGATIONS

An Oxford Instrument Stereoscan 120 scanning electron microscope (SEM) and a transmission electron microscope (TEM) operating at an accelerating voltage of 200 keV (0.23 nm resolution) were used for morphological studies. Cu foils, (200) oriented and 2 cm^2 in area, were used as substrates. Thick multilayers were electrodeposited from both solutions under the same conditions and compared. In order to perform the high resolution transmission electron microscopy study, the samples were polished mechanically and then thinned by means of Ar^+ bombardment to achieve the appropriate thickness, which allows electrons to pass through the sample (around 100 nm). The samples were then mounted on a copper holder.

LOW ANGLE X-RAY DIFFRACTION (LAXRD)

Low angle x-ray diffraction (LAXRD) was used to investigate the structure of the deposits using a Phillips X'pert Pro x-ray diffractometer (Cu K_{α1} radiation, $\lambda = 0.15405$ nm) by scanning in the $2\theta = 40^\circ\text{--}60^\circ$

range with 0.01 steps at a grazing angle of 5°. Glasses sputtered with 100 nm gold, 2 cm² in area, were used as substrates for the LAXRD studies.

MAGNETORESISTANCE MEASUREMENTS (MR)

Multilayers prepared for magnetotransport measurements were deposited onto Si(100)/Cr(5nm)/Cu(20nm). The Cr adhesive layer and the Cu seed layer were prepared by evaporation on the Si wafer. The magnetoresistance was measured on 2 mm wide strips at room temperature with the four-point-in-line method in magnetic fields between -8 kOe and +8 kOe in the field-in-plane/current-in-plane geometry. Both the longitudinal magnetoresistance (LMR, field parallel to current) and the transverse magnetoresistance (TMR, field perpendicular to current) components were measured. The following formula was used for calculating the magnetoresistance ratio: $\Delta R/R_0=(R_H-R_0)/R_0$ where R_H is the resistance in a magnetic field H and R_0 is the resistance value of the magnetoresistance peak around zero field. The shunt effect of the substrate was not corrected. Table 2 presents the number of the prepared specimens along with the characterization techniques and experiments carried out on each specimen.

Table 2. Characterization of specimens

Specimen No.	Electrolyte	No. of bilayers	Characterization techniques
1	Chang	4	SEM, LAXRD
2	Chang	50	MR
3	Chang	100	MR, TEM
4	Chang	150	MR
5	New	5	SEM, LAXRD
6	New	50	MR
7	New	100	MR
8	New	150	MR

RESULTS AND DISCUSSION

Cross-sectional scanning electron microscopy (SEM) images of sample 1 are shown in fig. 1. In each SEM image the brighter regions are NiFe while the darker ones are Cu layers. A total of 4 periods (8 continuous layers, 4 of Cu and NiFe each) are visible. The Cu layers have an average thickness of 500 nm while that of NiFe, 1 μm . The SEM investigations confirm the periodical formation of the multilayers from Chang's solution deposited onto the copper substrate.

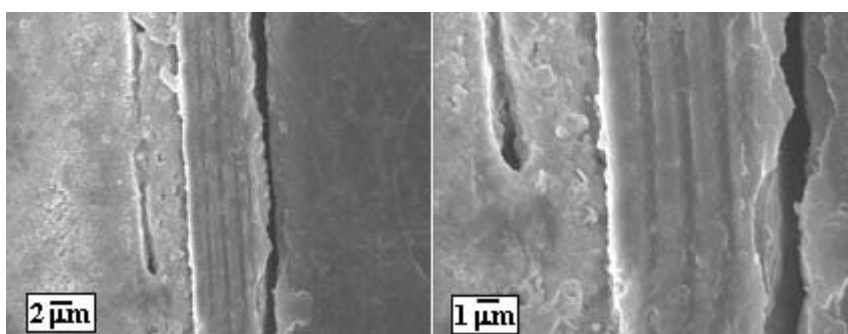


Fig. 1. SEM micrographs of sample 1 showing the 4 bilayers of $[\text{NiFe}/\text{Cu}]_4$ deposited from Chang's solution. NiFe layers are the brighter bands while Cu layers are the darker ones

Fig. 2 shows the room-temperature magnetoresistance curves for samples 2, 3 and 4 grown from Chang's solution. As seen, all samples show anisotropic magnetoresistance (AMR) instead of giant magnetoresistance (GMR) i.e. the deposit exhibits ferromagnetic behavior similar to that of bulk NiFe. Positive LMR and negative TMR components are obtained with an $\text{AMR}=\text{LMR}-\text{TMR}$ value amounting to some 1%.

In order to investigate the reason of the absence of GMR behavior from these samples, cross sectional transmission electron microscopy images were taken. The modulated structure of NiFe/Cu

multilayers with thin bilayer thickness prepared from Chang's solution is shown in fig. 3. Transmission electron microscopy (TEM) results show that there are some ordered regions which are very small. The bilayers thickness also seems to vary too much. Additionally, the orientation of the stripes is rather random, while in a real multilayer one should see a dominant layer plane which is roughly perpendicular to the growth direction. Therefore, these pictures are in accord with the MR properties, namely, the lack of the laminar structure and the occurrence of the AMR.

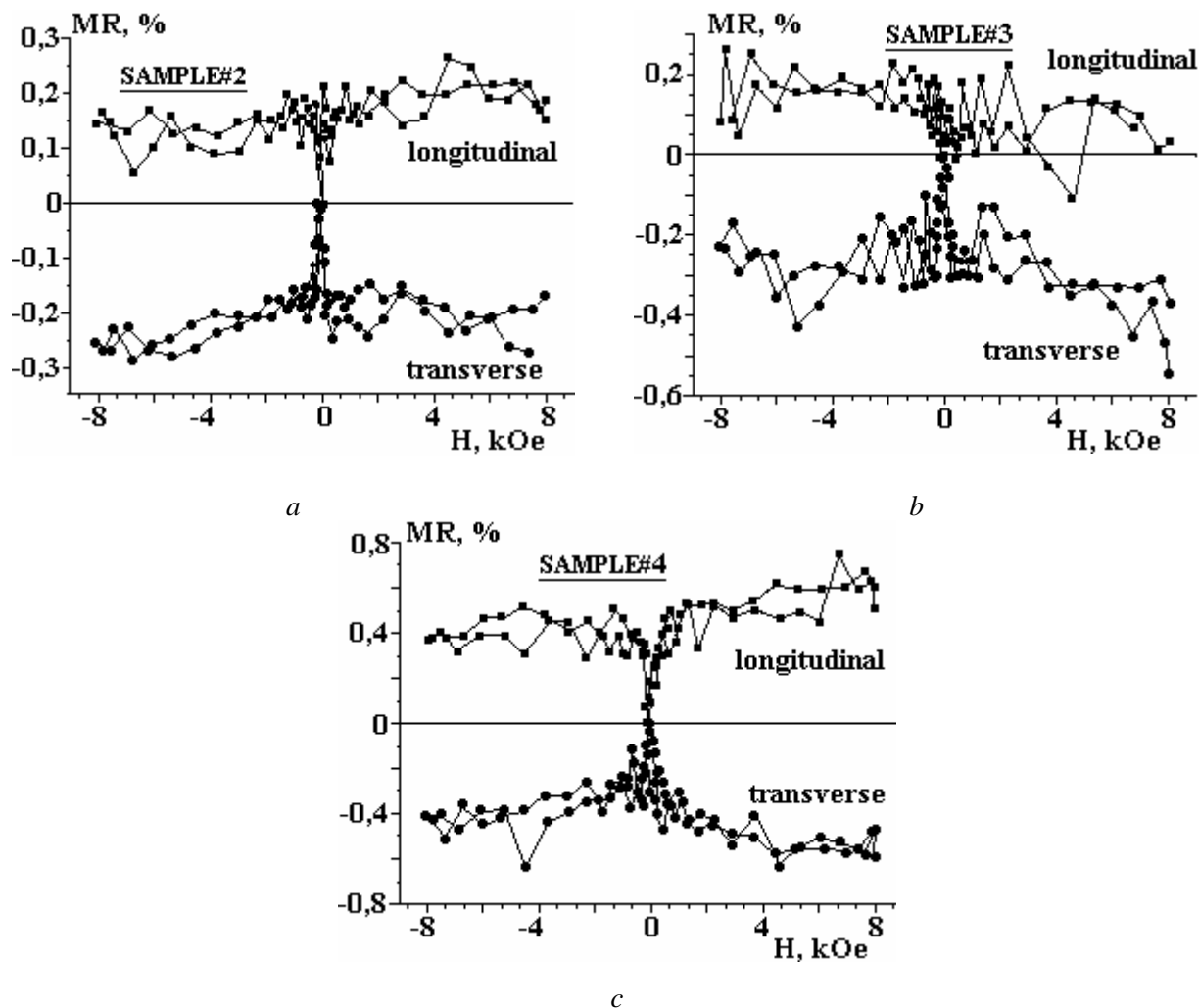


Fig. 2. Longitudinal (LMR) and transverse (TMR) components of the magnetoresistance saturation for samples deposited from Chang's solution: (a) sample 2, (b) sample 3, and (c) sample 4

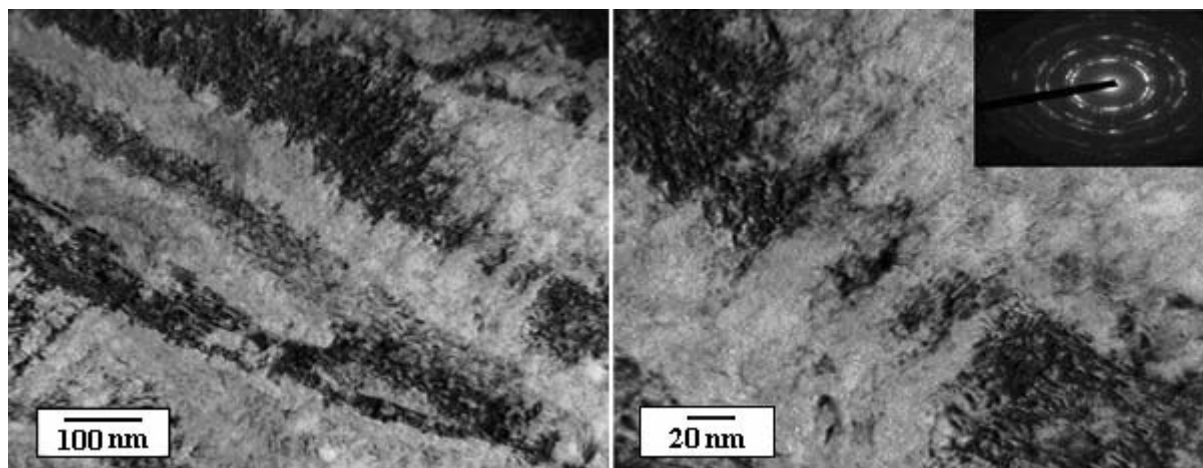


Fig. 3. Cross sectional transmission electron microscopy image of NiFe/Cu multilayers of sample 3 made from Chang's solution

To modify Chang's bath, all components that were taken from the classical experience of the plating industry, i.e. sodium saccharin and sodium dodecyl sulfate, were omitted. These components serve as stress relievers and brighteners for decorative plating but at the same time decrease the crystallite size drastically. As a result, the growth of continuous and even layers will become less and less likely. This could be one reason why samples 2, 3 and 4 did not show any GMR. The typical additives used as surfactants such as sodium dodecyl sulfate (SDS), sulfur organic compounds such as saccharin, both known as levelers, stress relievers and brighteners are harmful for the formation of the layer structure and result in the loss of GMR [18]. On the other hand, saccharin is known to decrease the crystallite size. The decrease in the crystallite size always leads to the increase in resistivity, simply because the electrons are frequently scattered at the grain boundaries where the atomic ordering is imperfect. Since the MR ratio is referred to the zero-field resistivity, a drastic increase in the latter quantity leads to a decrease in the MR ratio to the same extent. In addition, the concentrations of the metal salts were changed. The Ni^{2+} ion concentration was raised to 0.4 mol/l while the Fe^{2+} ion concentration was increased to 0.004 mol/l. The concentration of the Cu^{2+} ion was very small in Chang's bath, therefore it was increased to 0.01 mol/l. Apart from the metal salts, 0.2 mol/l boric acid was also used. Boric acid is known to buffer the pH, help prolong the plating bath life, and produce more uniform deposits [19]. The preliminary experiments showed that the rest potential of the magnetic layer is rather close to -0.65 V vs SCE. Nevertheless, the dissolution of the NiFe layer at -0.4 V is not very fast, so even at this potential the misestimation of the layer thicknesses due to the Fe to Cu exchange is negligible.

The SEM micrographs taken from thick deposits of multilayers electrodeposited from the new solution are shown in fig. 4. A thick NiFe layer was deposited first which indicates that the NiFe layers are the brighter bands with an average thickness of 450 nm and the darker bands are the Cu layers with a nominal thickness of 480 nm.

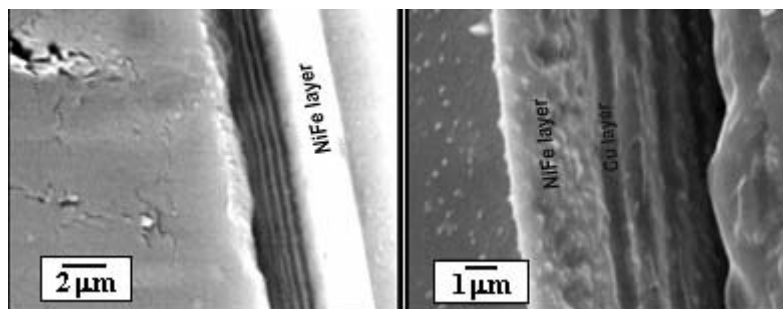
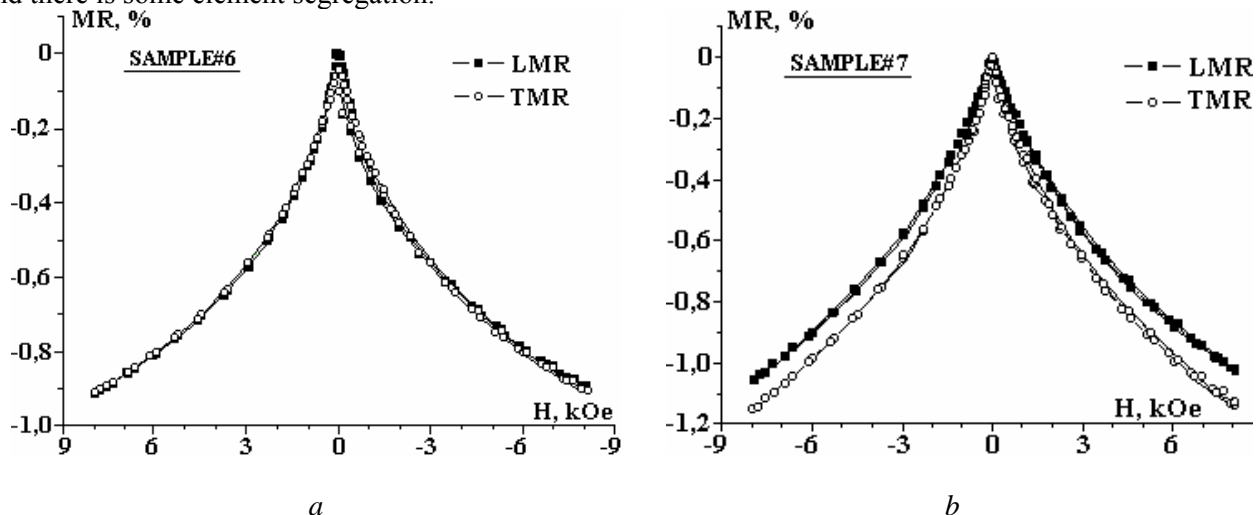


Fig. 4. SEM micrographs of sample 5 containing five bilayers of $[\text{NiFe}/\text{Cu}]_5$ multilayers deposited from the modified solution. A thick NiFe layer separates the multilayer region from the substrate

Fig. 5 shows the results of GMR measurements for samples 6, 7 and 8. The GMR effect is very evident. All samples exhibit a superparamagnetic (SPM) – the so-called magnetically isolated islands within the magnetic layers [18, 20] – character which is shown by the slow saturation. The effect is not very large. The SPM character of the GMR curves tells that the magnetic layer is either fragmented or quite rich in Cu and there is some element segregation.



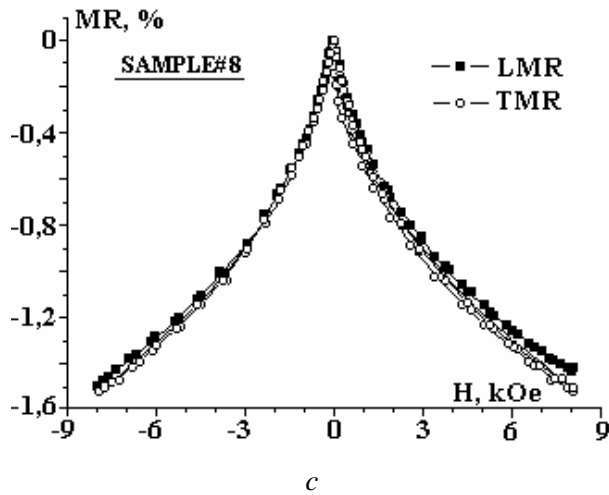


Fig. 5. Magnetoresistances measured at room temperature for samples 7, 8 and 9. (a) $[\text{NiFe}_{(3\text{nm})}/\text{Cu}_{(1.2\text{nm})}]_{50}$ (b) $[\text{NiFe}_{(3\text{nm})}/\text{Cu}_{(1.2\text{nm})}]_{100}$ (c) $[\text{NiFe}_{(3\text{nm})}/\text{Cu}_{(1.2\text{nm})}]_{150}$

The reason of the SPM character found in these samples could also be explained in fig. 6 which shows the typical current-time response during the pulse potential deposition of sample 8. A very large anodic transient at the beginning of the Cu pulse is depicted which means that there is a significant dissolution at the beginning of the pulse until the Cu layer fully covers the surface. The dissolution of the magnetic layer contributes to both the interface roughening and the fragmentation of the magnetic layer. To overcome this problem, the Cu deposition potential should be chosen more negative.

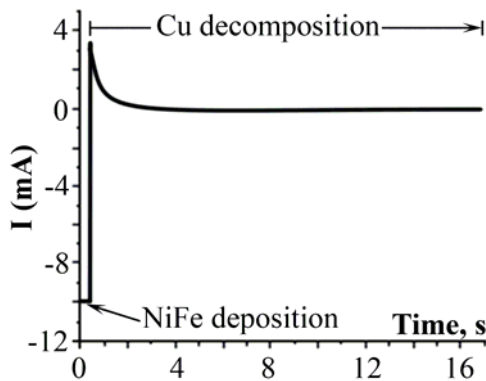


Fig. 6. Typical current-time response of one cycle during the pulse potential deposition of sample 8

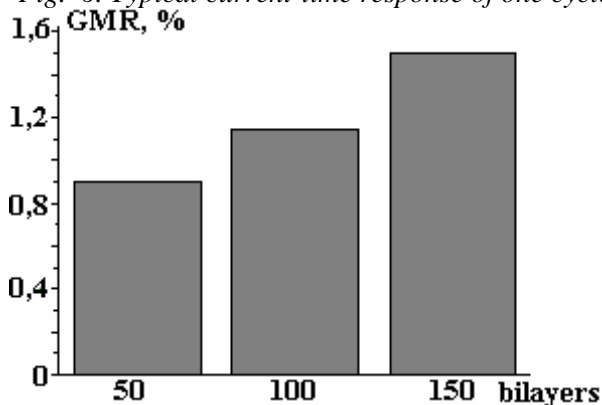


Fig. 7. Dependence of number of layers on GMR ratio

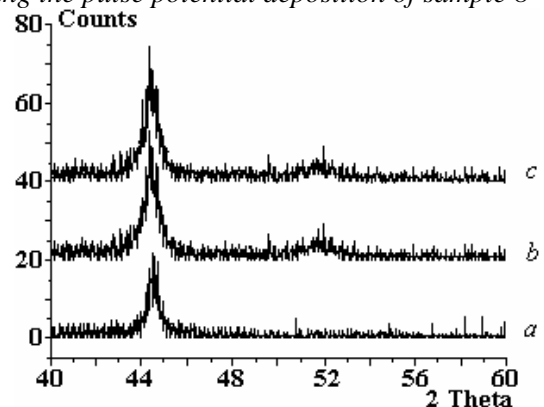


Fig. 8. LAXRD of (a) glass substrate sputtered with a 100 nm-Au layer, (b) sample 1, $[\text{NiFe}/\text{Cu}]_4$ multilayers deposited from Chang's solution on the latter substrate (c) sample 5, $[\text{NiFe}/\text{Cu}]_5$ deposited from the modified solution on the latter substrate

Fig. 7 shows the effect of the number of layers on the GMR effect exhibited by this modified solution. As the number of layers increases, the system exhibits a larger amount of GMR. This effect is

caused by a decreased contribution of the outer boundary scattering to conducting processes and a higher number of magnetic-nonmagnetic interfaces within the electron mean free path. In other words, increasing the amount of interfacial material increases the magnitude of the GMR.

The low angle x-ray diffraction (LAXRD) patterns of samples 1 and 5 (fig. 8) reveal the dominant orientations of the Cu and NiFe layers to be (111) and (200) respectively. No multilayer satellites were observed in the thick layers studied, which is either the indication of a non-coherent growth of the subsequent layers or that of the undulated interfaces. The occurrence of satellite peaks is expected around the main multilayer peak, if there exists any, but in the absence of such peaks the lack of the satellite is a very natural feature of the diffractograms [21].

Further studies on this electrolyte are currently taking place in order to optimize and increase the GMR effect achieved from this bath and to obtain further structural information on the multilayers, transmission electron microscopic studies are planned to be performed.

CONCLUSIONS

NiFe/Cu multilayers were electrodeposited by a single bath technique in the potentiostatic mode. No GMR behavior was observed using the electrolyte suggested by previous researchers, therefore the solution was modified by omitting harmful additives and changing the concentrations of the chemicals and a new electrolyte was introduced. The multilayers deposited from this electrolyte exhibited a GMR ratio up to 1.5%. GMR effect was more pronounced in samples containing higher number of bilayers. Structural studies pointed towards a (111) orientation in the copper layers and a dominant (200) orientation for the NiFe layers. The inferior GMR characteristics of electrodeposited multilayers as compared to physically deposited multilayers can be ascribed to microstructural features leading to the appearance of SPM regions, pinholes in the spacer layers and not sufficiently perfect interfaces.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are most grateful to Professor L. Péter for valuable advice and performing GMR measurements. Special thanks to Dr. S. Maleksaeedi for providing TEM micrographs and to Dr. F. Mahzoon (SEM) and Mr. A. Rabiye (LAXRD) for their technical assistance.

REFERENCES

1. Baibich M.N., Broto J.M., Fert A., Nguyen Van-Dau F., Petroff F., Etienne P., Creuzet G., Friederich A., Chazelas J. Giant Magnetoresistance of (001)Fe/(001)Cr Magnetic Superlattices. *Phys. Rev. Lett.* 1988, **61**, 2472–2475.
2. Ai J., Gao Y., Yang G., Pan F. Micro-structure, Nano-property and Nano-tribological Behaviour of the Permalloy/copper Multilayers. *Surf. Coat. Tech.* 2007, **201**, 5988–5993.
3. Nakatani R., Dei R., Kobayashi T., Sugita Y. Giant Magnetoresistance in NiFe/Cu Multilayers Formed by Ion Beam Sputtering. *IEEE T. Magn.* 1992, **28**, 2668–2670.
4. Meyer D.C., Paufler P. Coherency and Lattice Spacings of Textured Py/Cu Multilayers as Revealed by x-ray Diffraction. *J. Alloys Compd.* 2000, **298**, 42–46.
5. Luciniski T., Stobiecki F., Elefant D., Eckert D., Reiss G., Szymanski B., Dubowik J., Schmidt M., Rohrmann H., Roell K. The Influence of Sublayer Thickness on GMR and Magnetization Reversal in Py/Cu Multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* **174**, 192–202.
6. Neamtu J., Volmer M., Coraci A. Magnetoresistive Properties and Microstructure of NiFe thin Films and NiFe(t)/Cu(s)/NiFe(t) Multilayer Films. *Thin Solid Films.* 1999, **343–344**, 218–221.
7. Miyake T., Kume M., Yamaguchi K., Amalnerkar D.P., Minoura H. Electrodeposition of Cu/Ni-P Multilayers by a Single Bath. *Thin Solid Films.* 2001, **397**, 83–89.
8. Parkin S.S.P. Oscillations in Giant Magnetoresistance and Antiferromagnetic Coupling in $[\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}]_N$ Multilayers. *Appl. Phys. Lett.* 1992, **60**, 512–514.
9. Urbaniak M., Lucinski T., Stobiecki F. High sensitivity GMR with small hysteresis in Ni-Fe/Cu multilayers. *J. Magn. Magn. Mater.* 1998, **190**, 187–192.
10. Heitmann S., Hutten A., Hempel T., Scheper W., Reiss G. Enhanced GMR Amplitude and Temperature Stability of Cu/Py Combination Multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.* 2001, **226–230**, 1752–1754.
11. Fulthorpe D., Hase T.P.A., Tanner B.K., Marrows C.H., Hickey B.J. Oscillations in Giant Magnetoresistance and Antiferromagnetic Coupling in $\text{Ni}_{81}\text{Fe}_{19}/\text{Cu}$ Multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.* 2001, **226–230**, 1733–1734.

12. Luo G.M., Mai Z.H., Hase T.P.A., Fulthorpe B.D., Tanner B.K., Marrows C.H., Hickey B.J. X-ray Reflection Anomalous Fine Structure Analysis of the Stability of Py/Cu Multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.* 2001, **226–230**, 1728–1729.
13. Ene C.B., Schmitz G., Kirchheim R., Hutten A. Stability and Thermal Reaction of GMR NiFe/Cu thin Films, *Acta Mater.* 2005, **53**, 3383–3393.
14. Chang J.W., Romankiw L.T. Electrodeposited Superlattices for CoFe/Cu and NiFe/Cu on n-type (111) Si Single Crystal Wafers, *Elec. Soc. Proc. Series* 1994, [PV 94-6], 223–32.
15. Attenborough K., Hart R., Lane S.J., Alper M., Schwarzacher W. Magnetoresistance in Electrodeposited Ni-Fe-Cu/Cu Multilayers, *J. Magn. Magn. Mater.* 1995, **148**, 335–336.
16. Chassaing E., Nallet P., Trichet M.F. Electrodeposition of Cu/Fe₂₀Ni₈₀ Magnetic Multilayers, *J. Electrochem. Soc.* 1996, **143**, L98–100.
17. Tokarz A., Wieczorek P., Lis A.K., Morgiel J. Microstructure of Electrodeposited NiFe/Cu Multilayers, *J. Microsc.* 2010, **237**, 456–460.
18. Bakonyi I., Peter L. Electrodeposited Multilayer Films with Giant Magnetoresistance (GMR): Progress and Problems, *Prog. in Mater. Sci.* 2010, **55–3**, 107–245.
19. Cheung C., Palumbo G., Erb U. Synthesis of Nanocrystalline Permalloy by Electrodeposition, *Scripta Metall. Mater.* 1994, **31(6)**, 735–740.
20. Peter L., Padar J., Toth E., Cziraki A., Soki P., Pogany L., Bakonyi I. Electrodeposition of Co-Ni-Cu/Cu Multilayers, *Electrochim. Acta* 2007, **52**, 3813–3821.
21. Garcia-Torres J., Peter L., Revesz A., Pogany L., Bakonyi I. Preparation and Giant Magnetoresistance of Electrodeposited Co-Ag/Ag Multilayers, *Thin Solid Films* 2009, **517**, 6081–6090.

Received 25.05.11

Реферат

Была разработана методика электролитического осаждения сверхтонких многослойных покрытий NiFe/Cu из одной ванны, и были проведены измерения магнитосопротивления. Для характеристики слоев применялась сканирующая электронная микроскопия (СЭМ), рентгеноструктурный анализ, электронная микроскопия высокого разрешения. Измерения магнитосопротивления показали, что для многослойных покрытий, осажденных из одной ванны, характерен эффект гигантского магнитосопротивления (ГМП).

НЕКОТОРЫЕ ОСОБЕННОСТИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОЙ СЕПАРАЦИИ

Ф.П. Гросу, М.К. Болога, В.И. Леу, Ал.М. Болога

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, mbologa@phys.asm.md*

Рассматриваются наиболее характерные особенности процессов электрической фильтрации идеальных и слабопроводящих диэлектрических жидкостей. Констатируется, что в жидких диэлектриках в сильно неоднородных электрических полях наблюдаются явления, аналогичные коронному разряду в газах, со всеми вытекающими последствиями. Процессы электрической очистки (сепарации) трактуются именно с позиций коронного разряда, в частности объясняются электрическая зарядка дисперсных частиц и их транспорт к «электроду-коллектору». С позиций коронного разряда трактуются и пороговые явления при электросепарации: пороги возникновения эффекта очистки и исчезновения, как следствия – появления и исчезновения коронного разряда. Обсуждаются две концепции: экранировки внешнего электрического поля полем объемного электрического заряда и омического сопротивления, осевшего на «электрод-коллектор» слоя дисперсных частиц; обе точки зрения приводят к идентичным результатам. Необходимы дальнейшие исследования, в частности экспериментальные по «ампер–секундным» характеристикам процесса электрической сепарации, а также теоретические в целях уточнения обсужденных концепций и выработки рекомендаций по модернизации и эффективному применению электрической сепарации.

УДК 665:37.014

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность вопросов разделения гетерогенных систем, в частности диэлектрических, типа суспензий, эмульсий, аэрозолей и т.д. сомнений не вызывает. Трудно представить области науки, техники, химической, пищевой, медицинской промышленности и т.п., где задачи, связанные с сепарацией, не возникали бы. Об этом свидетельствуют систематические международные симпозиумы, в том числе и конференции [1].

Существует много способов разделения гетерогенных сред, например центрифугирование, осаждение частиц, механическая фильтрация, не говоря уже о химических возможностях. Свообразными, однако, представляются методы сепарации с помощью электрических полей. Они стали применяться на промышленных предприятиях еще в 50–х годах прошлого столетия в целях очистки дымов от микрочастиц продуктов сгорания (сажи, аэрозолей и т.п.), попадающих в атмосферу и загрязняющих ее. В этом отношении можно указать работы [2–4], непосредственно посвященные вопросам электрической фильтрации воздуха и других газов.

Физическая сущность методов электрической очистки (ЭО), применяемых в газовых электрофильтрах, основывается на явлении коронного разряда. Среди множества особенностей данного типа газового разряда [5–7] выделим те, которые имеют непосредственное отношение к рассматриваемым вопросам. Прежде всего отметим, что этот тип разряда характерен для неоднородных электрических полей, когда возможна сильная *локальная* ионизация среды в ограниченной области пространства - между электродами, создающими поле. При достаточном напряжении между электродами это может произойти в окрестностях электродов малой геометрической кривизны (тонкие проволоки, иглы и т.д.), в которых среда сильно ионизована и в случае газов характеризуется также слабым *свечением*. Эта весьма узкая область размерами порядка радиуса кривизны электрода носит название «коронирующего» слоя, или просто «короны». За пределами данного слоя, в так называемой *внешней* области короны, возникает зона электрически заряженной среды зарядом некоторой объемной плотности ρ , знака коронирующего электрода. Под действием кулоновской силы $\mathbf{f} = \rho\mathbf{E}$ среда приходит в макроскопическое движение. Таким образом, другой особенностью коронного разряда является то, что он всегда сопровождается гидродинамическими явлениями, известными под названием электрогидродинамических (ЭГД), или просто «электрического» ветра (ЭВ).

Указанные особенности специфичны и для процесса электрической очистки в целом, ибо дисперсные частицы, подлежащие удалению из очищаемого газа, попадая в область объемного заряда, заряжаются, приобретая некоторый электрический заряд q . Под действием кулоновской силы $\mathbf{F} \equiv q\mathbf{E}$ и частично за счет ЭГД потока ($\mathbf{f} = \rho\mathbf{E}$) эти частицы уносятся к противоположному электроду, одновременно служащему и коллектором для их сбора [2–4]. Так вкратце объясняется принцип работы электрического фильтра для газов.

Рассматриваемые явления в общих чертах наблюдаются и в жидких диэлектриках, в которых имеет место, в том числе и «электрический ветер» [8–10], что особенно примечательно. В общем, наличие ЭГД явлений при электрических разрядах в той или иной системе электродов явно говорит о том, что в этих разрядах заряды одной электрической полярности существенно преобладают над таковыми другой полярности. В самом деле, общая формула для плотности электрического тока имеет вид:

$$\mathbf{j} = \sigma \mathbf{E} \equiv (k^+ \rho^+ + k^- \rho^-) \mathbf{E} \approx k(\rho^+ + \rho^-) \mathbf{E}, \quad (1)$$

где σ – удельная электропроводность; k^\pm – подвижности ионов соответствующего знака; в предположении их примерного равенства получим приближенное равенство (1). С другой стороны, избыточная плотность объемных зарядов

$$\rho = \rho^+ - \rho^- \quad (2)$$

и если, например, $\rho^+ / \rho^- \gg 1$, то для чисто кулоновской ЭГД силы получим простую формулу:

$$\mathbf{f} = \rho \mathbf{E} = \mathbf{j} / k, \quad (3)$$

причем $\rho \approx \rho^+$. Объемная плотность зарядов ρ и коэффициент подвижности k в приведенной формуле (3) всегда соответствуют знаку коронирующего электрода.

Данный подход, объединяющий формулы (1)–(3) и описывающиеся ими ЭГД явления, как в случае газов, так и жидкостей носит общее название – «униполярной» проводимости [11]. Заметим, что эти формулы отвечают бинарным электрическим системам, содержащим два типа носителей тока, однако они приближенно остаются в силе и для многокомпонентных систем, если под k^\pm и ρ^\pm подразумевать эффективные значения, определяемые равенствами [12]:

$$k^+ \equiv \frac{\sum_i k_i^+ \rho_i^+}{\sum_i \rho_i^+}; \quad k^- \equiv \frac{\sum_i k_i^- \rho_i^-}{\sum_i \rho_i^-}; \quad \rho^+ \equiv \sum_i \rho_i^+; \quad \rho^- \equiv \sum_i \rho_i^-. \quad (4)$$

ДРУГИЕ ФИЗИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ ЭО И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Электрическая сепарация, в принципе, возможна и в электрических полях плоскопараллельного конденсатора, то есть в условиях однородного электрического поля и *отсутствия* коронного разряда. Типичным таким случаем является электролиз, когда на электродах в результате сепарации выделяется вещество. Однако это имеет место в проводящих средах – электролитах, а не диэлектрических, которые здесь рассматриваются. В последнем случае за счет «зарядки – перезарядки» на обкладках конденсатора также могло бы иметь место незначительное разделение фаз, которое, однако, должно быть крайне неэффективным, поскольку имела бы место *поверхностная*, то есть контактная, зарядка частиц. Случай коронного разряда принципиально отличается тем, что электрическая зарядка частиц происходит в сравнительно большом *пространстве*, занятом объемным зарядом, благодаря чему их зарядка происходит значительно эффективнее, ибо охватывает гораздо большее число заряжаемых частиц. К тому же не следует забывать и о транспортной роли электрического ветра.

Таким образом, использование явления «коронирования» (тока) в электрических фильтрах является принципиальной их особенностью. Именно поэтому в качестве одной из основных характеристик электрофильтра, наряду с определяемой характеристикой «концентрация частиц–время», должна приводиться по крайней мере еще одна – «ампер–временная». Кстати, аналогичная ситуация имеется и при электролизе, когда именно *ток* играет решающую роль в процессе. И это понятно, ибо массоперенос по закону Фарадея однозначно связан с переносом заряда, и нечто подобное имеет место и при электрической сепарации. Этому вопросу, к сожалению, не уделяется должного внимания, и в большинстве работ, посвященных электрической очистке, в качестве основного электрического параметра, как правило, приводится напряжение U на фильтре без данных о зависимости остаточной концентрации дисперсных частиц и от силы электрического тока. То что сила тока должна являться определяющим фактором процесса электрической сепарации, свидетельствуют и опытные данные, согласно которым до появления электрического тока в цепи рабочей ячейки эффекта сепарации нет, хотя напряжение на ячейке отлично от нуля [13].

В пользу *токовой* концепции электрической сепарации говорит и тот факт, что исследователями [14], а также авторами данной работы [13] на проволоках сравнительно большого диаметра

(~ 1 мм), покрытых эмалевой изоляцией и служащих электродами в электрофилтрах, специально создавались насечки («царапины»), чтобы вызвать на них электрический разряд. Ввиду малости размеров этих насечек, разумеется, разряд от них носил коронный характер.

К особенностям электрической сепарации следует отнести и тот факт, что имеется *порог* напряжения ($U > U_{cr} \Rightarrow j \neq 0$), при котором начинается процесс ЭО и который, очевидно, одновременно является и порогом возникновения коронного разряда. С целью выявления новых особенностей ЭО обратимся к типичным экспериментальным зависимостям концентраций дисперсной среды $\varphi(t)$ при различных напряжениях, приведенных на рис. 1, по данным работы [13].

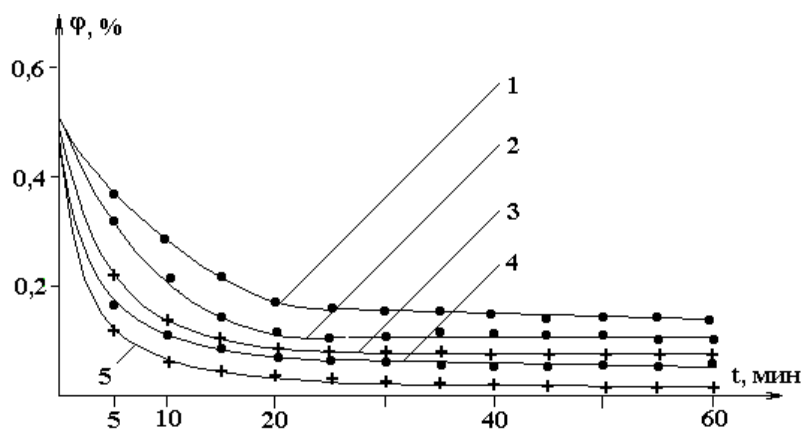


Рис. 1. Зависимость остаточной концентрации от времени обработки для суспензии подсолнечное масло-воск (0,5%) $U, 10^3$ В: 1–9; 2–15; 3–18; 4–20; 5–23

В соответствии с теоретическими представлениями о релаксационных процессах, в частности об «ампер-секундных» характеристиках электрического разряда в диэлектрических жидкостях в условиях поля плоскопараллельного конденсатора [15], можно было бы ожидать, что кривые рис. 1 последуют простой экспоненте [16]:

$$\varphi(t) = \varphi_0 \cdot \exp(-\alpha t) \quad (5)$$

где φ_0 – начальная концентрация; α – декремент релаксационного процесса, зависящий от напряжения и других факторов. Однако зависимость (5) не соблюдается. Это видно хотя бы из того, что при больших временах ($t \rightarrow \infty$) концентрация не стремится к нулю, как это следует из (5), а к некоторой, отличной от нуля, постоянной, что четко видно из рис. 1.

Данное несоответствие легко устранить, введя предельную концентрацию $\varphi_\infty \equiv \varphi(t)|_{t \rightarrow \infty} = \text{const} \neq 0$ по формуле

$$\varphi(t) = \varphi_\infty + (\varphi_0 - \varphi_\infty) \cdot \exp(-\alpha t) \quad (6)$$

Тем не менее, несмотря на то что эта формула удовлетворяет и начальному условию, и условию на бесконечности и не является адекватной, что хорошо просматривается из того же рис. 1, который показывает, что «критические» длительности процесса очистки t_c составляют примерно 30; 35; 40; 45; 50 мин для напряжений: 9; 15; 18; 20; 23 кВ соответственно. При времени, большем указанного, концентрации просто остаются постоянными на минимальном уровне, причем подчеркиваем, что речь идет не об асимптотах, а о горизонтальных секущих $-\varphi(t) = \varphi_\infty$ при $t > t_c$. Это означает, что имеем дело с другой особенностью, интересной прежде всего своей неожиданностью: существует, оказывается, *порог* не только начала процесса ЭО при $U > U_c$, но и порог завершения очистительного процесса при времени $t = t_c$, после которого дальнейшая сепарация полностью прекращается.

Прежде чем перейти к обсуждению установленных «пороговых» эффектов, отметим некоторые особенности влияния электрической проводимости частиц σ_1 на процесс электрической сепарации. А именно экспериментально установлено, что диэлектрические частицы из воска с очень малой удельной проводимостью в подсолнечном масле (рис. 1), перемещаясь к «электроду-коллектору» и достигая его, оседают, образуя прилипший слой гетерозаряда, то есть заряда противоположного знака электрода. В этом легко убедиться коммутацией полярности высокого напряжения на электрофилтре, в результате которого осевшие частицы моментально отталкиваются от коллектора, что и подтверждает сказанное.

В принципе то же самое происходит и в случае полупроводниковых частиц (окись хрома, Cr_2O_3) или проводящих (угольных) [17]. Разница лишь в том, что частицы у коллектора собираются не в виде слоя, а в виде «облака», заполняющего лабиринты «электродов–коллекторов», называемых еще ловушками. Такое поведение полупроводящих и проводящих частиц объясняется их частичной перезарядкой на электродах.

В обоих случаях чистая жидкость из пространства вне ловушек удаляется потоком, а сам фильтр после каждого цикла очистки промывается. В конце очистки перед промывкой электрофильтра на него подается напряжение противоположной полярности по отношению к знаку рабочего напряжения, вследствие чего происходят быстрое отталкивание частиц из ловушек, о чем сказано выше, и последующая их эвакуация промывающим потоком.

К ТЕОРИИ ПОРОГОВЫХ ЭФФЕКТОВ ПРИ ЭО ОТ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ЧАСТИЦ

Среди наиболее важных вопросов, возникающих по обсуждаемой тематике, основным, на наш взгляд, следует признать существование *порога* электрической сепарации гетерогенной системы при любом напряжении на электрофильтре. На этот вопрос и попытаемся ответить, ограничиваясь случаем диэлектрических частиц.

На основе вышеизложенного относительно особенностей коронного разряда и обусловленных им закономерностей электрической сепарации можно указать на три основных объясняющих фактора. Это, во-первых, экранирующее действие объемных зарядов, сопровождающих весь процесс ЭО. Экранировка может привести к такому спаду напряженности поля в области коронирования, при котором корона может «потухнуть», что приведет к исчезновению процесса в целом. Во-вторых, ограничивающим внешнее поле фактором, в случае диэлектрических (непроводящих) частиц, может выступить осевший на «электрод–коллектор» слой достаточно большого электрического *сопротивления*, для того чтобы привести к тому же спаданию напряженности поля в области коронирования, что и экранировка объемным зарядом. Наконец, особый, трудно устранимый фактор, ограничивающий очистительный процесс, – это малый размер частиц. Установлено, что чем меньше размер дисперсных частиц, тем труднее они поддаются процессу очистки. Этого вопроса, требующего специального рассмотрения, в данной работе не коснемся, сосредоточив свое внимание на первых двух факторах, ограничивающих электроочистку.

ВЛИЯНИЕ ЭКРАНИРОВКИ ЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ПОЛЯ ПОЛЕМ ОБЪЕМНЫМ ЗАРЯДОМ

Зная факт наличия заряженного слоя, можно понять, почему со временем падает эффект очистки. Это происходит из-за экранировки внешнего электрического поля указанным слоем. Наблюдаемое же *внезапное* прекращение эффекта сепарации теперь можно объяснить *коронным* характером электрического разряда. Действительно, допустим, что критическому напряжению U_c соответствует некоторая критическая напряженность E_c начала разряда в жидкости. Далее в процессе снятия кривой $\varphi^*(t)$, естественно, при некотором напряжении $U > U_c$ и, следовательно, $E > E_c$ со временем, по мере накопления заряженных частиц на коллекторе при *фиксированном* поданном напряжении U , из-за эффекта экранировки напряженность поля в окрестностях коронирующих точек будет падать, одновременно будет уменьшаться и разрядный ток, однако здесь важно уменьшение *напряженности* поля. Когда напряженность, уменьшаясь от первоначального значения $E_0 > E_c$, достигнет критического E_c , разряд погаснет, а вместе с ним исчезнет процесс зарядки частиц, а следовательно, и сама сепарация, что уже было отмечено.

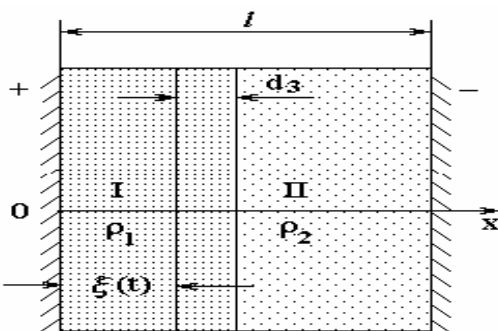


Рис. 2. Расчетная модель электрофильтра

В простейшей модели [18], которую рассмотрим, считаем, что осаждаемый слой однородный и плотность зарядов в нем постоянная, равная ρ_1 , согласно рис. 2. За пределами этого слоя имеется второй слой, по предположению, также однородный, объемной плотностью ρ_2 , причем знаки зарядов одинаковые, совпадающие со знаком «коронирующего» электрода, в нашем случае - отрицательный. Естественно, со временем ρ_2 будет уменьшаться из-за убыли концентрации дисперсных заряженных частиц за пределами ξ -слоя, и к концу процесса очистки этим зарядом в первом приближении можно будет пренебречь по сравнению с ρ_1 . Тогда согласно теореме Гаусса–Остроградского экранирующую напряженность можно оценить по формуле

$$E_1(x > \xi) = \frac{1}{2\varepsilon_1} \cdot \rho_1 \cdot \xi, \quad (7)$$

где ξ – толщина слоя; индекс «1» относится к характеристикам слоя. Учитывая, что $\rho_1 < 0$, убеждаемся в том, что этот заряд приводит к уменьшению поля в области коронирования. Так как со временем правая часть (7) возрастает как за счет роста ρ_1 , ввиду возможного уплотнения частиц, так и за счет увеличения толщины слоя ξ , то экранировка может оказаться достаточно эффективной, вплоть до значений напряженности, равной критической E_c . Действительно, оценим численно правую часть равенства (1). Имеем:

$$E_1 \sim \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot |\rho_1| \cdot \xi \sim \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot |\mathbf{j} \cdot \nabla \tau_1| \cdot \xi \sim \frac{1}{\varepsilon_1} \cdot j \cdot \frac{\tau_1}{\xi} \cdot \xi \sim \frac{j}{\sigma_1} \leq E_0,$$

то есть напряженность E_1 не выше начального E_0 , но может быть того же порядка, что подтверждает вышесказанное.

Полагаем суммарную напряженность в окрестности коронирующего электрода равной начальной E_0 за вычетом экранирующей (7). Тогда условие существования сепарации гласит:

$$E = E_0 - \frac{|\rho_1| \cdot \xi}{2\varepsilon_1} > E_c. \quad (8)$$

Из этой формулы найдем предельную толщину ξ_{mE} осаждаемого слоя частиц, определяемую начальной напряженностью и плотностью зарядов:

$$\xi < \frac{2\varepsilon_1 \cdot (E_0 - E_c)}{|\rho_1|} \equiv \xi_{mE}. \quad (9)$$

Фигурирующая здесь напряженность E_0 определяется рабочим напряжением U на электрофилт্রে, будучи, очевидно, прямо пропорциональной этой величине: $E_0 \sim U$, поэтому чем больше напряжение U , тем больше и толщина критического слоя и, следовательно, меньше остаточная минимальная концентрация φ_∞ . Как следует из (9), величина ξ_{mE} является максимально возможной толщиной слоя, которую следует ожидать в процессе электрической очистки при *данном* напряжении (напряженности) на электрофилт্রে. Обращаем внимание – не путать величину ξ_{mE} с максимальной величиной ξ_m , определяемой всей массой дисперсных частиц в жидкости при условии их полного оседания в слой (см. ниже, вторая из формул (10)). Очевидно, ввиду идеальности последнего условия всегда $\xi_{mE} < \xi_m$.

Максимальное время обработки t_c , после которого процесс разделения фаз прекращается, можно вычислить исходя из формулы для зависимости толщины слоя от времени [18]:

$$\xi(t) = \frac{1 - \exp(-\lambda t)}{1 - \nu \cdot \exp(-\lambda t)} \cdot \xi_m, \quad \xi_m \equiv \varphi_0 l / (\gamma_1^*), \quad (10)$$

где ξ_m – максимальная толщина слоя (при $t \rightarrow \infty$), которая при малых начальных концентрациях φ_0 дается второй из формул (10); l – расстояние между электродами, предполагаемыми плоскими; $\gamma_1^* \equiv \gamma_1 / \gamma$; γ_1 – плотность вещества частиц; γ – плотность среды ($\gamma_1^* \sim 1$). Остальные параметры определены формулами:

$$\nu \equiv A \varphi_0 / E_0; \quad \lambda \equiv bqE_0(1 - \nu) / l; \quad A = -\rho_1 l / \varepsilon_2. \quad (11)$$

Потенцируя формулу (10), получим выражение для критического времени t_c , то есть времени, минимально необходимого для проведения процесса ЭО:

$$t > t_c \equiv \frac{1}{\lambda} \cdot \ln \frac{1-\nu \cdot B}{1-B}; B \equiv \frac{2 \cdot \varepsilon_1 \cdot (E_0 - E_c)}{|\rho_1| \cdot \xi_m} \equiv \frac{\xi_{mE}}{\xi_m}; b = 1/(6\pi\eta a), \quad (12)$$

где B – подвижность частиц по Стоксу; η – динамическая вязкость, a – радиус частиц (одинаковый для всех). Приведем численную оценку длительности процесса очистки t_c при следующих данных: очистка на 80%, то есть $B = \xi_{mE}/\xi_m = 0,8$; $\nu = 0,2$; $\lambda = 0,05 \text{ мин}^{-1}$ [18]. По первой формуле (12) получим $t_c \approx 29$ мин, что соответствует опытным данным [18].

ОМИЧЕСКАЯ КОНЦЕПЦИЯ

Приведенные соображения о пороговых явлениях носили «электростатический» характер в том смысле, что не учтено наличие токов через электрофильтр и основное внимание уделено зарядообразованию. Теперь рассмотрим этот же вопрос с точки зрения закона Ома, заметив предварительно, что исчезновение эффекта электросепарации, в принципе, допускает объяснения и без непосредственного привлечения процессов зарядообразования.

Действительно, усреднив плотности электрических токов $j_1 = j_2 \equiv j$ по слоям «1» и «2» с учетом $E_1 = -d\varphi_1/dx$ и $E_2 = -d\varphi_2/dx$, получим

$$\int_0^{\xi} \sigma_1 d\varphi_1 = \bar{\sigma}_1 \cdot \varphi_1|_0^{\xi} = \bar{\sigma}_1 \cdot [\varphi_1(\xi) - \varphi_1(0)] = \bar{\sigma}_1 \cdot U_1 = j \cdot \xi;$$

$$\int_{\xi}^l \sigma_2 d\varphi_2 = \bar{\sigma}_2 \cdot \varphi_2|_{\xi}^l = \bar{\sigma}_2 \cdot [\varphi_2(l) - \varphi_2(\xi)] = \bar{\sigma}_2 \cdot U_2 = j \cdot (l - \xi).$$

Таким образом, ввиду $j_1 = j_2$, будем иметь

$$\bar{\sigma}_1 \cdot U_1 \cdot (l - \xi) = \bar{\sigma}_2 \cdot U_2 \cdot \xi, \quad (13)$$

где $\bar{\sigma}_1$, $\bar{\sigma}_2$ – некоторые средние значения на первом ($x \in [0; \xi]$) и втором ($x \in [\xi; l]$) интервалах, на которых имеются падения напряжений U_1 и U_2 . Найдем их, составив еще одно уравнение, согласно которому сумма напряжений должна равняться заданному общему напряжению U на электрофильтре:

$$U_1 + U_2 = U. \quad (14)$$

Из системы (13), (14) найдем

$$U_1 = \frac{\bar{\sigma}_2 \cdot U}{\bar{\sigma}_2 \cdot \xi + \bar{\sigma}_1 \cdot (l - \xi)} \cdot \xi; \quad U_2 = \frac{\bar{\sigma}_1 \cdot U}{\bar{\sigma}_2 \cdot \xi + \bar{\sigma}_1 \cdot (l - \xi)} \cdot (l - \xi), \quad (15)$$

а соответствующие средние напряженности полей по участкам равны:

$$\bar{E}_1 = \frac{U_1}{\xi} = \frac{\bar{\sigma}_2 \cdot U}{\bar{\sigma}_2 \cdot \xi + \bar{\sigma}_1 \cdot (l - \xi)}; \quad \bar{E}_2 = \frac{U_2}{l - \xi} = \frac{\bar{\sigma}_1 \cdot U}{\bar{\sigma}_2 \cdot \xi + \bar{\sigma}_1 \cdot (l - \xi)}. \quad (16)$$

Эти соотношения являются прямыми следствиями простого закона Ома, и примечательно то, что они справедливы безотносительно к наличию или отсутствию электризации среды, то есть равны ли нулю, или нет плотности зарядов ρ_1 и ρ_2 . На первый взгляд это может показаться странным, однако ничего странного нет, так как усредненные удельные проводимости $\bar{\sigma}_1$ и $\bar{\sigma}_2$ неявно учитывают эти заряды. При $\rho_1 = 0$ и $\rho_2 = 0$ автоматически просто имели бы $\bar{\sigma}_1 = \sigma_1$ и $\bar{\sigma}_2 = \sigma_2$.

Применительно к толкованию пороговых явлений основной интерес представляет напряженность поля во второй зоне, где происходит зарядка частиц. Обозначив отношение $\bar{\sigma}_1/\bar{\sigma}_2 \equiv \mu$ с учетом $l \gg \xi$, формуле (16) для E_2 придаем вид

$$E_2 = \frac{\mu \cdot U}{\xi + \mu \cdot l} = \frac{\mu}{\xi_* + \mu} \cdot \frac{U}{l}, \quad (17)$$

где $\xi_* \equiv \xi/l$ – относительная толщина слоя. Полагая для подсолнечного масла [13] $\bar{\sigma}_2 \sim 10^{-9}$ Ом⁻¹·м⁻¹, а для слоя воска $\bar{\sigma}_1 \sim 10^{-13}$ Ом⁻¹·м⁻¹, получим $\mu \sim 10^4$. Далее, $\xi \approx \xi_m \approx \varphi_0 \cdot l \approx 5 \cdot 10^{-3} \cdot l$. Тогда согласно (17) напряженность E_2 в области коронирования, по этим данным, ослабевает в 50 раз по сравнению с $(U/l) \approx E_0$, то есть на один-два порядка. По-видимому, это вполне достаточно для исчезновения коронного разряда, что равносильно экранированию внешнего поля (за « ξ -слоем»). Этим можно объяснить пороговое исчезновение коронного разряда, а следовательно, и самого процесса электрической сепарации.

Таким образом, пороговое значение *напряженности* электрического поля, при которой наступает процесс электрической очистки, объясняется наличием порога самого электрического разряда (при $E = E_c$). Так как всякий процесс ЭО начинается с некоторой надкритичной напряженности $E_0 - E_c$ (см. формулу (9)), то по мере завершения этого процесса, в силу указанных выше причин, происходит падение напряженности E_0 до E_c при *сохранении* исходного напряжения U . Переход $E_0 \rightarrow E_c$ обязан либо экранировке поля E_0 за счет электрических зарядов « ξ -слоя», либо, что равносильно, резкому возрастанию электрического сопротивления этого слоя. Скорее всего имеет место совместное действие обоих факторов.

В заключение заметим, что в электрических фильтрах, в принципе, могут применяться и переменные электрические поля, если время электрической релаксации частиц существенно меньше периода колебаний внешнего электрического поля, так, чтобы за один полупериод колебаний поля заряд частиц мог бы успевать менять свой электрический знак. Однако по ряду причин переменные поля в электрофильтрах реже применяются, чем постоянные. Одна из таких причин – нерегулярные сдвиги по фазам внешнего поля и процессов электрической зарядки различных по физическим параметрам частиц.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bologna M.K., Grosu F.P., Leu V.I. Separation of Dielectric Liquids from Mecanical Impurities in a Direct Electric Field. *Proceedings of the 2nd European Conference on Fietration and Separation*. Compiègne, France, October, 2006.
2. Капцов Н.А. *Коронный разряд и его применение в электрофильтрах*. М.: Огиз, 1947.
3. Нестеров С.Р. *Влияние электрического ветра на очистку газов в электрофильтрах. Обзор отечественной и зарубежной литературы*. Отчет НИИОГАЗ. М.: 1968. С. 42.
4. Левитов В.И., Рашидов И.К., Ткаченко В.И. и др. *Дымовые электрофильтры*. М.: Энергия, 1980. 448 с.
5. Лёб Л. *Основные процессы электрических разрядов в газах*. М.: Физматгиз., 1950. 695 с.
6. Капцов Н.А. *Электрические явления в газах и вакууме*. М.: Гостехиздат, 1950.
7. Верещагин И.П., Левитов В.И., Мирзабекян Г.З., Пашин М. *Основы электродинамики дисперсных систем*. М.: Энергия, 1974. 420 с.
8. Петриченко Н.А. Электрический ветер в изолирующих жидкостях. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата физико-математических наук*. ЛГУ, Ленинград, 1973.
9. Остроумов Г.А., Петриченко Н.А. Электрический ветер в изолирующих жидкостях. *Электронная обработка материалов*. 1974, (6), 37–39.
10. Болога М.К. Гросу Ф.П., Кожухарь И.А. Электроконвекция и теплообмен. Кишинев: Штиинца, 1977. 320 с.
11. Гросу Ф.П. Термоэлектроконвективные явления и их прикладные аспекты. *Автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора хабилитат технических наук*. Кишинев, 2009.
12. Гросу Ф.П., Болога М.К. О биполярных структурах объемного заряда в слабопроводящей диэлектрической жидкости во внешнем электростатическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(1), 47–51.

13. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Исследование процесса очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в постоянном электрическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2001, (5), 34–39.
14. Болога М.К., Потемкина Т.А., Берил И.И. Электродегидратация эмульсии вода – подсолнечное масло. *Электронная обработка материалов*. 1986, (2), 63–66.
15. Сканава Г.И. *Физика диэлектриков (область слабых полей)*. М.; Л.: ГИИТЛ, 1958.
16. Болога М.К., Кожухарь И.А., Гросу Ф.П., Леу В.И. Релаксационные процессы в электрофильтрах. *Сборник трудов Международной научной конференции «Современные проблемы электрофизики и электрогидродинамики жидких диэлектриков»*. Санкт-Петербург, 26–30 июня 2000, с. 210–213.
17. Леу В.И. Электроочистка трансформаторного масла от механической примеси в постоянном электрическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2002, (5), 55–59.
18. Гросу Ф.П., Болога М.К., Кожухарь И.А., Леу В.И. К теории очистки диэлектрических жидкостей от механической примеси в постоянном электрическом поле. *Электронная обработка материалов*. 2001, (6), 35–40.

Поступила 05.07.11

Summary

The most characteristic features of the processes of electrical filtration of ideal and low-conducting dielectric fluids are considered. It is noted that in liquid dielectrics in highly inhomogeneous electric fields the phenomena, similar to those at corona discharge in gases with all its consequences, are observed. The processes of electrical purification (separation) are interpreted in terms of corona discharge. In particular, the electric charging of dispersed particles and their transport to the "electrode-collector" are considered. Threshold phenomena at electric separation such as appearance and disappearance of separation effect are treated from the standpoint of corona discharge as well. Two concepts, namely screening of an external electric field by the field volumetric electric charge and ohmic resistance of the layer of dispersed particles, deposited on the collector, are discussed. Both approaches lead to the identical results. To clarify the above-mentioned theoretical concepts and to work out recommendations for the modernization and efficient use of electrical separation the further studies on the experimental time-current characteristics of the process of separation are needed.

СПЕКТРОСКОПИЯ ДИЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВАРИСТОРОВ НА ОСНОВЕ ZnO

Ф. Харирчи*, Ш.М. Гасанли, Ш.М. Азизова, Дж. Дж. Халилов

**Islamic Azad University-South Tehran Branch,
Институт физики НАН Азербайджана,
пр. Г. Джавида, 33, г. Баку, AZ-1143, Республика Азербайджан, hasanli_sh@rambler.ru*

Изучена спектроскопия диэлектрических параметров варисторов на основе ZnO. Анализ данных по температурно-частотной зависимости электропроводности указывает на возможность реализации в варисторе прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

УДК 633.3

ВВЕДЕНИЕ

При изучении транспортных характеристик неоднородных материалов важная роль отводится анализу дисперсии диэлектрических параметров материала (диэлектрическая проницаемость, диэлектрические потери и т.д.), зависимости эффективных значений диэлектрической проницаемости и коэффициента диэлектрических потерь от частоты чувствительны к соотношению между электрофизическими параметрами дисперсной фазы и матрицы, а также к форме включений и их ориентации во внешнем электрическом поле. Несмотря на широкую сферу приложений в различных областях физики и химии [1–6], теоретические исследования дисперсии диэлектрической проницаемости гетерогенных сред сдерживаются по ряду причин, среди которых необходимо отметить следующие. Во-первых, аналитические расчеты эффективных параметров многокомпонентных систем, имеющие самостоятельное значение и составляющие неотъемлемую часть теории дисперсии неоднородных диэлектриков, сами по себе представляют сложную математическую задачу, которую удастся решить только в отдельных случаях. Во-вторых, при исследовании многокомпонентных материалов возрастает число параметров и безразмерных чисел, характеризующих поведение неоднородностей системы в переменном электрическом поле, кроме параметров, определяющих геометрическую структуру композитов, электропроводные и диэлектрические свойства компонентов, добавляются частотные параметры и характерные времена, соотнесенные с каждой фазой системы. Все это усложняет исследование электрической спектроскопии неоднородных материалов.

По мнению многих авторов, для неоднородных матричных сред основным механизмом поляризации является поляризация Максвелла Вагнера [1, 2]. Это макроскопическая, или, как ее еще называют, поверхностная, поляризация (в литературе встречаются также названия: межслоиная, объемно-зарядовая, межфазная и др.). Она связана с образованием на границе разнородных сред поверхностных заряженных слоев, возникающих при перемещении свободных зарядов в пределах отдельных фаз композитного материала под действием внешнего переменного электрического поля.

Максвелл-Вагнеровская поляризация относится к ориентационному типу поляризации, поскольку включения, в пределах которых перемещаются носители зарядов, ведут себя как макроскопические объекты с индуцированными диполями. Действительно, в расчетах электрического поля во внешности сферических тел и цилиндрических включений кругового сечения поле имеет представление в виде бесконечной суммы индуцированных диполей [3, 4]. Релаксационные процессы в таких системах описываются классической теорией Дебая [7]. Это подтверждается и конфигурацией диаграммы Коул-Коула, которая в случае малой концентрации цилиндрических включений кругового сечения в согласии с уравнениями Дебая имеет форму полукруга.

Отметим, что частотная зависимость диэлектрических параметров, а именно составляющих комплексной диэлектрической проницаемости, является характеристикой материала и определяется для каждого вещества не только свойствами молекул материала, но наличием и составом примесей.

В настоящей работе проводилось экспериментальное исследование диэлектрических спектров варисторов на основе ZnO.

МЕТОДИКА И ОБСУЖДЕНИЕ ЭКСПЕРИМЕНТА

Для получения варисторов керамическая шихта состава (мол.%) $96,5\text{ZnO}+0,5\text{Bi}_2\text{O}_3+0,5\text{Co}_3\text{O}_4+0,5\text{MnO}_2+0,5\text{V}_2\text{O}_3+1\text{Sb}_2\text{O}_3+0,5\text{ZrO}_2$ в количестве 100 г взвешивается и измельчается в шаровой мельнице до размеров частиц 60 мкм и менее. Затем из этой смеси изготавливались гранулы, которые прессуют при усилии 40 т и получают образцы в виде шайб высотой 10 мм и диаметром 20 мм. После этого образцы помещаются в электрическую печь, где происходит синтез: нагрев до температуры 900°C проводят со скоростью $150^\circ\text{C}/\text{ч}$, до температуры 1250°C – со скоростью $200^\circ\text{C}/\text{ч}$. Синтез прессованных шайб происходит в атмосфере воздуха, причем отжиг шайб при температуре 1200°C происходит в течение двух часов. После отключения печи образцы в течение семи-восьми часов охлаждаются.

Синтезированные цилиндрические образцы (шайбы) шлифуют и полируют с двух сторон, а затем с целью создания электрического контакта на эти поверхности вакуумным напылением наносится тонкий слой (3–4 мкм) алюминия.

Измерения емкости и сопротивления, диэлектрических потерь проводились с помощью цифровых измерителей иммитанса E7-20 (на частотах 10^2 – 10^6 Гц), в диапазоне температур 300–450К. На образец подавалось измерительное напряжение 1В. Мост обеспечивал автоматический выбор характера реактивности эквивалентной схемы замещения исследуемых образцов, точность измерения ϵ и D составляла 3 и 5% соответственно.

Значения действительной и мнимой частей диэлектрической проницаемости (ϵ' и ϵ''), а также электропроводности в исследованных образцах были определены из результатов измерений емкости C и диэлектрических потерь D с помощью формул:

$$C = \frac{\epsilon\epsilon_0 S}{d}, \quad (1)$$

$$\epsilon' = \frac{\epsilon}{\sqrt{1+D^2}}, \quad (2)$$

$$\epsilon'' = \frac{\epsilon}{\sqrt{1+D^2}} D, \quad (3)$$

$$\sigma = 2\pi f\epsilon'' D, \quad (4)$$

где D – диэлектрическая потеря, ϵ' – действительная часть диэлектрической проницаемости, ϵ'' – мнимая часть диэлектрической проницаемости, C – емкость конденсатора, Пф, $\epsilon_0=8,85\cdot 10^{-12}\text{Ф/м}$, S – площадь контакта, м^2 , d – толщина образца, м.

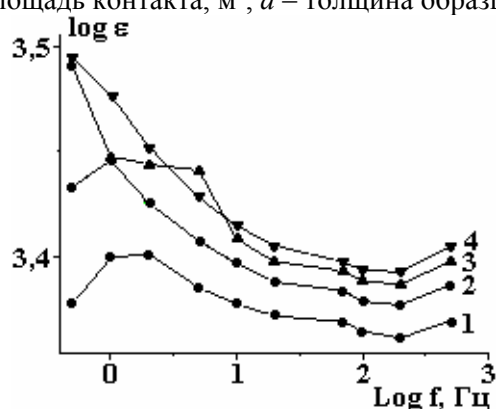


Рис. 1. Зависимость мнимой части диэлектрической проницаемости от частоты. 1 – 317К, 2 – 341К, 3 – 373К, 4 – 390К

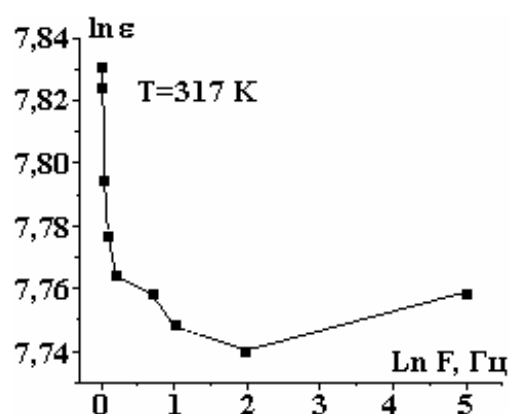


Рис. 2. Зависимость действительной части диэлектрической проницаемости от частоты

Результаты расчетов приведены на рис. 1–2, 4. На рис. 1 показаны частотные зависимости мнимой части диэлектрической проницаемости ϵ'' при различных температурах. Видно, что характер изменения ϵ'' от частоты имеет релаксационный характер, который выражается монотонным уменьшением ϵ'' с ростом частоты для всех измеренных температур. Такой характер изменения соответствует дипольной и миграционной поляризациям. Так как с ростом температуры уменьшается время релаксации диполей, то есть увеличивается их подвижность, то это приводит к росту значения

диэлектрической проницаемости. Спад ε' и ε'' в зависимости от частоты объясняется запаздыванием диполей и уменьшением числа частиц, участвующих в поляризации. Вместе с тем из рис. 4 видно, что в области низких частот электропроводность монотонно растет, а затем с ростом частоты сильно увеличивается. При этом электропроводность σ изменяется по закону $\sigma \approx f^{0,8}$. Полученная зависимость $\sigma \approx f^{0,8}$ свидетельствует о перескоковом механизме переноса заряда по состояниям, локализованным в окрестности уровня Ферми [8]. Отметим, что в исследуемых температурах зависимость $\sigma = F(f)$ носит одинаковый характер.

На рис. 3 представлена частотная зависимость диэлектрических потерь для варисторов на основе ZnO. Из зависимостей видно, с ростом частоты значения диэлектрических потерь D уменьшаются в 50 раз при увеличении частоты от 100 Гц до 1 МГц.

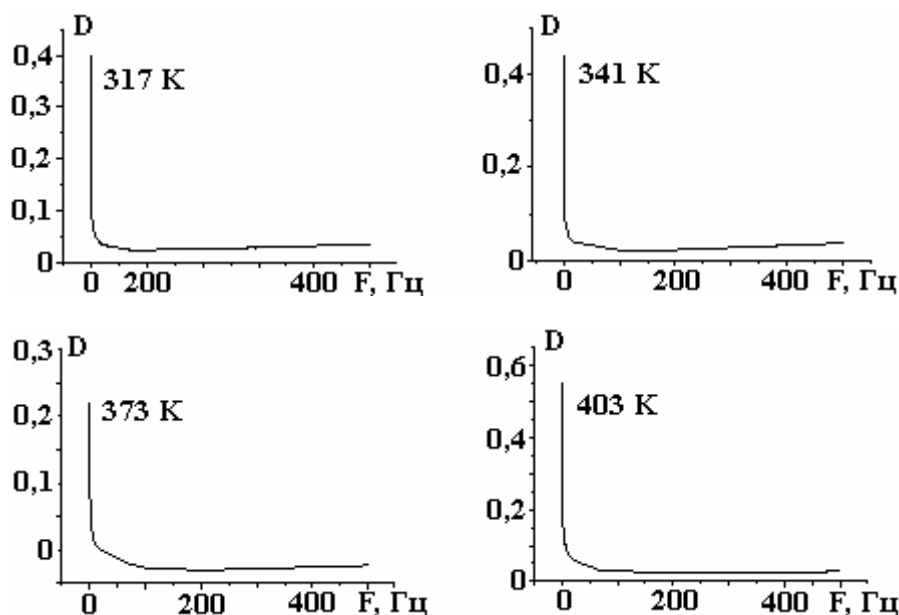


Рис. 3. Зависимость диэлектрических потерь от частоты

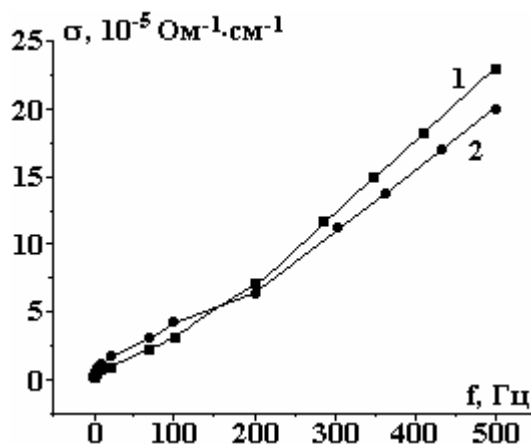


Рис. 4. Зависимость проводимости от частоты. 1 – 317К, 2 – 403К

Наличие двух механизмов переноса заряда хорошо видно из диаграмм Коул-Коула (рис. 5), где релаксационная часть представлена дугой окружности, а низкочастотная – почти прямолинейным отрезком. Наблюдаемые отклонения диаграмм $\varepsilon'' = f(\varepsilon')$ от окружностей в области больших значений частоты вызваны, по-видимому, наличием целого набора времен релаксации (а также вкладом сквозной проводимости в области малых частот).

Экспериментальные точки кривой $\sigma(T)$ хорошо спрямляются в координатах Мотта [8] (рис. 6). В этом случае выражение для проводимости имеет следующий вид:

$$\sigma(T) = \sigma_0 / T^{1/2} \exp \{ -(T_0/T)^{1/4} \}. \quad (5)$$

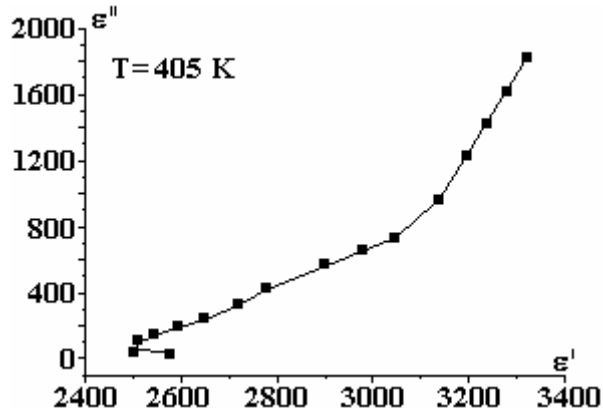


Рис. 5. Диаграмма Коул-Коула при T = 405K

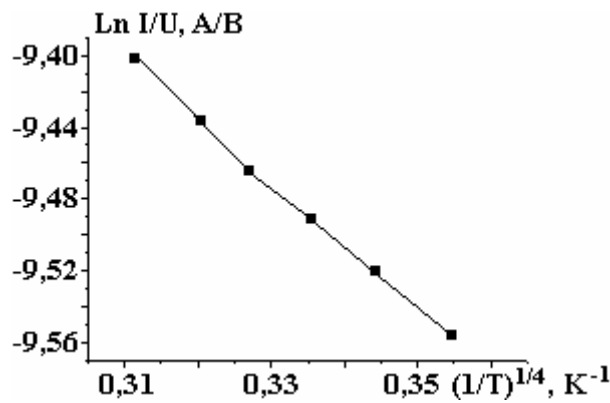


Рис. 6. Зависимость $\ln I/U \sim (1/T)^{1/4}$ в керамике ZnO

Здесь параметр T_0 определяется по формуле

$$T_0 = \lambda a^3 / \kappa g(E_f), \quad (6)$$

где λ – безразмерная постоянная, имеющая значение ~ 16 [5]; k – коэффициент Больцмана (Дж/К).

Коэффициент σ_0 представляет собой проводимость варистора при обратной температуре $1/T$, стремящейся к нулевому значению, и находится из выражения

$$\sigma_0 = e^2 a^2 v_{ph} g(E_v), \quad (7)$$

где $a = 1/a$ — радиус локализации, м, $g(E_v)$ – плотность состояний вблизи уровня Ферми, м⁻³, v_{ph} – фононная частота, Гц.

Для определений параметра σ_0 используется экстраполяция линейной функции $\ln[\sigma/T^{1/2}]$ от $T^{1/4}$ до точки пересечения по значению T_0 . Выполнение данной зависимости в интервале температур $T = 300\text{--}330\text{K}$ свидетельствует о том, что перенос заряда в исследуемых варисторах осуществляется путем прыжковой проводимости электронов с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям, лежащим в узкой полосе энергий вблизи уровня Ферми. Эти состояния в варисторе могут создаваться протяженными дефектами – межзеренными границами и дислокациями.

Особенностью прыжкового механизма проводимости является малая подвижность носителей заряда (НЗ), характеризуется переносом носителей по слабым перекрытиям хвостовых частей волновых функций близлежащих акцепторных уровней.

В рамках рассматриваемой модели средняя длина прыжка НЗ R по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми для заданной температуры T находится из выражения [8]:

$$R = 3/8(a)(T_0/T)^{1/4}. \quad (8)$$

Из приведенного уравнения следует, что при понижении температуры значение параметра R

увеличивается. При этом происходит быстрое опустошение локальных состояний в запрещенной зоне и заметную роль в процессе электропроводности начинают играть перескоки носителей по отдельным примесным уровням без активации в зону проводимости. В результате растет вероятность прыжков НЗ на пространственно более удаленные, но энергетически более близкие центры локализации, что является причиной убывания энергии активации прыжка.

Величина разброса энергии локальных состояний в этом случае определяется формулой

$$\Delta E = \frac{3}{2\pi R^3 g(E_F)}, \quad (9)$$

при этом величина концентрации ловушек измерения находится из уравнения

$$N_t = g(E_v) \Delta E, \quad (10)$$

где N_t – концентрация ловушек.

Значения параметров, характеризующих процесс прыжкового электропереноса в темновом режиме измерения, приведены в таблице. При проведении соответствующих расчетов плотность локализованных состояний $g(E_f)$ определялась по формуле (6), а для радиуса локализации было взято значение $a = 16\text{Å}$ по аналогии с данными для аморфных полупроводников [8].

Некоторые параметры цинкоксидных варисторов

Параметры	$T = 317\text{K}$	$T = 403\text{K}$
$g(E_v)$ эВ ⁻¹ см ⁻³	$4 \cdot 10^{18}$	$8 \cdot 10^{18}$
R , Å	80	35,4
N_t , см ⁻³	$2,8 \cdot 10^{17}$	$4,2 \cdot 10^{17}$
ΔE , мэВ	70	50

Таким образом, анализ данных температурно-частотной дисперсии электропроводности указывает на возможность реализации в варисторе прыжкового механизма проводимости с переменной длиной прыжка по локализованным состояниям вблизи уровня Ферми.

ЛИТЕРАТУРА

1. Емец Ю.П. Дисперсия диэлектрической проницаемости трех и четырехкомпонентных матричных сред. *Журнал технической физики*. 2003, **73**(3), 42–52.
2. Турик С.А., Чернобабов А.И., Турик А.В., Радченко Г.С. Неупорядоченные гетерогенные системы: переход диэлектрик-проводник. *Электронный журнал "Исследовано в России"*. 2004, 2026–2029.
3. Turik A.V., Radchenko G.S. Maxwell-Wagner Relaxation in Piezoactive Media. *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2002, **35**(11), 1188–1192.
4. Орешкин П.Т. *Физика полупроводников и диэлектриков*. М.: Высшая школа, 1977. 444 с.
5. Matsuoka M. Properties of Zinc Oxide Ceramics. *J. Appl. Phys.* 1974, **10**, 736.
6. Souza F.L., Gomes J.W., Bueno P.R. et al. Effect of Addition of ZnO Seeds on the Electrical Properties of ZnO Based Varistors. *Materials chemistry and physics*. 2003, **80**, 512–516.
7. Дебай П. *Полярные молекулы*. Пер. с нем. М.-Л.: ГНТИ, 1931. 247 с.
8. Мотт Н., Дэвис Э. *Электронные процессы в некристаллических веществах*. М.: Мир, 1974. 472 с.

Поступила 20.05.11

Summary

In this paper the spectroscopy of dielectric parameters of the varistors based on ZnO have been investigated. The analysis of temperature-frequency data for electrical conductivity indicates the possibility of implementing hopping mechanism of conductivity with a variable hopping length in localized states near the Fermi level of the varistor.

РАСЧЕТ ЭЛЕМЕНТНОГО СОСТАВА ТОНКОПЛЕНОЧНЫХ СЛОЕВ ПРИ МАГНЕТРОННОМ РАСПЫЛЕНИИ МОЗАИЧНЫХ МИШЕНЕЙ

Д.А. Голосов, С.Н. Мельников, А.П. Достанко

*УО «Белорусский государственный университет информатики и радиоэлектроники»,
ул. Бровки, 6, г. Минск, 220013, Республика Беларусь, dmgolosov@gmail.com*

Предложена модель процесса магнетронного распыления, которая позволяет прогнозировать элементный состав нанесенных пленок при распылении мозаичных мишеней с произвольным расположением вставок для аксиальных магнетронных распылительных систем (МРС). Модель основана на интегрировании распыленного потока с каждой точки зоны распыления и учитывает коэффициенты распыления и электронно-ионной эмиссии материалов основы и вставок. Кривая распределения плотности тока разряда аппроксимируется с применением третьего центрального момента в распределении типа “сдвоенная гауссиана”, что дает возможность использовать реальные параметры зоны распыления и тока разряда магнетрона и с достаточной точностью математически описать распределение плотности ионного тока. Для верификации предложенной модели проведены экспериментальные исследования по нанесению тонкопленочных слоев методом магнетронного распыления Ti/Zr и Ti/Zr/Pb мозаичных мишеней. Анализ результатов моделирования показывает, что погрешность модели не превышает 10%.

УДК 621.793.18

ВВЕДЕНИЕ

Технологические потребности рынка значительно повысили интерес к получению тонкопленочных слоев с особенными электрофизическими, оптическими, механическими, жаростойкими и антикоррозионными свойствами. В настоящее время покрытия стали представлять собой однослойные нанокристаллические композиты, слои с изменяемыми по толщине свойствами или сложные многослойные гетероструктуры на основе сверхрешеток и градиентных структур [1, 2]. Данные слои – главным образом сложные многокомпонентные соединения на основе оксидов, нитридов или карбидов, относятся к труднораспыляемым диэлектрикам. Традиционно для нанесения многокомпонентных тонких пленок применяется метод ВЧ магнетронного распыления [3, 4]. Он позволяет распылять многокомпонентные диэлектрические мишени. Причем содержание компонентов в мишени может полностью повторять требуемый состав наносимых пленок. Среди недостатков метода ВЧ магнетронного распыления следует назвать сложность его масштабирования, сравнительно низкую производительность процесса и высокую стоимость ВЧ источников питания, что значительно снижает возможность его использования в промышленности.

Более перспективным с этой точки зрения является метод реактивного магнетронного распыления. Он сохраняет все преимущества магнетронного распыления (высокая скорость нанесения слоев, низкая температура подложки, простота конструкции и т.д.) и позволяет наносить пленки соединений при использовании сравнительно легко изготавливаемых металлических мишеней. В настоящее время для нанесения многокомпонентных тонких пленок методом магнетронного распыления используются три основных способа – распыление сплавных мишеней, отдельное распыление каждой из компонент (multi-target sputtering) или распыление мозаичных мишеней. Метод распыления сплавных мишеней дает хорошие результаты, когда возможно получение сплава или смеси необходимых элементов [5, 6]. Состав наносимых слоев практически повторяет концентрации элементов в исходной мишени. Однако в ряде случаев в состав наносимых слоев входят разнородные материалы с низкой взаимной растворимостью или большой разницей в температурах плавления. При этом практически невозможно получение мишеней требуемого состава. Хорошие результаты в данном случае дает метод совместного распыления (multi-target sputtering) [7, 8]. В этом методе для получения многокомпонентных пленок используется несколько распылительных устройств, и каждый элемент наносится отдельным магнетроном. Метод совместного распыления позволяет точно контролировать элементный состав нанесенных пленок и получать пленки разного состава путем изменения тока или мощности разряда каждого из магнетронов. Однако из-за сложности метод практически невозможно использовать в промышленных установках.

Одной из последних тенденций развития метода магнетронного распыления является использование для нанесения многокомпонентных тонких пленок так называемых составных или “мозаичных мишеней”, то есть мишеней, состоящих из матрицы одного металла со вставками других металлов [9]. Метод позволяет получать многокомпонентные пленки с произвольным количеством и содержанием элементов с помощью одного магнетрона. Преимущество метода магнетронного распыления мозаичных мишеней особенно проявляется в случаях, когда необходимо получить пленки, в состав которых входят элементы с низкой взаимной растворимостью или большой разницей в температурах плавления. К недостаткам этого метода следует отнести сложность подбора размера и количества вставок для получения требуемой концентрации и равномерного распределения элементов в нанесенной пленке, поскольку скорость распыления основы и вставок зависит от ряда факторов (распределения плотности ионного тока, коэффициента распыления элемента, энергии ионов и т.д.). Практика показывает, что для получения требуемого соотношения элементов в нанесенной пленке необходимо провести ряд экспериментов по распылению мозаичной мишени и корректировке размера вставок по результатам элементного анализа нанесенных пленок. Данный метод подбора довольно дорогостоящий, особенно при использовании в мишени редких элементов, и занимает много времени. В то время как методы компьютерного моделирования позволяют значительно сократить время и стоимость разработки и исключить ряд ошибок.

Таким образом, настоящая статья посвящена разработке модели процесса распыления мозаичных мишеней, которая позволяла бы определять размеры и размещение вставок для коррекции элементного состава наносимой многокомпонентной пленки.

ОПИСАНИЕ МОДЕЛИ

Мозаичная мишень представляет собой основу (основная матрица), выполненную из материала A и мозаичных вставок из материала B , расположенных на этой основе (рис. 1). Вставки располагаются равномерно по радиусу максимальной эрозии мишени. Размер вставок, а также их количество зависят от требуемого содержания материала B в нанесенной пленке. Чаще всего мишень изготавливается с таким расчетом, чтобы вся площадь вставок попадала в зону распыления. Материал A имеет относительную атомную массу A_A , плотность ρ_A , коэффициент распыления Y_A и коэффициент ионно-электронной эмиссии γ_A , а материал B – относительную атомную массу A_B , плотность ρ_B , коэффициент распыления Y_B и коэффициент ионно-электронной эмиссии γ_B .

Модель будем строить для случая аксиальных магнетронных распылительных систем с планарной мишенью. При этом сделаем следующие допущения: I – распыленные атомы имеют направленное движение и распространяются в пространстве по закону косинуса; II – распыленные атомы не сталкиваются друг с другом и с атомами рабочего газа (то есть отсутствует эффект термализации распыленного потока); III – распыленные атомы конденсируются в точке соударения с подложкой. При этом предполагается, что распределение плотности тока в зоне разряда аксиального магнетрона зависит только от радиуса распыления r_1 и не зависит от вида распыляемого материала.

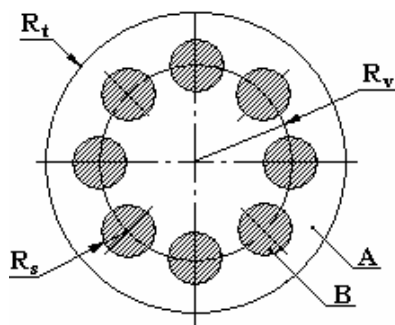


Рис. 1. Геометрическая модель мишени: A – основа мишени; B – вставки, R_t – радиус мишени, R_s – радиус вставок, R_v – радиус размещения вставок

Количество атомов материала мишени, распыленных в единицу времени с определенного участка мишени, рассчитывается по формуле

$$v_x(r_1) = Y_x \frac{j_i(r_1)}{e}, \quad (1)$$

где Y_x – коэффициент распыления ионами Ag атомов материала основы или вставок; e – заряд электрона, $j_i(r_1)$ – плотность ионного тока на поверхности мишени на радиусе r_1 , которая может быть рассчитана по формуле

$$j_i(r_1) = \frac{j_t(r_1)}{1 + \gamma_x} \quad (2)$$

где $j_t(r_1)$ – плотность тока разряда на радиусе r_1 , γ_x – коэффициент ионно-электронной эмиссии материала основы или вставки. Скорость распыления мишени по толщине

$$v_x(r_1) = \frac{v_x(r_1)A_x}{N_A e \rho_x} \quad (3)$$

где A_x – атомная масса распыляемого материала, ρ_x – плотность материала, N_A – число Авогадро $N_A = 6,022 \times 10^{23}$ моль⁻¹. С учетом формул (4) и (5) скорость распыления по толщине можно записать в виде

$$v_x(r_1) = Y_x \frac{j_t(r_1)A_x}{N_A e \rho_x (1 + \gamma_x)} \quad (4)$$

Следует отметить, что при расчетах скорости распыления желательно использовать эффективный коэффициент распыления материала мишени, который зависит от распределения энергии бомбардирующих ионов [10].

Распределение плотности тока разряда $j_t(r_1)$ может быть рассчитано с помощью методов моделирования кинетики движения тестовых частиц Монте-Карло (PIC-MC) [11–13]. Однако это значительно усложняет модель и может быть использовано при необходимости проведения прецизионных расчетов. В нашем случае кривая распределения плотности тока разряда аппроксимировалась с использованием третьего центрального момента в распределении типа “сдвоенная гауссиана” с различными дисперсиями на левом и правом плечах распределения. Данное распределение использует реальные параметры зоны распыления и тока разряда магнетрона и с достаточной точностью позволяет математически описать распределение плотности ионного тока. При этом методе моделирования профиль распределения плотности ионного тока в зоне разряда задается аналитически с помощью формулы

$$j_t(r_1) = \frac{I_t}{\pi(R_{max} + R_{min})} \frac{f(r_1)}{\int_0^{\infty} f(r_1) dr_1} \quad (5)$$

где I_t – ток разряда магнетрона, R_{min} и R_{max} – минимальный и максимальный радиусы зоны эрозии мишени; $f(r_1)$ – функция распределения, которая имеет вид сдвоенной полугауссианы

$$f(r_1) = \begin{cases} \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(r_1 - \bar{R})^2}{2\sigma_1^2}\right] & \text{для } r_1 \leq \bar{R}; \\ \frac{1}{\sqrt{2\pi}\sigma} \exp\left[-\frac{(r_1 - \bar{R})^2}{2\sigma_2^2}\right] & \text{для } r_1 > \bar{R}; \end{cases}$$

$$\sigma_1 = \frac{\bar{R} - R_{min}}{3}, \quad \sigma_2 = \frac{R_{max} - \bar{R}}{3}, \quad \sigma = \frac{R_{max} - R_{min}}{6}, \quad (6)$$

где \bar{R} – радиус максимальной эрозии мишени. При этом функция распределения должна удовлетворять соотношению

$$\int_{-\infty}^{\infty} j_t(r_1) dr_1 = I_t. \quad (7)$$

На рис. 2 представлены результаты расчета профилей распределения плотности тока разряда при использовании для аппроксимации “двоенной гауссианы” (а). Для сравнения на рис. 2 (кривая б) представлен нормированный профиль зоны эрозии магнетрона МАС-80. Поскольку плотность тока разряда пропорциональна скорости распыления материала мишени [14], можно сделать вывод, что представленный выше метод аппроксимации с использованием третьего центрального момента в распределении типа “двоенная гауссиана” позволяет с высокой точностью математически описать распределение тока разряда в зоне распыления МРС.

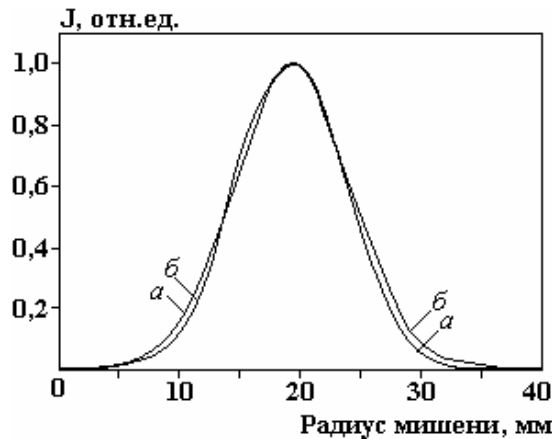


Рис. 2. Результаты расчета профиля распределения плотности тока разряда (а) и нормированный профиль зоны эрозии мишени магнетрона МАС-80 (б)

Для определения скорости нанесения пленки на подложке будем использовать метод интегрирования распыленного потока с каждой точки зоны распыления. В нашем случае подложка размещается параллельно плоскости мишени, поэтому модель процесса напыления будем строить для случая, когда угол распыления равен углу конденсации, то есть $\phi = \varphi$. Скорость нанесения пленки в точке подложки, находящейся на расстоянии x_2 от оси магнетрона, может быть рассчитана по формуле

$$F(x_2) = \frac{1}{\pi} \int_{R_{min}}^{R_{max}} \int_0^{2\pi} \frac{v(r_1) r_1 \cos^2 \varphi(x_2, r_1, \alpha)}{L^2(x_2, r_1, \alpha)} dr_1 d\alpha \quad (8)$$

где α – полярный угол, φ – угол распыления (конденсации), L – расстояние от точки распыления до точки конденсации.

Для определения вклада в скорость нанесения от основы и вставок возможно использовать два метода расчета: 1) на каждом радиусе зоны распыления определяется часть окружности, занятая вставками, и считается, что скорость распыления вставок пропорциональна соотношению между длиной окружности и суммарной длиной вставок; 2) положение вставок задается аналитически с помощью уравнения.

Первый метод является более простым для расчета. При данном методе зона распыления разделяется на три участка (рис. 3): участок I – от R_{min} до R_{min1} и участок III – от R_{max1} до R_{max} , где присутствует только материал основы, и участок II – от R_{min1} до R_{max1} , где окружность текущего радиуса пересекает вставки. На каждом радиусе участка II зоны распыления определяется часть длины окружности, занятая вставками материала В:

$$M(r_1) = n \frac{\sqrt{R_v^2 - (R_s - r_1)^2}}{\pi r_1} \quad (9)$$

где n – количество вставок, R_v – радиус вставки, R_s – радиус расположения центров вставок.

Скорость нанесения материала основы с I и III участков $F_1(x_2)$ и $F_1(x_2)$ рассчитывается по

формуле (8) с учетом пределов интегрирования от R_{min} до R_{min1} для I участка и от R_{max1} до R_{max} для III участка. На участке II, где располагаются вставки, часть окружности $M(r_1)$ занята вставками. Скорость нанесения материала основы будет

$$F_2(x_2) = \frac{1}{\pi} \int_{R_{min1}}^{R_{max1}} \int_0^{2\pi} \frac{v_o(r_1)r_1(1-M(r_1))\cos^2\varphi(x_2, r_1, \alpha)}{L^2(x_2, r_1, \alpha)} dr_1 d\alpha \quad (10)$$

где v_o – скорость распыления основы. Общая скорость нанесения материала основы рассчитывается как сумма скоростей нанесения из всех трех участков мишени:

$$F_o(x_2) = F_1(x_2) + F_2(x_2) + F_3(x_2) \quad (11)$$

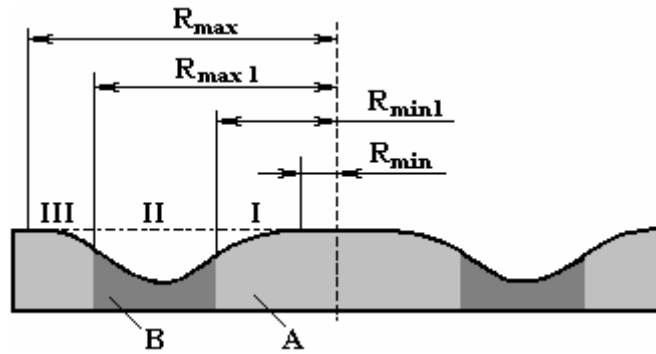


Рис. 3. Зона распыления мозаичной мишени магнетрона

Скорость нанесения материала вставок рассчитывается по формуле

$$F_v(x_2) = \frac{1}{\pi} \int_{R_{min1}}^{R_{max1}} \int_0^{2\pi} \frac{v_v(r_1)r_1M(r_1)\cos^2\varphi(x_2, r_1, \alpha)}{L^2(x_2, r_1, \alpha)} dr_1 d\alpha, \quad (12)$$

где v_v – скорость распыления вставок.

Процентный состав материала вставок в нанесенной пленке рассчитывается как

$$T(x_2)\% = \frac{F_v(x_2) \times 100}{F_o(x_2) + F_v(x_2)} \quad (13)$$

Скорость нанесения компонентной пленки по толщине определялась как сумма скоростей нанесения материала основы и вставок:

$$V(x_2) = F_o(x_2) \frac{A_o}{N_A \rho_o} + F_v(x_2) \frac{A_v}{N_A \rho_v} \quad (14)$$

где A_o , ρ_o , A_v , ρ_v – атомная масса и плотность материалов основы и вставок соответственно.

Представленный выше метод позволяет рассчитать элементный состав и скорость нанесения пленки при распылении мишени, состоящей из произвольного количества цилиндрических вставок различных элементов. Однако он не позволяет определить неравномерность распределения концентраций элементов при малом расстоянии мишень–подложка, когда начинают играть роль эффекты преимущественного нанесения материала вставки на участке подложки, расположенном напротив вставки. В данном случае более предпочтительным является метод, при котором размещение вставок задается аналитически с помощью уравнения

$$(x_1 - x_k)^2 + (y_1 - y_k)^2 < R_v^2, \quad (15)$$

где (x_k, y_k) – координаты k -й вставки, (x_1, y_1) – текущие координаты. В процессе интегрирования определяется, относится ли текущая координата к основе или вставкам, и в зависимости от распыляемого материала суммируется вклад в скорость нанесения основы или вставок.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Для верификации предложенной модели проведены исследования по распылению Ti-Zr (рис. 4,а) и Ti-Zr-Pb (рис. 5) мозаичных мишеней. Ti-Zr мозаичная мишень представляла собой Ti основу (99,95% чистоты) \varnothing 80 мм и толщиной 5 мм, в которую впрессованы восемь цилиндрических Zr вставок \varnothing 13 мм. Вставки равномерно распределены по диаметру 42,5 мм. Ti-Zr-Pb мозаичная мишень состояла из Ti основы (99,95% чистоты) \varnothing 80 мм и толщиной 5 мм, в которую впрессованы четыре циркониевые \varnothing 12 мм и четыре свинцовые вставки \varnothing 10,5 мм. Вставки равномерно распределены по диаметру 42,5 мм.

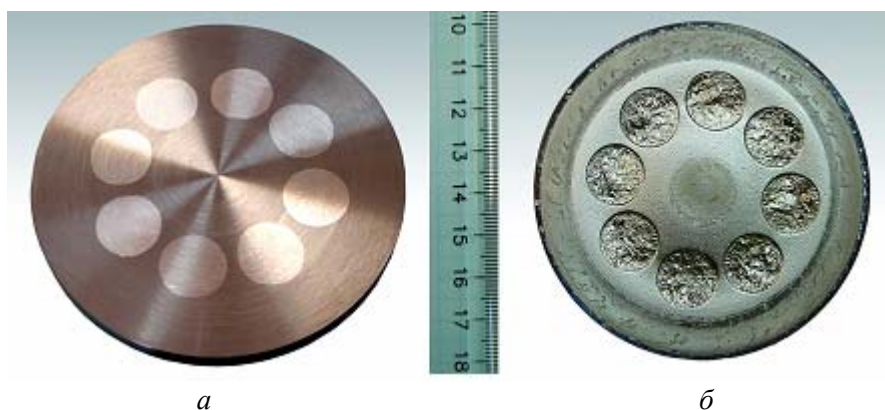


Рис. 4. Внешний вид Ti-Zr мозаичной мишени до (а) и после распыления (б)



Рис. 5. Внешний вид Ti-Zr-Pb мозаичной мишени

Схема экспериментальной установки для нанесения тонких пленок методом магнетронного распыления мозаичных мишеней приведена на рис. 6. Камера вакуумной установки ВУ-2МП была оборудована магнетронной распылительной системой МАС-80 и ионным источником на основе ускорителя с анодным слоем. Ионный источник использовался для предварительной ионной очистки поверхности подложек.

Подложками служили Si (100). Они устанавливались на вращаемый барабанный подложкодержатель \varnothing 215 мм и последовательно подводились в зоны очистки и нанесения. При этом расстояние мишень магнетрона–подложка на оси магнетрона составляло 85 мм.

Камера вакуумной установки откачивалась до остаточного давления $2 \cdot 10^{-3}$ Па и производилась ионная очистка подложек. Для этого в ассистирующую ступень ионного источника подавался Ar до рабочего давления $2,0 \cdot 10^{-2}$ Па ($Q_{Ar} = 25$ мл/мин). Очистка производилась в режиме вращения барабанного подложкодержателя. Время очистки, энергия ионов и ток разряда во всех экспериментах были постоянными и составляли 3 мин, 500 эВ, 70 мА соответственно.

Затем производилась предварительная очистка поверхности мишени. Для этого подложки отводились от зоны распыления. В газораспределительную систему магнетрона подавался Ar. Поток аргона в камеру $Q_{Ar} = 65$ мл/мин и контролировался автоматическим регулятором расхода газа РРГ-1.

Мишень очищалась в режиме стабилизации мощности разряда $P_t = 500$ Вт. При этом напряжение разряда составляло $U_t = 400\text{--}450$ В при токе разряда $I_t = 1,1\text{--}1,25$ А, время очистки мишени 4 мин.

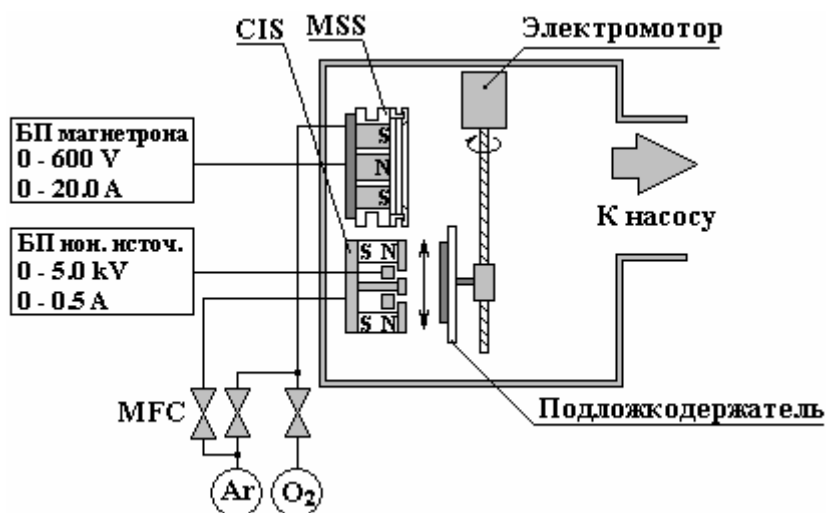


Рис. 6. Схема экспериментальной установки для распыления мозаичных мишеней методом магнетронного распыления: CIS – ионный источник для очистки; MSS – магнетронная распылительная система; МФС – измеритель-регулятор расхода газа

Распыление мозаичных мишеней осуществлялось методом магнетронного распыления в режиме стабилизации тока разряда. Поток Ar в камеру при распылении Ti-Zr и Ti-Zr-Pb мишеней составлял соответственно 50 и 65 мл/мин. Время нанесения слоев – 10 мин. Распыление Ti-Zr мишени осуществлялось при следующих условиях: ток разряда $I_t = 3,0$ А, напряжение разряда $U_t = 445$ В. При распылении Ti-Zr-Pb мишени напряжение $U_t = 402$ В и ток разряда $I_t = 1,0$ А.

Распределение толщины нанесенных слоев определялось с помощью оптического интерферометрического профилометра ПОИ-08. Элементный состав нанесенных пленок анализировался методом рентгенофлуоресцентного анализа (РФА) при помощи рентгеновского флуоресцентного спектрометра Oxford ED-2000.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Проведены исследования распределения скорости нанесения и элементного состава нанесенных слоев при магнетронном распылении Ti-Zr мозаичной мишени. Отмечено, что вследствие различия скоростей распыления материалов мишени в процессе выработки мишени в зависимости от скорости их распыления происходит заглубление вставок или основы (рис. 4,б). Эти процессы могут влиять на изменение соотношения элементов в нанесенной пленке в процессе эксплуатации мишени.

На рис. 7 (а) представлены результаты измерения распределения толщины нанесенной пленки при магнетронном распылении Ti-Zr мозаичной мишени. Скорость нанесения на оси магнетрона составила 0,46 нм/с. Полученный профиль практически не отличается от профилей скорости нанесения однокомпонентных мишеней. Для сравнения на рис. 7 (кривая б) представлены результаты моделирования профиля распределения толщины Ti-Zr пленки. При расчетах использовались следующие параметры мишени: основа Ti $\varnothing 80$ мм, коэффициент распыления $Y_{Ti} = 0,26$ (0,5 при 500 эВ), плотность $\rho_{Ti} = 4,54$ г/см³, вставки Zr $\varnothing 13$ мм, количество - 8 штук (коэффициент распыления $Y_{Zr} = 0,3$ (0,63 при 500 эВ), плотность $\rho_{Ti} = 6,50$ г/см³). Вставки расположены по диаметру 42,5 мм.

Параметры зоны распыления: $R_{min} = 4,5$ мм, $\bar{R} = 19,5$ мм, $R_{max} = 32,6$ мм. Ток разряда $I_t = 3,0$ А, время нанесения – 10 мин. Расстояние мишень–подложка – 85 мм. Как видно, рассчитанный профиль практически совпадает с экспериментальными данными. На рис. 8 представлены результаты моделирования распределения скорости нанесения Ti и Zr. В результате моделирования (рис. 8) получены следующие концентрации элементов в нанесенной пленке, ат. %: Ti – 39,04, Zr – 60,96, что в пересчете на весовые проценты дает содержание, вес. %: Ti 25,5 и Zr 74,85. Измерения элементного состава нанесенных пленок методом рентгенофлуоресцентного анализа показали, что в нанесенной пленке содержание Ti составляло 73,42 ат. % и содержание Zr – 26,3 ат. %. Результаты моделирования показывают, что на расстоянии 85 мм от поверхности мишени распределение элементов

имеет высокую равномерность по площади подложки. При анализе результатов верификации модели выяснилось, что погрешность метода при расчете двухкомпонентной мишени не превышает 10%.

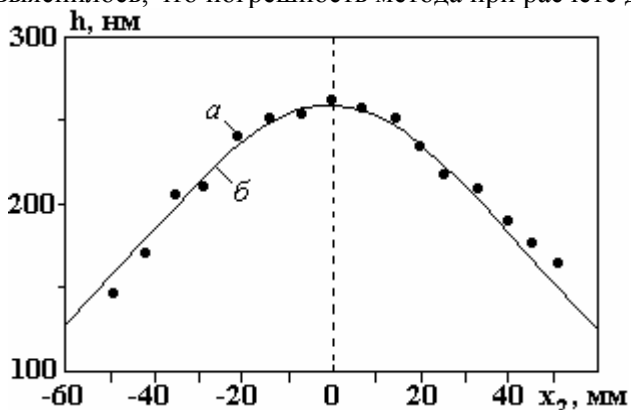


Рис. 7. Профиль распределения толщины нанесенной пленки при магнетронном распылении Ti-Zr мозаичной мишени: а – результаты измерения; б – результаты моделирования

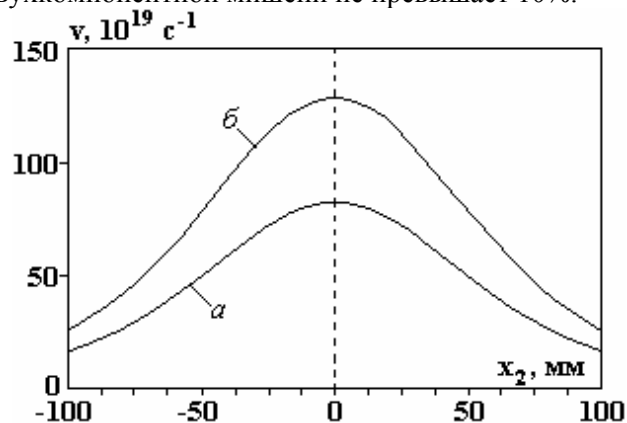


Рис. 8. Рассчитанные распределения скорости нанесения элементов при распылении Ti-Zr мозаичной мишени: а – скорость нанесения Ti; б – скорость нанесения Zr

Проведены исследования распределения скорости нанесения и элементного состава нанесенных слоев при магнетронном распылении Ti-Zr-Pb мозаичной мишени. На рис. 9 (кривая а) представлены результаты измерения толщины нанесенных слоев при магнетронном распылении Ti-Zr-Pb мозаичной мишени. Скорость нанесения на оси магнетрона составляла 1,55 нм/с. На рис. 9 (кривая б) представлены результаты моделирования профиля распределения толщины нанесенной пленки при распылении Ti-Zr-Pb мозаичной мишени.

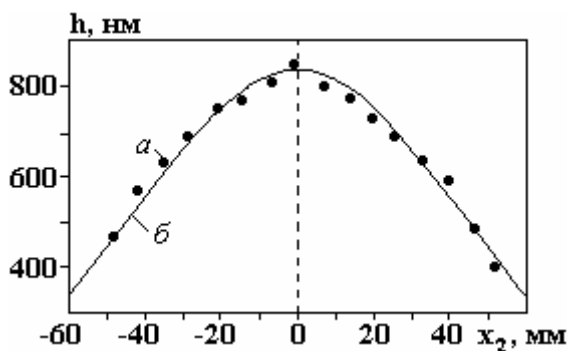


Рис. 9. Профили распределения толщины нанесенной пленки при магнетронном распылении Ti-Zr-Pb мозаичной мишени: а – результаты измерений; б – результаты моделирования

При расчетах использовались следующие параметры мишени: основа Ti \varnothing 80 мм, вставки Zr \varnothing 12 мм, количество – 4 штуки, вставки Pb \varnothing 10,5 мм, количество – 4 штуки. Вставки расположены по диаметру 42,5 мм. Для Pb вставок при расчетах использовались следующие исходные данные: атомная масса $A_{Pb} = 207,2$ а.е.м., плотность $\rho_{Pb} = 11,34$ г/см³, коэффициент распыления $Y_{Pb} = 0,32$ (2,3 при 500 эВ). Ток разряда $I_t = 1,0$ А, время нанесения – 10 мин. Остальные характеристики материалов и параметры зоны распыления представлены выше. Рассчитанный профиль распределения скорости нанесения достаточно точно совпадает с экспериментальными данными. На рис. 10 представлены результаты моделирования распределения скорости нанесения элементов при распылении Ti-Zr-Pb мозаичной мишени. Рассчитана следующая концентрация элементов в пленке, ат.‰: Ti – 50,7 Zr – 26,71%, Pb – 22,58, что в пересчете на весовые проценты дает содержание, вес.‰: Ti 25,43 и Zr 25,53, Pb 49,035 соответственно. Анализ нанесенных слоев методом РФА показал, что в состав нанесенной пленки, полученной методом магнетронного распыления Ti-Zr-Pb мозаичной мишени, входят следующие элементы, вес.‰: Ti 25,25, Zr 26,30, Pb 48,45. Как видно, для трехкомпонентной мишени погрешность моделирования тоже составила менее 10%, что позволяет использовать предложенные модели для предсказания концентрации элементов в нанесенной пленке при распылении мозаичных мишеней.

Для формирования сегнетоэлектрических тонких пленок со структурой перовскита оптимальным считается состав $PbZr_{0,54}Ti_{0,46}O_3$. Соотношение материалов в нанесенной пленке должно

быть следующим Pb:Zr:Ti 1:0,54:0,46. По отношению к Ti это $Pb/Ti = 2,174$, $Zr/Ti = 1,174$. Результаты РФА показывают отношение элементов в нанесенной пленке $Pb/Ti = 0,44$, $Zr/Ti = 1,23$. Как видно, при распылении Ti-Zr-Pb мозаичной мишени, отмечается значительный недостаток свинца. Согласно результатам моделирования коэффициент распыления Pb оказался значительно меньше табличных значений $Y_{Pb} = 0,32$ (табличное значение $Y_{Pb} = 2,3$ при 500 эВ). Это, по-видимому, связано с образованием пленки соединения на поверхности вставок в результате взаимодействия Pb с остаточной атмосферой и высокой термализацией атомов свинца.

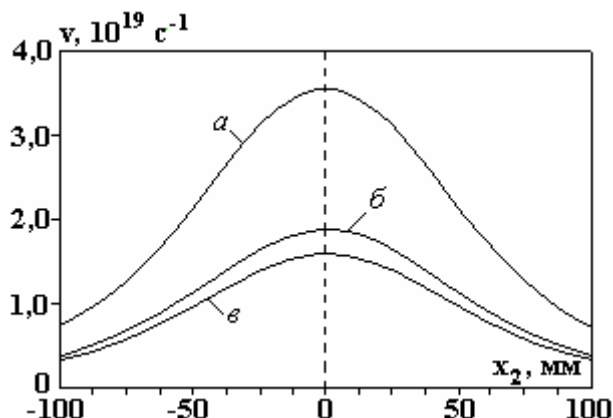


Рис. 10. Результаты моделирования распределения скорости нанесения элементов при распылении Ti-Zr-Pb мозаичной мишени: а – скорость нанесения Ti; б – скорость нанесения Zr; в – скорость нанесения Pb

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Предложена модель процесса магнетронного распыления мозаичных мишеней, которая позволяет прогнозировать элементный состав нанесенных пленок при распылении составных мишеней с цилиндрическими вставками аксиальными магнетронными распылительными системами.

Для верификации предложенной модели проведены экспериментальные исследования по нанесению тонкопленочных слоев методом магнетронного распыления Ti/Zr и Ti/Zr/Pb мозаичных мишеней. Анализ результатов моделирования показывает, что погрешность моделирования не превышает 10%, это позволяет использовать предложенные модели для предсказания концентрации элементов в нанесенной пленке при распылении мозаичных мишеней. На основе результатов моделирования установлено, что при расчетах скорости распыления необходимо учитывать термализацию распыленных атомов и использовать эффективный коэффициент распыления материала мишени, который зависит от распределения энергии бомбардирующих ионов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Musil J. Hard and Superhard Nanocomposite Coatings. *Surface and Coatings Technology*. 2000, **125**, 322–330.
2. Yang Q., Zhao L.R., McKellar R., Patnaik P.C. Microstructure and Mechanical Properties of Multi-constituent Superlattice Coatings. *Vacuum*. 2006, **81**, 101–105.
3. Youl-Moon Sung, Hee-Je Kim. Sputter Deposition and Surface Treatment of TiO₂ Films for Dye-sensitized Solar Cells Using Reactive RF Plasma. *Thin Solid Films*. 2007, **515**, 4996–4999.
4. Huidong Tanga, Shouhong Tana, Zhengren Huang, Shaoming Donga, Dongliang Jiang. Surface Morphology of a-SiC Coatings Deposited by RF Magnetron Sputtering. *Surface & Coatings Technology*. 2005, **197**, 161–167.
5. Jia-Ming Ye, Yu-Pin Lin, Yueh-Ting Yang, Jing-Tang Chang, Ju-Liang He. Electrochromic Properties of Ni(V)Ox Films Deposited Via Reactive Magnetron Sputtering with a 8V–92Ni Alloy Target. *Thin Solid Films*. 2010, **59**, 1578–1582.
6. Hui-Wen Chang, Ping-Kang Huang, Andrew Davison, Jien-Wei Yeh, Chun-Huei Tsau, Chih-Chao Yang. Nitride Films Deposited from an Equimolar Al–Cr–Mo–Si–Ti Alloy Target by Reactive Direct Current Magnetron Sputtering. *Thin Solid Films*. 2008, **516**, 6402–6408.
7. Vidyarthi V.S., Lin W.-M., Suchaneck G., Gerlach G., Thiele C., Hoffmann V. Plasma Emission Controlled Multi-Target Reactive Sputtering for in-situ Crystallized Pb(Zr, Ti)O₃ thin Films on 6" Si-wafers. *Thin Solid Films*. 2007, **515**, 3547–3553.
8. Suchaneck G., Lin W.-M., Vidyarthi V.S., Gerlach G. Hartung Multi-target Reactive Sputtering – a Promising Technology for Large-area Pb(Zr, Ti)O₃ thin Film Deposition. *J. Journal of the European Ceramic Society*. 2007, **27**, 3789–3792.

9. Nakano J., Miyazaki H., Kimura T., Goto T., Zhang S. Thermal Conductivity of Yttria-stabilized Zirconia thin Films Prepared by Magnetron Sputtering. *J. Ceram. Soc. of Jap.* 2004, **112**, 908–911.
10. Czekaj D., Goranchev B., Hollmann E.K. Incident Ion Energy Spectrum and Target Sputtering Rate in dc Planar Magnetron. *Vacuum*. 1991, **42**(1–2), 43–45.
11. Kusumoto Y., Iwata K. Numerical Study of the Characteristics of Erosion in Magnetron Sputtering. *Vacuum*. 2004, **74**, 359–365.
12. Nanbu K., Kondo S. Analysis of Three-Dimensional DC Magnetron Discharge by the Particle-in-cell/Monte Carlo Method. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1997, **36**(1), 4808–4814.
13. Nanbu K., Segawa S., Kondo S. Self-consistent Particle Simulation of Three-dimensional de Magnetron Discharge. *Vacuum*. 1996, **47**, 1013–1016.
14. Голосов Д.А., Мельников С.Н., Кундас С.П., Достанко А.П. Прогнозирование эрозии мишени магнетронных распылительных систем. *Проблемы физики, математики и техники*. 2010, **2**(3), 62–67.

Поступила 09.06.11

Summary

A model simulating the magnetron sputtering process of array targets is suggested. This model allows to predict the ultimate composition of the deposited films when extensive or axial magnetron sputtering systems (MSS) are used to process array targets with arbitrary positions of the insertion blocks. The model is based on integration of the sputtered flow from each point of the sputtering area, and takes into consideration the sputtering yield and electron-ion emission ratio of both base and insertions. The discharge current-density distribution curve can be approximated using the third central moment in the “binary Gaussian”-type of distribution, thus allowing the use of actual parameters of the sputtering area and magnetron discharge current. Also it provides a sufficient accuracy in mathematical description of the ion current density distribution. In order to verify the suggested model experimental deposition of thin films was performed by means of magnetron sputtering of Ti/Zr and Ti/Zr/Pb array targets. The analysis of simulation data showed that the model error does not exceed 10.0%.

НАКОПЛЕНИЕ ПЕРОКСИДА ВОДОРОДА ПРИ ДЛИТЕЛЬНЫХ ВРЕМЕНАХ ВОЗДЕЙСТВИЯ ТЛЕЮЩЕГО РАЗРЯДА АТМОСФЕРНОГО ДАВЛЕНИЯ НА РАСТВОРЫ ЭЛЕКТРОЛИТОВ

Л.А. Кузьмичева, Ю.В. Титова, А.И. Максимов

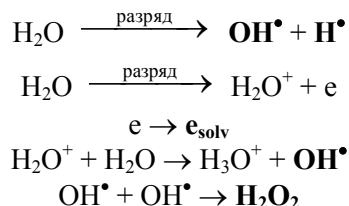
*Институт химии растворов РАН,
ул. Академическая, 1, г. Иваново, 153045, Россия, jvt@isc-ras.ru*

Получены кинетические зависимости накопления пероксида водорода при длительных временах воздействия тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов. По линейным участкам кинетических зависимостей были рассчитаны начальные скорости генерации H_2O_2 и его первичные выходы. Установлено, что времена достижения стационарной концентрации пероксида водорода (или прохождения ее через максимум) являются достаточно длительными и составляют несколько часов. По кинетической зависимости, полученной в системе тлеющий разряд–вода, был оценен выход OH^\bullet и рассчитаны начальный выход пероксида водорода и его эффективное время жизни.

УДК 537.525

ВВЕДЕНИЕ

Тлеющий разряд атмосферного давления с электролитным катодом является эффективным инструментом для инициирования целого набора химических реакций в жидкой фазе. При воздействии разряда на раствор электролита поверхность раствора, непосредственно контактирующая с плазмой (область катодного пятна), подвергается бомбардировке положительными ионами из зоны плазмы. Ионная бомбардировка вызывает диссоциацию и ионизацию молекул воды и появление в области катодного пятна первичных активных частиц, таких как атомарный водород, гидроксил-радикалы и сольватированные электроны [1]:



Одним из основных устойчивых окислителей, образующихся при воздействии тлеющего разряда на водные растворы электролитов, является пероксид водорода. Накопление H_2O_2 исследовалось в работах [2–5]. Наши предыдущие исследования [6, 7] показали, что выход пероксида водорода составляет от 0,5 до 9 молекул/ион в зависимости от условий эксперимента (ток 10–40 мА, объем обрабатываемого раствора – 80–500 мл). Время плазменной обработки растворов электролитов не превышало 120 минут. В то же время можно ожидать, что при длительном воздействии газового разряда на водные растворы будет достигаться стационарное состояние. Ответ на этот вопрос требует исследований накопления пероксида водорода в течение длительного времени, что и явилось целью данной работы.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Принципиальная схема экспериментальной установки и ячейка для исследования воздействия тлеющего разряда атмосферного давления на растворы электролитов представлены в [8].

Эксперименты по накоплению H_2O_2 под действием тлеющего разряда атмосферного давления проводили в дистиллированной воде, водных растворах сульфата натрия, гидроксида натрия и азотной кислоты концентрацией 0,01 моль/л. Объем обрабатываемого раствора составлял 100 мл. Ток разряда – 10 мА, катод – Мо, Си, расстояние анод–поверхность раствора составляло ~ 2 мм. Во избежание перегрева раствора ячейка помещалась в ванну с водой. При этом температура рабочего раствора не превышала 45 °С.

Концентрацию H_2O_2 определяли спектрофотометрически ($\lambda = 254$ нм) на UV-Vis спектрофотометре Agilent 8453, а также контролировали методом йодометрического титрования по стандартной

методике с добавлением молибдата аммония в качестве селективного катализатора реакции пероксида водорода с йодид-ионами [9].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Вид кинетической кривой накопления пероксида водорода, соответствующий предсказываемой простой моделью, был получен в экспериментах с дистиллированной водой в качестве исходного электролита [10].

Кинетические зависимости накопления H_2O_2 в растворах азотной кислоты, гидроксида натрия и сульфата натрия показаны на рис. 1–3.

Как видно из рис. 1, в кислой и щелочной средах на кинетических зависимостях наблюдаются максимумы, причем ход кинетических кривых накопления H_2O_2 различается: начальный выход H_2O_2 в щелочной среде вдвое превышает аналогичные показатели в кислой среде (см. таблицу). Появление максимумов на кинетических зависимостях ранее наблюдалось в 0,1 М растворе хлорида калия [6]. В случае раствора сульфата натрия наблюдалось лишь постепенное замедление начальной скорости генерации пероксида водорода. Видимо, время эксперимента при этом было недостаточным.

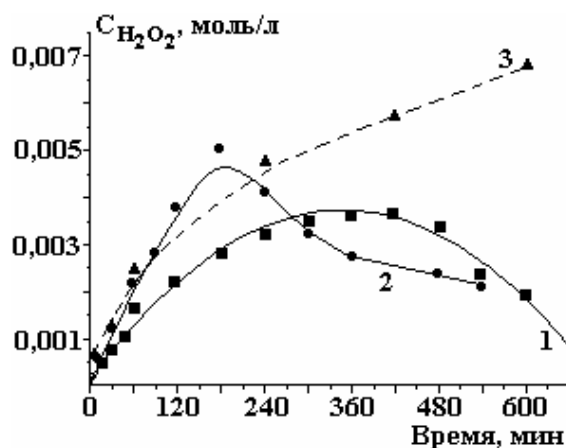


Рис. 1. Накопление пероксида водорода под действием тлеющего разряда в растворах азотной кислоты (1), гидроксида натрия (2), сульфата натрия (3); катод – Мо

Характеристики накопления пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления с жидким катодом

Условия эксперимента	Время достижения максимальной концентрации H_2O_2 , мин	Значение максимальной концентрации H_2O_2 , моль/л	Начальная скорость генерации H_2O_2 , моль·л ⁻¹ ·с ⁻¹	Первичный выход H_2O_2 , молекул/ион
H_2O дист., Мо – катод	240	0,0035	$8,04 \cdot 10^{-7}$	0,77
Na_2SO_4 , 0,01 М, Мо – катод	(600)*	(0,007)*	$6,95 \cdot 10^{-7}$	0,67
HNO_3 , 0,01 М, Мо – катод	360	0,004	$2,51 \cdot 10^{-7}$	0,24
$NaOH$, 0,01 М, Мо – катод	180	0,005	$4,79 \cdot 10^{-7}$	0,46
$NaOH$, 0,01 М, Cu – катод	120	0,0048	$6,71 \cdot 10^{-7}$	0,65
$NaOH$, 0,001 М, Cu – катод	540	0,006	$6,92 \cdot 10^{-7}$	0,67
$NaOH$, 0,1 М, Cu – катод	(600)*	(0,011)	$7,17 \cdot 10^{-7}$	0,69

* Значения не являются экстремальными; максимальные значения концентрации H_2O_2 , полученные за время проведения эксперимента.

Если кинетические характеристики процессов разрушения пероксида водорода в ходе газоразрядного воздействия не меняются, кривая накопления продукта должна плавно стремиться к пределу. Появление экстремумов на кинетических зависимостях может быть обусловлено накоплением в растворе некоего компонента, катализирующего разрушение H_2O_2 . В рассматриваемой плазменно-растворной системе могут накапливаться два компонента, способные катализировать разрушение пероксида водорода: азотная кислота (и изменение pH среды) [11] и ионы, поступающие в раствор при разрушении катода [12].

Азотная кислота появляется в растворе под действием разряда в результате окисления азота воздуха в зоне плазмы. В то же время в случае дистиллированной воды и сульфата натрия появления максимумы не наблюдались. Полученные нами данные не позволяют сделать однозначный вывод о роли ионов, поступающих с катода. Действительно, во всех приведённых выше случаях использовался молибденовый катод. Ионы молибдена служат эффективными катализаторами разложения пероксида водорода [13]. Однако максимумы на кинетических кривых мы наблюдаем не во всех случаях. На рис. 2 показаны кинетические кривые накопления пероксида водорода при использовании молибденового и медного анодов. Ионы меди менее эффективно катализируют процесс разложения пероксида водорода, чем ионы молибдена, однако кинетические кривые в обоих случаях достаточно близки.

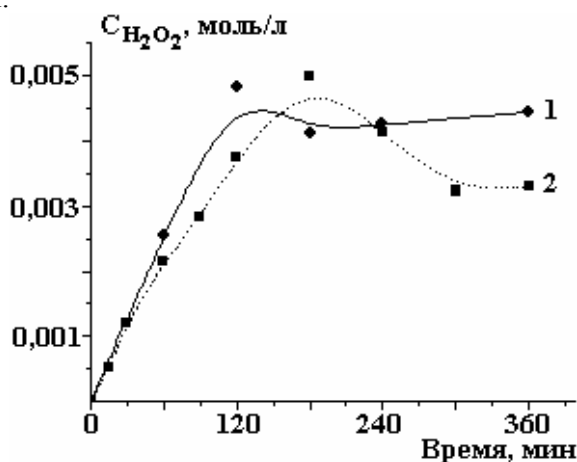


Рис. 2. Накопление H_2O_2 в 0,01 M растворе гидроксида натрия под действием тлеющего разряда при использовании медного (1) и молибденового (2) катодов

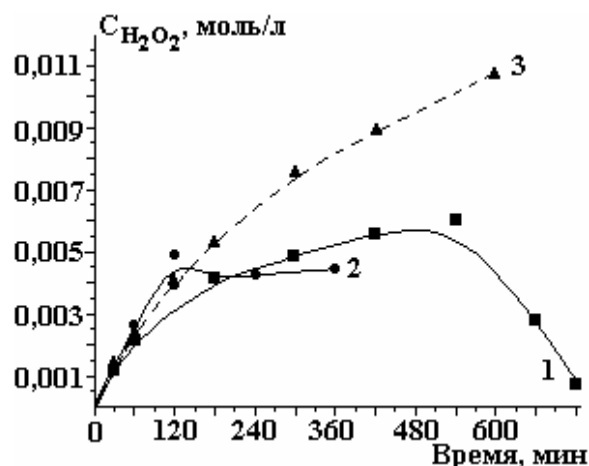


Рис. 3. Кинетические зависимости накопления H_2O_2 в растворах NaOH различной концентрации: 1 – 0,001M; 2 – 0,01M; 3 – 0,05M (катод – медь)

Для того чтобы установить влияние pH на ход кинетических кривых накопления H_2O_2 , были проведены эксперименты с растворами NaOH различной концентрации. При этом качественный состав раствора оставался постоянным. Кинетические зависимости накопления пероксида водорода в растворах гидроксида натрия, представленные на рис. 3, показывают, что и в этом случае однозначного ответа на вопрос нет. По-видимому, для более корректного выяснения механизма генерации и разрушения пероксида водорода в плазменно-растворных системах необходимо провести эксперименты с инертными электродами в атмосфере инертного газа при контролируемом ионном составе раствора.

Выше было показано, что простая форма кинетической кривой, отвечающая разработанной нами модели [10], наблюдается только в случае плазменной обработки дистиллированной воды.

Из полученных экспериментальных данных были рассчитаны начальные скорости генерации пероксида водорода (по линейному участку кинетической кривой), выходы радикалов OH и первичные выходы H_2O_2 . Расчет выхода пероксида водорода по току проводился по уравнению

$$f = \frac{R_0 V N_A}{(N_A / F) I},$$

где R_0 – скорость генерации пероксида водорода в начальный момент времени, моль/лс; V – объем обрабатываемого раствора, л; N_A – число Авогадро, $6,02 \cdot 10^{23}$ моль⁻¹; I – сила тока, А; F – постоянная Фарадея, $9,46 \cdot 10^4$ моль/заряд.

В случае разряда с дистиллированной водой эти величины составили: 1) выход гидроксил-радикалов – 5,0 радикалов/ион; 2) первичный выход H_2O_2 , рассчитанный по начальному линейному

участку кинетической зависимости, – $\sim 0,8$ молекул/ион, начальная скорость генерации пероксида водорода – $8 \cdot 10^{-7}$ моль $\text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$; 3) эффективное время жизни пероксида водорода оценено как $\approx 7 \cdot 10^3$ с.

В таблице представлены экспериментальные данные о временах достижения и значениях максимальной концентрации пероксида водорода в растворах электролитов.

Данные таблицы показали, что для представленных растворов времена установления стационарной концентрации H_2O_2 (или времена прохождения концентрации H_2O_2 через максимум) являются достаточно длительными и составляют несколько часов.

ЛИТЕРАТУРА

1. Пикаев А.К., Кабакчи С.А., Макаров И.Е. *Высокотемпературный радиолитиз воды и водных растворов*. М.: Энергоатомиздат, 1988. 136 с.
2. Иванников А.А., Лелевкин В.М., Токарев А.В., Юданов В.А. Воздействие тлеющего разряда атмосферного давления на воду. *Химия высоких энергий*. 2003, **37**(2), 148–151.
3. Sunka P., Babicky V., Clupek M., Lukes P. et al. Study of Wastewater Treatment by Radicals Using DC and Pulsed Corona Discharge Over Water. *Plasma Sources Sci. Technol.* 1999, (8), 258.
4. Lukes P., Appleton A.T., Locke B.R. Hydrogen Peroxide and Ozone Formation in Hybrid Gas-liquid Electrical Discharge Reactors. *Acta Phys. Slov.* 2004, **54**, 135.
5. Максимов А.И., Хлюстова А.В. Физическая химия плазменно-растворных систем. *Химия высоких энергий*. 2009, **43**(3), 195–201.
6. Кузьмичева Л.А., Максимов А.И., Титова Ю.В. Образование пероксида водорода под действием тлеющего разряда атмосферного давления на водные растворы электролитов. *Электронная обработка материалов*. 2004, **40**(4), 57–61.
7. Maximov A.I., Kuzmicheva L.A., Khlustova A.V., Titova J.V., Dydykin M.G. The Role of Transport Processes of Solution Components to Plasma Zone in Chemical Reactions, Initiated by Glow Discharge in Electrolyte Solutions. *Mendeleev Communication*. 2007, (5), 1–3.
8. Kuz'micheva L.A., Titova Yu.V. and Maksimov A.I. Investigation of Atmospheric-pressure Gliding Discharge Action on an Electrolyte Solution. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(2), 106–109.
9. Скуг Д., Уэст Д. *Основы аналитической химии*. Том 1. М.: Мир, 1979. 406 с.
10. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Выходы гидроксил-радикалов и пероксида водорода в системе тлеющего разряда с жидким катодом. *Электронная обработка материалов*. 2011, **47**(6), 45–47.
11. Кузьмичева Л.А., Титова Ю.В., Максимов А.И. Влияние газофазных процессов, инициируемых тлеющим разрядом, на свойства растворов электролитов. *Электронная обработка материалов*. 2006, **42**(3), 148–152.
12. Баланцева Е.В., Антипа Е.В., Титова Ю.В., Максимов А.И. *Сборник трудов IV Международного симпозиума по теоретической и прикладной плазмохимии*. 13–18 мая 2005 г., Иваново, Россия. Т. 1. 252–254.
13. Шамб У., Сеттерфилд Ч., Вентворс Р. *Перекись водорода*. М.: Иностранная литература, 1958. 373–429.

Поступила 30.06.11

Summary

Kinetic curves of hydrogen peroxide accumulation in electrolyte aqueous solutions were obtained under long-term exposure to atmospheric pressure glow discharge. Initial rates of H_2O_2 generation and its primary yields were estimated from linear sections of kinetic dependences. The times needed for H_2O_2 to reach the stationary concentration (or its maximum value) were shown to be long enough (an order of several hours). The estimations of OH^\bullet and initial H_2O_2 yields and H_2O_2 effective life times were obtained from kinetic data for the system glow discharge – water.

NON-TRADITIONAL MACHINING PROCESSES BY MEANS OF VELOCITY SHEAR INSTABILITY IN PLASMA

R.K. Tyagi*, K.K. Srivastava*, R.S. Pandey**

**Department of Mechanical Engineering,
Birla Institute of Technology Mesra Ranchi, Jharkhand, India, tyagi_rkl@rediffmail.com*

***Department of Applied Physics,
Amity School of Engineering and Technology, Amity University Uttar Pradesh, Noida, India*

The material removal within different machining process can be performed in distinct modalities. One of the modality is based on the effect of impact phenomenon. In this paper theoretical model of non-traditional machining process based on impact phenomenon is discussed. The material is removed from the surface due to the impact of ions. The velocity of ions is equal to the velocity at which the electrostatic ion-cyclotron instability driven by parallel flow velocity shear generated by massive ions takes place. The main ways for the material removal as consequence of the impact phenomenon are the microcracking, microcutting, melting and vaporizing of small quantities from the work-piece surface layer.

УДК 533.9

INTRODUCTION

Machining concerns the modification of the workpiece on the shape, on the dimensions, on the outward view and eventually on the material constitution, to obtain the product with certain qualities. There are two machining processes, one is the traditional machining process and second is the non-traditional machining process. In traditional machining process we can find two modalities, which are the big pressure exerted between the tool and the workpiece, or the chemical reaction into the work medium [1].

In non-traditional machining process there is one modality, which is the impact phenomenon. This impact phenomenon can be classified into two ways [1].

When there is a temporary contact of some particle with workpiece material. The dimension of macroparticles being some tenths of millimeter; such particles are used with abrasive jet machining, water jet machining, ultrasonic machining [2–4].

When impact phenomenon is occurs due to subatomic particle with the workpiece surface layer. Subatomic particles include ions, electrons, the photons, and sometimes, just the concrete atoms. Such particles are used within the electrical discharge machining, the plasma beam machining, the ion beam machining, the electron beam machining [2, 3].

If the impact is generated by subatomic microparticles, the main effect derives from the change of the kinetic energy into thermal energy. The kinetic energy of the microparticles directed to the workpiece surface. It is clear that not all this energy is transformed in thermal energy, a part of the kinetic energy being necessary for the afterward motion of the particles. Due to their small dimensions, the electrons could initially penetrate a thin surface layer, without to obtain significant effect from the point of view of the machining method. If the electrons energy is high enough to continue their trajectories at depths higher than the dimension defined by the Shenland's relation, the electrons are able to transfer their kinetic energy to the atomic structures (atoms, molecules) of the workpiece material. This means that the amplitude of the atomic structures oscillations round to their equilibrium positions increase and this fact is materialized by the increasing of the temperature. If the temperature is high enough, a so-called thermal source appears and the workpiece solid material is transformed in melted material or even in vapors [5].

The micro-scale movable mechanical pin joints, springs, gears, sliders, sealed cavities, and many other mechanical and optical components have been fabricated using surface micromachining of polysilicon. The analog devices have commercialized such as ADXL-50, a 50 g accelerometer that was developed using surface micromachining for activating air-bag deployment. Texas Instruments' Digital Micro-mirror Device is also based on surface micromachining [6].

In particular, a micro-manufacturing refers to the fabrication of products or components where the dimensions of at least one feature are in the micrometer range. Similarly, nano-manufacturing refers to the production of devices where some of the dimensions are in the nanometer range. A broad range of technologies exists for micro- and nano-manufacturing, and the physical principles implemented in them are very

diverse. Several researchers have proposed classification schemes to categories' these technologies. For example, Masuzawa [7] focused on micromachining processes and classified them according to the implemented machining phenomena. Madou [8] categorized the micro-fabrication techniques as traditional or non-traditional methods and lithographic and non-lithographic methods. Perhaps the most widespread classification is that by Brinksmeter et al. [9].

OBJECTIVE

The objective of this study is to find out the effect of magnetic field, electric field and its inhomogeneity on the metal removal from surface due to the impact of subatomic particles such as ions by using theoretical calculations. Note that the main consequences of the impact phenomena are the generation of craters on the workpiece surface, as consequence of the energy dissipation and development of heat, small quantities of the workpiece material are melted, vaporized and ejected out of the workpiece.

GENERATION OF VELOCITY SHEAR INSTABILITY

We consider plasma in which the massive heavy positive ions are produced due to ionization of K^+ and light electrons are produced from SF_6^- . Fully ionized and collisionless potassium plasma is produced by contact ionization of potassium atoms (K) sprayed onto a tungsten (W) plate. The machine is equipped to produce or to control magnetic field-aligned K^+ flow and its velocity shear including the following features [10].

The plate W for K^+ production (positive ion source) is concentrically segmented.

Another W plate to supply thermionic electrons (the electron source) is mounted at the opposite end of chamber column.

A mesh grid (stainless steel) negatively biased with respect to grounded vacuum chamber is situated in front of the positive ion source.

The generation and control of the parallel velocity shear are achieved by individually biasing each segment of the segmented ion source i.e. a difference between voltages applied between two conjunctive segments. The generation of parallel velocity shear instability can be ensured by the electrostatic energy analyzer and with the laser induced florescence diagnostic technique [11]. The negative ions are produced by introducing sulphur hexafluoride (SF_6) gas into the potassium plasma [12, 13]. An SF_6 molecule has a great electron attachment cross-section for the electron energies less than 1 eV [14]. Due to this production of negative and positive ions in different layers which have shear of velocity and density gradient in respective layer. The velocity shear instability is generated as it is shown in fig. 1.

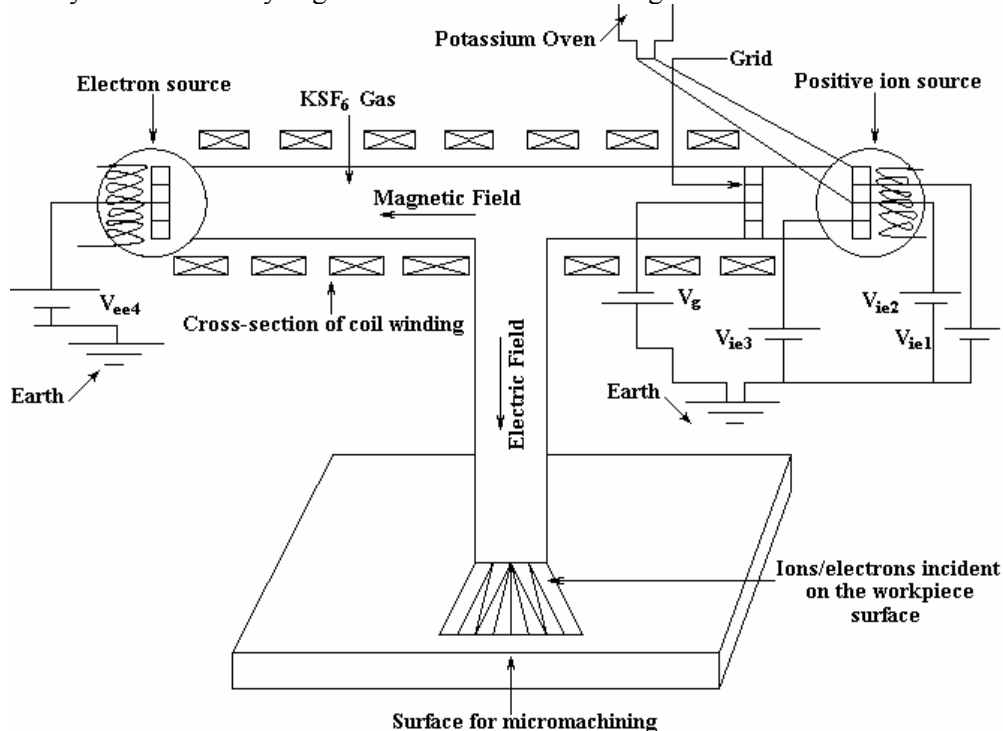


Fig.1. The model of micromachining process (V_{ie} and V_{ee} are the bias voltages applied to the positive ion source and electron source, respectively. V_g is the grid bias voltage.)

MACHINING PROCESSES BY USING IONS

A kinetic energy of the moving particles is transmitted to workpiece material: really, the substantial part of the kinetic energy transforms in thermal energy. Thus, the oscillation amplitude of atomic structure increases. The insignificant increase of this amplitude means that a temperature will increase. If the increase of the oscillation amplitude is larger, then some structural changes occur in the workpiece material. Hereafter, if the oscillation amplitude exceeds a certain value then there is possibility for some structures to leave the place, so that process of melting or vaporizing occurs. The material from the work surface can be removed by circulation of the work liquid [1].

MATHEMATICAL MODEL

The ions/electrons must have enough energy to go through the distance up to the workpiece and to penetrate into the workpiece surface layer. Since the ions are the electrical charges, their trajectories and velocities are influenced by electric and magnetic field. Using the results by Tyagi et al. [15], it is easy obtained the expression for the group velocity of electrostatic ion-cyclotron wave in the laboratory reference system assuming small perturbations of the electric field E_1 , magnetic field B_1 and distribution function f_{s1} . For the perturbed values of the electric and magnetic fields the harmonic dependence as $\exp i(kr-\omega t)$ are assumed.

Now the ion's velocity v (assuming it to be equal the group velocity of wave, i.e. as $\partial\omega_r/\partial k$), and using the expression for the real frequency ω_r of the wave incident on the workpiece surface according to equation (15) from Tyagi et al. [15]) can be written as:

$$\frac{\bar{\omega}'}{\Omega_i} = -\frac{b_1}{2a_1} \left[1 \pm \sqrt{1 - \frac{4a_1c_1}{b_1^2}} \right] \quad (1)$$

where:

$$a_1 = a_2 \left(\frac{\Omega_i}{k_{||}\alpha_{||i}} \right)^2, \quad b_1 = \frac{\Omega_i}{k_{||}\alpha_{||i}} b_2 - \frac{2k_{\perp}\Delta'}{k_{||}^2\alpha_{||i}^2} a_2 \Omega_i,$$

$$a_2 = \frac{\eta_e T_{\perp i}}{\eta_i T_{||i}} + \frac{T_{\perp i}}{T_{||i}} - \Gamma_n(\mu_i) \frac{T_{\perp i}}{T_{||i}}, \quad b_2 = \frac{\Gamma_n(\mu_i) k_{\perp}}{2k_{||}} \varepsilon_n \rho_i \frac{\alpha_{\perp i}}{\alpha_{||i}} - \frac{\Gamma_n(\mu_i) k_{\perp}}{2k_{||}} - \frac{\Gamma_n(\mu_i) k_{\perp} n \Omega_i}{2k_{||}^2 \alpha_{||i}},$$

$$c_1 = \frac{\Gamma_n(\mu_i) T_{\perp i}}{2T_{||i}} \left(1 - \frac{k_{\perp}}{k_{||}} A_i \right) - \frac{b_2 k_{\perp} \Delta'}{k_{||}\alpha_{||i}} + \frac{k_{\perp}^2 \Delta'^2}{k_{||}^2 \alpha_{||i}^2},$$

$$\eta_i = 1 - \frac{\bar{E}'_i(x)}{4\Omega_i^2}, \quad \eta_e = 1 - \frac{\bar{E}'_e(x)}{4\Omega_e^2}, \quad \bar{\omega}' = \bar{\omega} - n\Omega_i,$$

$$\bar{E}(x) = \frac{e_s E(x)}{m_s}, \quad E(x) = E_0 \left(1 - \frac{x^2}{a^2} \right),$$

$$\Omega_s = \frac{e_s B_0}{m_s}, \quad \alpha_{\perp s} = \left(\frac{2k_B T_{\perp s}}{m_s} \right)^{1/2}, \quad \alpha_{||s} = \left(\frac{2k_B T_{||s}}{m_s} \right)^{1/2},$$

$$\xi = \frac{\bar{\omega} - (n+p)\Omega_s - k_{\perp}\Delta'}{k_{||}\alpha_{||s}}, \quad \Delta' = \frac{\partial\Delta}{\partial t}, \quad \Delta = \frac{\bar{E}(x)}{\Omega_s} t \left[1 + \frac{E''(x)}{E(x)} \cdot \frac{1}{4} \left(\frac{v_{\perp}}{\Omega_s} \right)^2 \dots \dots \dots \right],$$

$$A_s = \frac{1}{\Omega_s} \frac{\delta v_{oz}(x)}{\delta x}, \quad \epsilon_n = \frac{\delta \ln n_0(x)}{\delta x}, \quad A_T = \frac{\alpha_{\perp s}^2}{\alpha_{\parallel s}^2} - 1, \quad \bar{\omega} = \omega - k_{\parallel} v_{oz}(x),$$

$$\Gamma_n(\mu_s) = \exp(-\mu_s) I_n(\mu_s), \quad \mu_s = \frac{k_{\perp}^2 \rho_i^2}{2}, \quad (s = i, e).$$

Here $\mathbf{E}(x)$ is the inhomogeneous DC electric field, and it is perpendicular to the external magnetic field \mathbf{B}_0 , which is parallel to ion flow. The detailed description of all variables, which used in the given model, is considered in [15].

The dimensionless real frequency and ion's velocity have been calculated by computer technique with the help of equation (1) for inhomogeneous DC electric field. For inhomogeneous DC electric field the

condition $\frac{x}{a} \leq 1$ has been taken.

The kinetic energy of the charged particle under action of voltage U determines as:

$$eU = \frac{mv^2}{2} \quad (2)$$

Evidently, the metal removal rate is dependent versus generated voltage U , which defines the depth of ion penetration in the workpiece material. The thickness of this surface layer is defined by the Shenland's relation [5]:

$$\delta = 2.2 \cdot 10^{-12} \cdot \frac{U^2}{\rho} \quad [\text{cm}] \quad (3)$$

where ρ is the workpiece material density, in g/cm^3 and U is the acceleration voltage, in V .

RESULTS AND DISCUSSION

In this mathematical model of machining processes the experimental data [16, 17] are used. We show the solution of the equation (1), (2) and (3) using parameters may be representative of laboratory by Kim, Merlino [18] and Rosenberg, Merlino [19]. We consider the plasma in which the heavy positive ions are produced due to ionization of K^+ and light electrons are produced from SF_6^- . We have assumed that elec-

tron-ion temperature ratio $\frac{T_e}{T_i}$ is 2. It is further assumed that the plasma is immersed in a magnetic field

whose strength varies from 0.11 T to 0.17 T and inhomogeneous DC electric field with strength from 12 V/m to 20 V/m, so that the given fields are perpendicular. In this case for the positive ions the gyro-radius is

$\rho \sim 0.095$ cm and the temperature anisotropy is $A_T = \frac{T_{\perp i}}{T_{\parallel i}} - 1 = 1.5$ with density gradient $\epsilon_n \rho_i = 0.2$. In

this case we would accept that for the heavy positive ions the electrostatic ion-cyclotron instability could become excited by the parallel velocity shear with scale length from $A_i = 0.5$ to $A_i = 0.55$.

Fig. 2 shows the variation of ion penetration in the metallic surface (μm) versus $k_{\perp} \rho_i$ for different values of the magnetic field strength B_0 with other fixed parameters listed in figure caption. The ion penetration decreases with increasing of the magnetic field strength. Due to the change of the magnetic field the gyro-frequency changes, therefore the magnetic field strength is a useful parameter for the machining processes. The maximum value of ion penetration is 41 μm when the value of magnetic field is 0.11 T and the minimum value is 0.137 μm for 0.17 T with other fixed parameters listed in the figure caption.

Fig. 3 shows the variation of ion penetration versus $k_{\perp} \rho_i$ for various values of inhomogeneous DC electric field. The real frequency increases with increasing the value of electric field. In general, this has a stabilizing effect owing to resonant and non-resonant interactions affecting the real frequency. The maximum ion penetration is 14 μm , when the value of inhomogeneous DC electric field is 20 V/m and the minimum value is 2 μm for 12 V/m with other fixed parameters listed in the figure caption.

Fig. 4 shows the variation of ion penetration versus $k_{\perp} \rho_i$ for various values of inhomogeneity (x/a) in DC electric field and other parameters being fixed. The ion penetration decreases at increasing the value

x/a . For inhomogeneity of the DC electric field the condition $x/a < 1$ is taken. Herewith x/a shows the destabilizing effect on the wave incident on the workpiece surface.

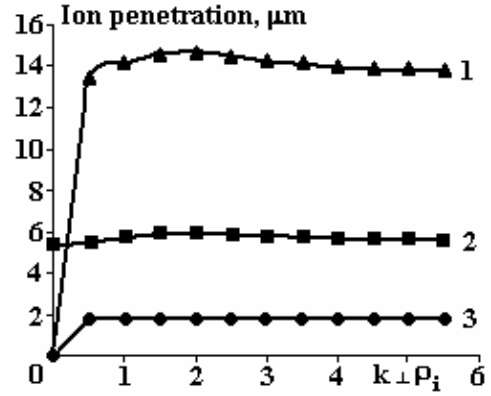
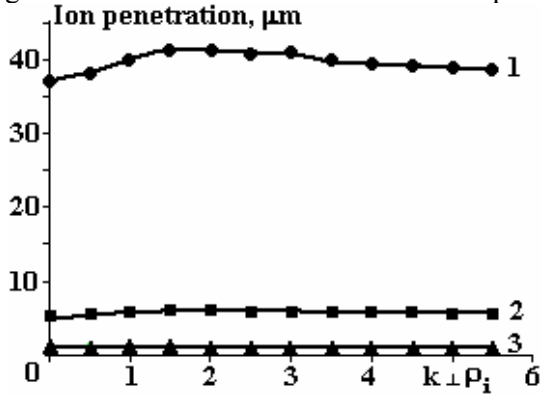


Fig. 2. The variation of ion penetration versus $k_{\perp}\rho_i$ with other fixed parameters: $A_i=0.5$, $T_e/T_i=2$, $E_0=16$ V/m, $x/a = 0,2$, $\theta = 88,5^\circ$, $A_T=1.5$, $\epsilon_n\rho_i=0.2$, $k_{\perp}/k_{\parallel} = \tan(\theta)$, the density of metal = 3000 kg/m³. 1 – Series 1, $B_0 = 0,11$ T; 2 – Series 2, $B_0 = 0,14$ T; 3 – Series 3, $B_0 = 0,17$ T

Fig. 3. The variation of ion penetration versus $k_{\perp}\rho_i$ with other fixed parameters: $A_i = 0.5$, $T_e/T_i=2$, $B_0=0.14$ T, $x/a = 0,2$, $\theta = 88,5^\circ$, $A_T = 1.5$, $\epsilon_n\rho_i = 0.2$, $k_{\perp}/k_{\parallel} = \tan(\theta)$, the density of metal= 3000 kg/m³. 1 – $E_0 = 12$ V/m; 2 – $E_0 = 16$ V/m; 3 – $E_0 = 20$ V/m

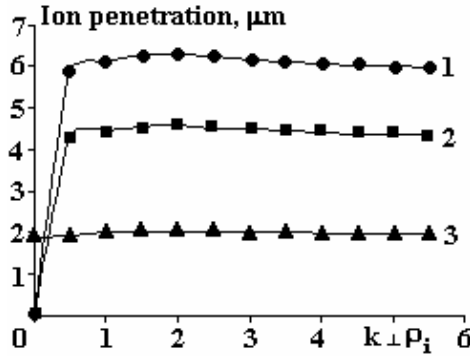


Fig. 4. The variation of ion penetration versus $k_{\perp}\rho_i$ with other fixed parameters: $A_i = 0.5$, $T_e/T_i=2$, $B_0=0.14$ T, $E_0=16$ V/m, $\theta = 88,5^\circ$, $A_T=1.5$, $\epsilon_n\rho_i = 0.2$, $k_{\perp}/k_{\parallel}=\tan(\theta)$, the density of metal= 3000 kg/m³. 1 – $x/a = 0,1$; 2 – $x/a = 0,4$; 3 – $x/a = 0,7$

If the potential difference U has a value corresponding to voltage applied usually within the electrical discharge machining (for example, $U = 70$ V), one can notice that the depth of electron's penetration is insignificantly small ($\delta = 1.381 \times 10^{-9}$ cm). But if the potential difference is $U = 5000 \div 200000$ V, then the depth of electron's penetration in the surface layer of the metallic workpiece is much more ($\delta = 7.05 \times 10^{-8} \div 1.128 \times 10^{-2}$ cm). After the penetration of the electrons through the layer of depth δ , the electron's energy is dissipated and as a consequence the temperature of workpiece material increases up to the vaporizing and melting temperatures, so that the micro-explosions are produced and the small quantities of the workpiece material are ejected and the small craters are generated [20].

The theoretical results obtained from the given mathematical model are found out within the range of experimental result [20].

CONCLUSION

This paper describes the mathematical model for the micromachining process. This shows the flexibility of using the magnetic field, electric field and its inhomogeneity for control of ion penetration into metallic surface. It has been shown that under the parameters considered, the maximum value of ion penetration is $41 \mu\text{m}$ (at value of the magnetic field 0.11 T, voltage 16 V and inhomogeneity 0.2). Moreover, the theoretical results show that the ion penetration increases with corresponding decrease of the magnetic field value and inhomogeneity in the DC electric field and by increasing of the DC electric field value.

ACKNOWLEDGEMENT

I thank the reviewer for useful suggestions which have been incorporated at appropriate places.

REFERENCES

1. Slătineanu L., Coteață M., Dodun O., Iosub A., Apetrei L. Impact Phenomenon in the Case of Some Non-traditional Machining Processes. *Int. J. Mater. Form.*, 2008, **1**(1), 1391–1394.
2. Hashish M. Material Properties in Abrasive-waterjet Machining. *Transactions of the ASME: Journal of Engineering for Industry*, 1995, **117**(4), 578–583.
3. Cheng K. Abrasive Micromachining and Microgrinding, in: *Micromachining of Engineering Materials*. (J.A. McGeough, Ed.), New York–Basel: Marcel Dekker Inc., 2002, pp. 85–90.
4. Marinescu N.I., Nanu D., Lăcătuș E., Popa L., Marinescu R.D., Savastru R. *Machining Processes with Beams and Jets*. (in Romanian), București: Institutul Național de Optoelectronică (INOE), 2000, 411 p.
5. Slătineanu L., Dodun O., Coteață M., Gonçalves-Coelho A.M., Beșliu, I., Pop N. Machining Methods Based on the Impact Effects. *International Journal of Modern Manufacturing Technologies*, 2009, **1**(1), 83–88.
6. Roy S., Mehregany M. Fabrication of Electrostatic Nickel Microrelays by Nickel Surface Micromachining. *IEEE Proceedings of the 8th Annual International Workshop on Micro Electro Mechanical Systems*, Amsterdam, The Netherlands, 29 January – 2 February, 1995, pp. 353–358.
7. Masuzawa T. State-of-the-art on Micromachining. *CIRP Annals – Manufacturing Technology*, 2000, **49**(2), 473–488.
8. Madou M.J. *Fundamentals of Microfabrication: The Science of Miniaturization*. 2nd edition, Boca Raton, FL: CRC Press, 2002, 723 p.
9. Brinksmeier E., Riemer O., Stern R. Machining of Precision Parts and Micro-structures. *Proceedings of the 10th International Conference on Precision Engineering (ICPE)*, Yokohama, Japan, 18–20 July, 2001, pp. 3–11.
10. Kaneko T., Odaka Y., Tada E., Hatakeyama R. Generation and Control of Field-aligned Flow Velocity Shear in a Fully Ionized Collisionless Plasma. *Review of Scientific Instruments*, 2002, **73**(12), 4218–4222.
11. Reynolds E.W., Kaneko T., Koepke M.E., Hatakeyama R. Laser-induced-fluorescence Characterization of Velocity Shear in a Magnetized Plasma Column Produced by a Segmented Q-machine Source. *Phys. Plasmas*, 2005, **12**(7), 072103 [6 pages].
12. Wong A.Y., Mamas D.L., Arnush D. Negative Ion Plasmas. *Phys. Fluids*, 1975, **18**(11), 1489–1493.
13. Sato N. Production of Negative Ion Plasmas in a Q Machine. *Plasma Sources Science and Technology*, 1994, **3**(3), 395–399.
14. Liu X., Xiao D., Wang Y., Zhang Z. Monte Carlo Simulation of Electron Swarms Parameters in c-C₄F₈/CF₄ Gas Mixtures. *Journal of Shanghai Jiaotong University (Science)*, 2008, **13**(4), 443–447.
15. Tyagi R.K., Srivastava K.K., Pandey R.S. Analysis of Electrostatic Ion-cyclotron Instability Driven by Parallel Flow Velocity Shear. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*, 2011, **47**(4), 370–377.
16. Tse H.C., Man H.C., Yue T.M. Effect of Magnetic Field on Plasma Control During CO₂ Laser Welding. *Optics and Lasers Technology*, 1999, **31**(5), 363–368.
17. Ichiki R., Kaneko T., Hayashi K., Tamura S., Hatakeyama H. Parallel-velocity-shear-modified Drift Wave in Negative Ion Plasmas. *Plasma Physics and Controlled Fusion*, 2009, **51**(3), 035011 [11 pages].
18. Kim S.-H., Merlino R.L. Electron Attachment to C₇F₁₄ and SF₆ in a Thermally Ionized Potassium Plasma. *Phys. Rev. E*, 2007, **76**(3), 035401(R) [4 pages].
19. Rosenberg M., Merlino R.L. Instability of Higher Harmonic Electrostatic Ion Cyclotron Waves in a Negative Ion Plasma. *Journal of Plasma Physics*, 2009, **75**(04), 495–508.
20. Slătineanu L., Coteață M., Dodun O., Anton D., Munteanu A., Ilii S.M. Impact Phenomena During Electrical Discharge Machining. *Proceedings of the 3rd International Conference on Manufacturing Engineering (ICMEN)*, Chalkidiki, Greece, 1–3 October, 2008, pp. 193–198.

Received 18.06.11

Accepted 01.11.11

Реферат

Удаление материала при разных процессах обработки может быть выполнено различными способами воздействия, в том числе способом, основанном на эффекте ударного явления. В работе обсуждается теоретическая модель процесса нетрадиционной обработки, основанная на ударном явлении. Материал удаляется с поверхности благодаря ударам ионов. Скорость ионов равна скорости, при которой имеет место электростатическая ион-циклотронная неустойчивость, обусловленная параллельным сдвигом скорости потока, порожденного массивными ионами. Основными путями для удаления материала, вследствие ударного эффекта, являются микротрещины, микроразрывы, плавление и испарение небольших количеств вещества из поверхностного слоя заготовки.

ИНДУЦИРОВАННОЕ ДАВЛЕНИЕМ ИЗМЕНЕНИЕ ХАРАКТЕРА ФАЗОВОГО ПЕРЕХОДА В ТИТАНАТЕ СВИНЦА: СТРУКТУРНЫЕ АСПЕКТЫ

С.Г. Джабаров^{*,**}, Д.П. Козленко^{*}, С.Е. Кичанов^{*}, А.И. Мамедов^{**},
Р.З. Мехтиева^{**}, Е.В. Лукин^{*}, Б.Н. Савенко^{*}, К. Лате^{***}

^{*}Объединенный институт ядерных исследований,
ул. Жолио-Кюри, 6, г. Дубна, 141980, Россия

^{**}Институт физики НАН Азербайджана,

пр. Г. Джавид, 33, г. Баку, AZ-1143, Азербайджан, sakin@jinr.ru

^{***}Helmholtz Centre Potsdam, Telegrafenberg, Potsdam, 14407, Germany

Кристаллическая структура титаната свинца PbTiO_3 исследована методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции при давлениях 0–4 ГПа и в диапазоне температур 300–950К. При температуре $T = 747\text{К}$ наблюдается структурный фазовый переход из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу. При приложении давления наблюдается значительное уменьшение температуры фазового перехода, а при давлениях $P \sim 2$ ГПа обнаружено изменение рода фазового перехода с первого на второй. В области низких давлений величина барического коэффициента $dT_c/dP = -20(3)$ К/ГПа, а при давлениях выше 2 ГПа увеличивается до $-113(5)$ К/ГПа.

УДК 537.9

ВВЕДЕНИЕ

Соединения со структурой типа перовскита проявляют целый ряд интересных физических явлений: сегнетоэлектричество, пьезоэлектрический эффект, пьезоэлектричество, структурные и магнитные фазовые переходы [1, 2], – изучение которых является одной из наиболее актуальных задач современной физики конденсированных сред. Кроме того, такие материалы находят широкое применение в современной электронике, что обуславливает необходимость тщательного изучения их кристаллической структуры и физических свойств.

Титанат свинца PbTiO_3 – один из наиболее известных и изученных сегнетоэлектриков со структурой типа перовскита [3, 4]. PbTiO_3 имеет высокую температуру фазового перехода сегнетоэлектрик–параэлектрик T_c [5, 6], а относительная простота кристаллической структуры делает его удобным модельным объектом для построения теоретических моделей сегнетоэлектрического состояния в ионных кристаллах [7–9]. Развитие сегнетоэлектрического эффекта в титанате свинца связано с искажениями кислородного октаэдра в тетрагональной кристаллической структуре с соответствующими изменениями в позициях атомов кислорода и титана [10]. При повышении температуры T_c до 763К наблюдается структурный фазовый переход сегнетоэлектрик–параэлектрик, связанный с переходом из тетрагональной в кубическую фазу с пространственной группой $\text{Pm}\bar{3}\text{m}$ [11–13]. Он является фазовым переходом первого рода [10].

Структурные изменения в титанате свинца при высоком давлении исследовались при фиксированной температуре методом рентгеновской дифракции [7, 8, 14]. Воздействие высокого давления приводит к существенному уменьшению температуры Кюри, а при $P \sim 11$ ГПа обнаружен переход второго рода сегнетоэлектрик – параэлектрик в PbTiO_3 при комнатной температуре [7, 8]. В работе [7] предполагается наличие критической точки на фазовой диаграмме титаната свинца, в которой происходит изменение типа фазового перехода с первого на второй род. Для изучения структурных механизмов изменения типа фазового перехода и нестабильности сегнетоэлектрической фазы при воздействии высоких давлений было проведено исследование кристаллической структуры соединения PbTiO_3 методом энергодисперсионной рентгеновской дифракции в диапазоне давлений 0–4 ГПа и температур 300–950К.

ЭКСПЕРИМЕНТ

Керамические образцы титаната свинца PbTiO_3 получены стандартным методом твердофазной реакции из оксидов PbO и Ti_2O_5 с дополнительной продувкой кислородом в платино-

вых тиглях. Синтез проводился в два этапа: при температуре 1073К в течение суток и при температуре 1273К в течение 12 часов с промежуточным дроблением и прессованием в таблетки.

Эксперименты по энергодисперсионной рентгеновской дифракции при высоких давлениях до 4,0 ГПа в температурном диапазоне 300–950К проводились с использованием гидравлического прессы высокого давления MAX80 [15], установленного на канале F2.1 источника DORIS-III (HASYLAB, DESY, г. Гамбург, Германия). Образец помещался в цилиндрический контейнер из нитрида бора, верхняя часть которого заполнялась образцом, а нижняя – NaCl для калибровки давления. Температура на образце создавалась с помощью графитового нагревателя и контролировалась через термопару. Энергодисперсионный дифракционный спектр регистрировался полупроводниковым германиевым детектором с разрешением 153 эВ на энергии 5,9 кэВ и с 500 эВ на 122 кэВ с общим усредненным разрешением $\Delta d/d \approx 1\%$. Фиксированный угол Брэгга детектора в эксперименте составлял $9,093^\circ$, а время экспозиции ~ 5 мин.

Дифракционные спектры обрабатывались с помощью программы FullProf [16], основанной на стандартном методе Ритвельда [17].

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Дифракционные спектры титаната свинца, полученные при высоком давлении и температурах, представлены на рис. 1. При нормальном давлении в диапазоне температур 300–747К дифракционные спектры соответствуют тетрагональной кристаллической структуре с симметрией $R4mm$ [6]. Значения параметров элементарной ячейки для этой фазы при нормальных условиях составили: $a = 3,903(6)$ Å и $c = 4,145(4)$ Å, что хорошо согласуется с результатами, полученными ранее [6, 12, 14]. При температуре $T_c = 747$ К наблюдались изменения в дифракционных спектрах (рис. 1), связанные со структурным переходом в кубическую фазу $PbTiO_3$. Рассчитанное значение параметра элементарной ячейки для кубической фазы $a = 3,971(3)$ Å (при $T = 747$ К).

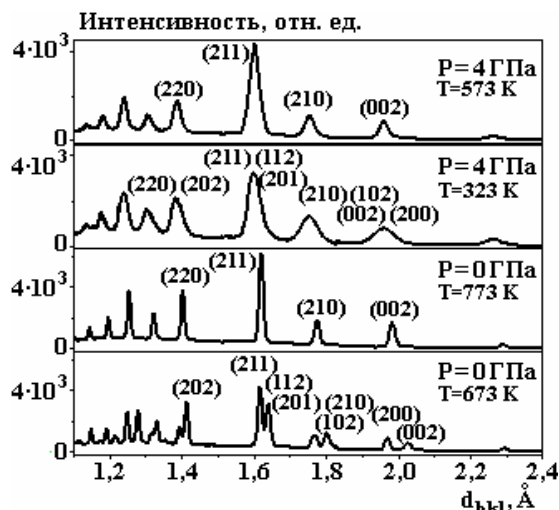


Рис. 1. Участки энергодисперсионных рентгеновских дифракционных спектров $PbTiO_3$, полученные при нормальном давлении и температурах 673 и 773К (внизу), а также при высоком давлении $P = 4,0$ ГПа и температурах 573 и 323К (вверху)

Зависимость параметров элементарной ячейки $PbTiO_3$ от температуры при нормальном и высоком давлении представлена на рис. 2. При их интерполяции для параэлектрической кубической фазы использовались линейные функции, а в сегнетоэлектрической тетрагональной фазе – полиномы второго порядка.

Зависимость относительного объема элементарной ячейки от давления для тетрагональной и кубической фазы $PbTiO_3$ при температурах 300 и 773К приведена на рис. 3. Экспериментальные данные были интерполированы уравнением состояния Берча-Мурнагана третьей степени [18]:

$$P = 3/2B_0 (x^{-7/3} - x^{-5/3}) [1 + 3/4 (B' - 4) (x^{-2/3} - 1)], \quad (1)$$

где $x = V/V_0$ – относительное изменение объема элементарной ячейки, V_0 – объем элементарной ячейки при $P = 0$, а B_0 и B' – соответственно модуль всестороннего сжатия ($B_0 = -V(dP/dV)_T$) и его производная по давлению ($B' = (dB_0/dP)_T$). Полученные значения: для тетрагональной фазы $PbTiO_3$ – $B_0=90(8)$ ГПа, а для кубической фазы – $B_0 = 138(9)$ ГПа.

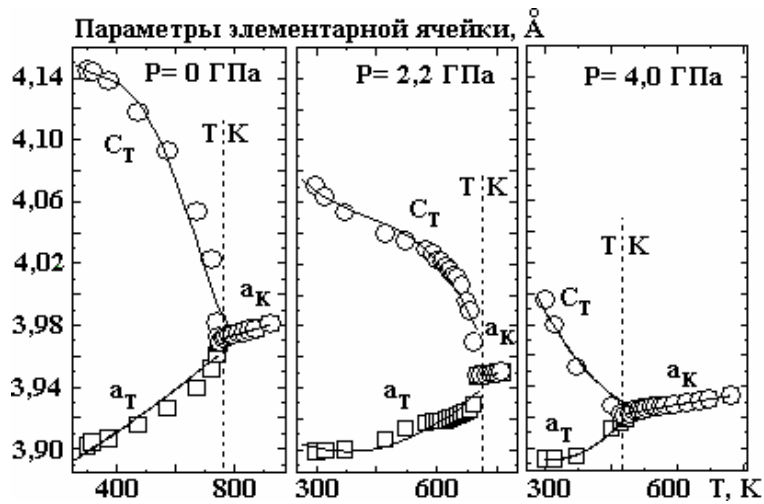


Рис. 2. Температурные зависимости параметров элементарной ячейки тетрагональной и кубической фазы титаната свинца при нормальном (2,2 ГПа) и высоком (4,0 ГПа) давлении. Сплошные линии – интерполяция экспериментальных данных линейными функциями и полиномами второго порядка

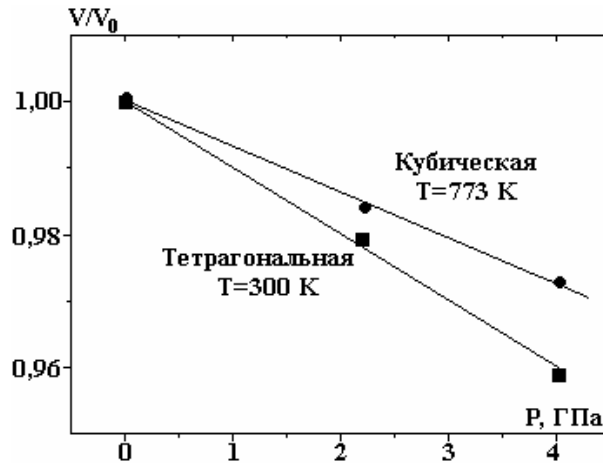


Рис. 3. Зависимость относительного объема элементарной ячейки от давления $PbTiO_3$ для тетрагональной (при комнатной температуре) и кубической (при $T = 773$ K) фазы. Сплошные линии – интерполяции экспериментальных данных уравнением Берча-Мурнагана

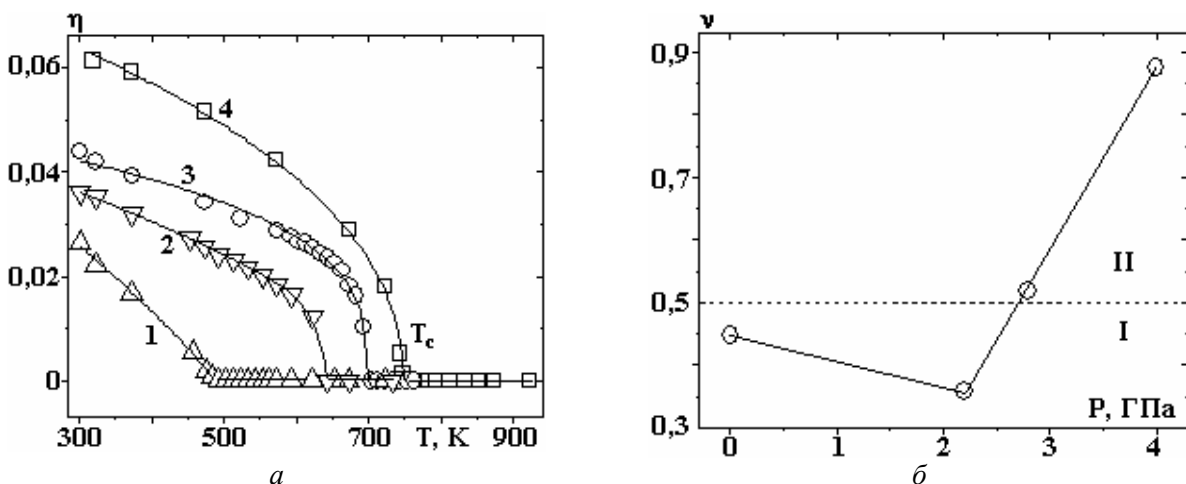


Рис. 4. Температурная зависимость величины спонтанного напряжения η при различных давлениях. $P, ГПа$: 1 – 4,0; 2 – 2,8; 3 – 2,2; 4 – 0. Экспериментальные данные интерполировались уравнением из работы [22] (а); барическая зависимость показателя степени ν (б)

В работе [19] установлено, что квадрат величины спонтанной поляризации P_s прямо пропорционален величине спонтанного напряжения $\eta = c/a - 1$ для тетрагональной фазы титаната свинца и, согласно теории Ландау для фазовых переходов [20, 21], является параметром порядка,

значение которого зависит от характера фазового перехода. Экспериментальные данные по температурной зависимости спонтанного напряжения для различных давлений анализировались с помощью функции вида $\eta(T)=A(T_C-T)^\nu$ [22], где T_C – температура Кюри, ν – вышеупомянутый параметр порядка, а A – подгоночный коэффициент (рис. 4,а). При высоком давлении наблюдается увеличение показателя степени ν функции (рис. 4,б), что и указывает на изменение характера перехода с 1-го на 2-й род [21]. Изменение характера фазового перехода приводит к изменению барического поведения точки Кюри T_C (рис. 5). Видно, что критическая точка на фазовой диаграмме, в которой наблюдается излом барического поведения T_C , соответствует значениям давления $P \sim 2,5$ ГПа и температуры $T \sim 720$ К. В области низких давлений величина барического коэффициента $dT_C/dP = -20(3)$ К/ГПа, а при давлениях выше 2 ГПа она увеличивается до $-113(5)$ К/ГПа.

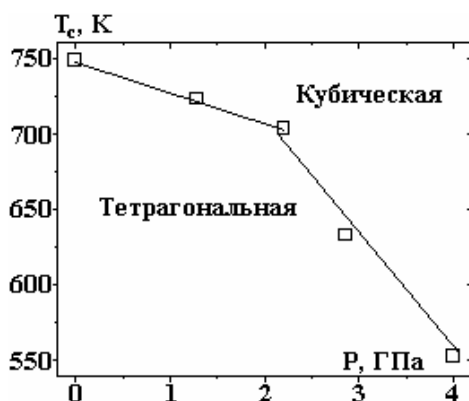


Рис. 5. Зависимость температуры фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик T_C в $PbTiO_3$ от давления. Сплошная линия – линейная интерполяция экспериментальных данных

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе установлено, что высокое давление приводит к заметному уменьшению температуры перехода из тетрагональной сегнетоэлектрической в кубическую параэлектрическую фазу, причем в области низких давлений барический коэффициент $dT_C/dP = -20(3)$ К/ГПа, а при давлениях $P > 2$ ГПа этот коэффициент увеличивается до $-113(5)$ К/ГПа. Это может быть связано с изменением рода фазового перехода сегнетоэлектрик-параэлектрик при высоком давлении с первого на второй, что подтверждается изменением характера поведения температурной зависимости спонтанного напряжения под высоким давлением.

Работа выполнена при поддержке гранта МД-696.2010.2, гранта РФФИ № 09-02-00311-а, госконтрактов № 02.740.11.0542 и № 16.518.11.7029 в рамках Федеральных целевых программ «Исследования и разработки по приоритетным направлениям развития научно-технологического комплекса России на 2007–2012 годы» и «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России на 2009–2013 годы».

ЛИТЕРАТУРА

1. Rabe K., Ahn Ch.H., Triscone J.-M. *Physics of ferroelectrics a modern perspective*. Springer, 2007. 390 p.
2. Topolov V.Yu., Bowen Ch.R. *Electromechanical properties in composites based on ferroelectrics*. Springer, 2009. 202 p.
3. Лайнс М., Гласс А. *Сегнетоэлектрики и родственные им материалы*. М.: Мир, 1981. 736 с.
4. Иона Ф., Ширане Д. *Сегнетоэлектрические кристаллы*. М.: Мир, 1965. 556 с.
5. Shirane D., Hoshino S., Suzuki K. X-Ray Study of the Phase Transition in Lead Titanate. *Physical Review*. 1950, **80**, 1105–1106.
6. Shirane G., Pepinsky R., Frazer B.C. X-ray and Neutron Diffraction Study of Ferroelectric $PbTiO_3$. *Acta Crystallographica*. 1956, **9**, 131–140.
7. Ramirez R., Lapena M.F., Gonzalo J.A. Pressure Dependence of Free-energy Expansion Coefficient in $PbTiO_3$ and $BaTiO_3$ and Tricritical-point Behavior. *Physical Review B*. 1990, **42**(4), 2604–2606.
8. Samara G.A. Pressure and Temperature Dependence of the Dielectric Properties and Phase Transitions of the Ferroelectric Perovskites: $PbTiO_3$ and $BaTiO_3$. *Ferroelectrics*. 1971, **2**, 277–289.
9. Jaouen N., Dhaussy A.C., Itie J.P., Rogalev A., Marinel S., Joly Y. High-pressure Dependent Ferroelectric Phase Transition in Lead Titanate. *Physical Review B*. 2007, **75**, 224115.

10. Sani A., Hanfland M., Levy D. The Equation of State of PbTiO_3 up to 37 GPa: a Synchrotron x-ray Powder Diffraction Study. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2002, **14**, 10601–10604.
11. Sani A., Hanfland M., Levy D. Pressure and Temperature Dependence of the Ferroelectric-paraelectric Phase Transition in PbTiO_3 . *Journal of Solid State Chemistry*. 2002, **167**, 446–452.
12. Гавриляченко В.Г., Комаров В.Д., Лейдерман А.В., Фесенко Е.Г. Размерный эффект в изометрических кристаллах PbTiO_3 . *Физика твердого тела*. 1998, **40**, 8, 1546–1547.
13. Glazer A.M., Mabud S.A. Powder Profile Refinement of Lead Zirconate Titanate at Several Temperatures. II. Pure PbTiO_3 . *Acta Crystallographica B*. 1978, **34**, 1065–1070.
14. Джабаров С.Г., Кичанов С.Е., Козленко Д.П., Мамедов А.И., Лукин Е.В., Савенко Б.Н., Лате К. Структурные изменения в PbTiO_3 при высоком давлении и температуре. *Сборник трудов «45-я школа ПИЯФ РАН по физике конденсированного состояния», Гатчина*. 2011, 35.
15. Zinn P., Lauterjung J., Wirth R., Hinze E. Kinetic and Microstructural Studies of the Crystallisation of Coesite from Quartz at High Pressure. *Zeitschrift für Kristallographie*. 1997, **212**, 691–698.
16. Rodriguez-Carvajal J. Recent Advances in Magnetic Structure Determination by Neutron Powder Diffraction. *Physica B*. 1993, **192**, 55–69.
17. Rietveld H.M. Line Profiles of Neutron Powder-diffraction Peaks for Structure Refinement. *Acta Crystallographica*. 1967, **22**, 151–152.
18. Birch F.J. Equation of State and Thermodynamic Parameters of NaCl to 300 kbar in the High-temperature Domain. *Journal of Geophysical Research*. 1986, **91**, 4949–4954.
19. Tingting Qi, Ilya Grinberg, Andrew M. Rappe. Correlations between Tetragonality, Polarization, and ionic Displacement in PbTiO_3 -derived Ferroelectric Perovskite Solid Solutions. *Physical Review B*. 2010, **82**, 134113.
20. Martin T. Dove. Theory of Displacive Phase Transitions in Minerals. *American Mineralogist*. 1997, **82**, 213–244.
21. Александров К.С., Анистратов А.Т., Безносиков Б.В., Федосеева Н.В. Фазовые переходы в кристаллах галоидных соединений ABX_3 , Наука, 1981, 262 с.
22. Singh S.P., Ranjan R., Senyshyn A., Trots D., Boysen H. Structural Phase Transition Study of the Morphotropic Phase Boundary Compositions of $\text{Na}_{0.5}\text{Bi}_{0.5}\text{TiO}_3\text{-PbTiO}_3$. *Journal of Physics: Condensed Matter*. 2009, **21**, 375902.

Поступила 12.09.11

После доработки 26.10.11

Summary

The crystal structure of lead titanate PbTiO_3 have been studied by means of energy-dispersive X-ray diffraction in pressure range 0–4 GPa and in the temperature range 300–950 K. At temperature $T = 747$ K the structure phase transition from ferroelectric tetragonal to paraelectric cubic phase was observed. A significant decrease in phase transition temperature was found when pressure was applied, and at pressure $P \sim 2$ GPa the change of phase transition type from the first order to the second one was observed. In the low pressure range the value of baric coefficient, dT_c/dP , amounts to $-20(3)$ K/GPa but at pressure higher than 2 GPa it increases to $dT_c/dP = -113(5)$ K/GPa.

НОВЫЕ СПОСОБЫ ПОВЫШЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОВ ХИМИКО-ТЕРМИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКОЙ ПРИ АНОДНОМ ЭЛЕКТРОЛИТНОМ НАГРЕВЕ

В.В. Паршутин, Е.А. Пасинковский, А.М. Парамонов, А. В. Коваль, Н.В. Чернышева

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, vlad.parshutin40@mail.ru*

Показано, что использование разработанного электролита позволяет почти вдвое уменьшить содержание углерода в поверхностном слое стали 45, а введение дополнительной операции после электролитного нагрева – окисление в водном растворе едкого натра концентрацией 50–100 г/л – уменьшить почти в 2 раза скорость коррозии. Установлено также, что обработка в другом новом электролите приводит к уменьшению скорости коррозии электролитических железных покрытий более чем в 2 раза.

УДК 620.193.5

Износостойкость и коррозионностойкость деталей прежде всего определяются свойствами поверхностных или близлежащих слоев. Поэтому не всегда есть необходимость в металлургическом изготовлении сплава, обладающего такими свойствами. Проще различными способами создать конверсионный поверхностный слой с заданными параметрами. В этом случае удобно использовать такой процесс, как химико-термическая обработка при анодном электролитном нагреве [1–5].

Известно [6], что наличие углерода в стали повышает скорость коррозии металла за счет наличия карбидной фазы. Обезуглероживание поверхности стали снимает её активные центры и повышает коррозионную стойкость металла. Одним из способов обезуглероживания является анодная химико-термическая обработка в электролите.

При катодной обработке электротехнической стали, содержащей 0,35 вес.% углерода, в водном 15% растворе Na_2CO_3 при напряжении 175В, плотности тока 3–5 А/см², температуре 700±20⁰С (или 885±15⁰С) и выдержке 180 с, в целом содержание углерода снижается почти вдвое на глубине до 0,2 мм [7]. Но на самой поверхности стали наблюдается пятикратное увеличение содержания углерода, что не способствует уменьшению скорости коррозии металла. Кроме того, возникающие при этом эрозия и прижоги дополнительно приводят к локальной коррозии, а местами появляются и развитые питтинги.

При обезуглероживании стали химико-термической анодной обработкой в водном растворе хлористого аммония (NH_4Cl) при напряжении 180 В, плотности тока 1 А/см², температуре образца 650⁰С удастся снизить содержание углерода в поверхностном слое на 28–62% [8]. Охлаждение детали проводили либо в электролите, либо на воздухе. Наряду с обезуглероживанием происходило насыщение поверхности металла азотом за счет высокотемпературного ее окисления в парах водного раствора электролита. Однако в этом случае обезуглероживание поверхности и её азотирование не всегда достаточные, а образуемая в результате закалки оксидная пленка имеет малую толщину и недостаточную сплошность.

Электролитические металлические покрытия используются как декоративные (с применением коррозионно-стойких компонентов) и для восстановления изношенных поверхностей деталей машин [9]. Электролитически осажденное железо обладает более высокой твердостью, чем сталь, полученная металлургическим путем. Железные относятся к категории специальных покрытий и применяются прежде всего для восстановления размеров изношенных деталей станков и сельскохозяйственных машин. Осадки железа используют и при пайке твердосплавных пластин. Однако защитно-декоративными свойствами покрытия не обладают, коррозионная стойкость их невысока, в атмосфере влажного воздуха электролитическое железо окисляется. Повысить коррозионную стойкость покрытий пытаются, осадив на них электролитически слой цинка или никеля. Однако такой способ усложняет технологический процесс, требуя введения дополнительной ванны и источника питания, а также намного увеличивая время подготовительно-заключительных работ. Кроме того, повышая коррозионную стойкость, этот способ часто приводит к снижению физико-механических свойств электролитических осадков.

Известны [10, 11] другие способы повышения коррозионной стойкости железных покрытий – легирование их медью, кобальтом, марганцем или никелем с использованием многокомпонентных электролитов. Однако эти способы не обеспечивают стойкость изделий в некоторых средах, часто приводят к снижению физико-механических показателей осадков.

Коррозионную стойкость покрытий повышают способом химико-термической обработки поверхности детали при анодном процессе электролитного нагрева в водных растворах, содержащих соединения азота, вес. %: 1) NH_4Cl -10 и NH_4OH -5; 2) NH_4Cl -11 и NH_4NO_3 -11 [1]. Охлаждение проводят либо в электролите после выключения тока, либо на воздухе. При этом происходит насыщение поверхностного слоя азотом с образованием нитридов и формирование на нем оксидной пленки за счет высокотемпературного окисления поверхности в парах водного раствора электролита. Однако нитридный слой получается неоднородным и недостаточной глубины, оксидная пленка имеет малую толщину и недостаточную сплошность, что снижает коррозионную стойкость поверхности металла.

Данная работа посвящена разработке способов увеличения физико-механических и коррозионных свойств гальванических покрытий и стальных поверхностей.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Химико-термической обработке в электролитах подвергались образцы из стали 45 (состав, вес. %: С – 0,42–0,5, Cr – 0,25, Ni – 0,25, Mn – 0,5–0,8, Si – 0,17–0,37, P – 0,035, остальное – железо) диаметром 15 мм и высотой 10 мм. Обезуглероживание стали и формирование плотной сплошной оксидной пленки проводили в известном [8] электролите, содержащем хлористый аммоний NH_4Cl – 50 г/л (электролит I), и в разработанном электролите, г/л: NH_4Cl – 50, гидроксилламин NH_2OH – 0,05–0,1, гидразинхлорид $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HCl}$ – 0,1–1,0, остальное – вода (электролит II). Деталь присоединялась к аноду источника тока, напряжение между электродами 220 В, плотность тока 2 А/см², время обработки до 5 минут. После окончания процесса электролитного нагрева в первом случае деталь охлаждали в электролите, а во втором – образец, находящийся под током, вынимали из ванны, выключали ток и сразу же опускали в закалочную среду (раствор едкого натра концентрацией 50–100 г/л) до выравнивания температуры с закалочной средой для проведения дополнительного окисления обработанной поверхности.

Гальванические покрытия осаждали из хлоридного электролита железнения, содержащего хлорид Fe(II) ($\text{FeCl}_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – 400 г/л и соляную кислоту (HCl) до pH = 1,0–1,2. Анодом служила пластина из малоуглеродистой стали. Для получения покрытий с высокой адгезией к основе образцы после зачистки, обезжиривания натронной известью и промывки водой подвергали анодной обработке в электролите железнения при плотности анодного тока $i_a = 50\text{--}60$ А/дм² и температуре 60 °С в течение 1 минуты с последующей промывкой в горячей воде при 60 °С. Осаждение вели при плотности катодного тока $i_k = 10$ А/дм². После завершения процесса осаждения образцы промывали в горячей воде.

Анодную химико-термическую обработку образцов с гальваническими покрытиями проводили в известном нашатырно-аммониево-нитратном электролите [2], содержащем, вес. %: NH_4Cl – 11, NH_4NO_3 – 11 (электролит III), и в разработанном электролите, содержащем, г/л: хлористый аммоний NH_4Cl – 75, азотнокислый аммоний NH_4NO_3 – 50, нитрит натрия NaNO_2 – 15, мочевины $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ – 15 (электролит IV). Если раньше [3] для окисления поверхности образца вводили дополнительную операцию – закалку в растворе нитрита натрия концентрацией 20–30 г/л, то в данном случае ввели его в сам электролит, а закалку проводили непосредственно в электролите. Напряжение на электродах составляло 200 В, плотность тока – 2,5 А/см², а время обработки – 5 минут.

Коррозионное поведение оценивали по скорости коррозии, а также по потенциодинамическим поляризационным кривым (4 мВ/с) и значениям токов анодного растворения, снятым на потенциостате ПИ-50-1,1 в 0,05 М растворе Na_2SO_4 . Стационарные потенциалы измеряли в стандартной ячейке относительно хлоридсеребряного электрода, а потом пересчитывали на нормальную водородную шкалу. Микротвердость модифицированного слоя определяли на приборе ПМТ-3 при нагрузке 0,2Н. Содержание углерода устанавливали с помощью химического и локального рентгеноспектрального анализов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТОВ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Испытания показали (табл. 1 и 2), что химико-термическая обработка стали в электролите II, содержащем NH_4Cl , NH_2OH и $\text{N}_2\text{H}_4\cdot\text{HCl}$, и дополнительная закалка в растворе едкого натра снижают токи анодного растворения по сравнению с известным электролитом I, содержащим 50 г/л NH_4Cl , при

потенциалах $\varphi = -0,1$ В (при концентрации едкого натра 75 г/л) в 2,1 и 3,3–8 раз, а при $\varphi = 0,1$ В – в 6,2 и 13,5–25,9 раза. При этом содержание углерода в поверхностном слое уменьшается почти вдвое, а микротвердость растёт с 5600 до 5900–5990 МПа. Последнее свидетельствует об увеличении нитридного слоя. Скорость коррозии уменьшается при 8 часах испытаний в 1,4–2,5 раза, при 24 часах – в 1,4–2 раза, при 72 часах – в 1,8–2,4 раза. Видно, что максимальное снижение скорости коррозии наблюдается при окислении в растворе едкого натра более высокой концентрации. Однако использование концентрации ниже 50 г/л не даёт ожидаемого результата, а при концентрации более 100 г/л коррозионная стойкость конверсионных покрытий практически не увеличивается, зато возрастает опасность для обслуживающего персонала.

Таблица 1. Влияние вида обработки на токи анодного растворения в 0,05 М Na_2SO_4

Способ обработки	I_a , А/м ² при $\varphi = -0,1$ В	I_a , А/м ² при $\varphi = 0,1$ В
Необработанный	168	308
В электролите I	65,2	290
В электролите II	31,4	46,7
С дополнительным окислением в растворе едкого натра 50 г/л	19,8	21,5
С дополнительным окислением в растворе едкого натра 75 г/л	9,7	14,9
С дополнительным окислением в растворе едкого натра 100 г/л	8,1	11,2

Таблица 2. Влияние вида обработки и времени испытаний в 0,05М растворе Na_2SO_4 на содержание углерода в поверхностном слое, микротвердость поверхности и скорость коррозии образцов

Электролит	Способ охлаждения	Микротвердость $H_{ц}$, МПа	Содержание С, вес. %	Скорость коррозии k , г/(м ² ·сут)		
				8 ч	24 ч	72 ч
I	в электролите	5600	0,28	25,4	8,3	5,8
II	в электролите	5900	0,16	18,1	5,8	3,2
	в едком натре 75 г/л	5990	–	10,3	4,1	2,4

Испытания показали (табл. 3), что электролитические покрытия имеют большую коррозионную стойкость по сравнению со сталью благодаря отсутствию в них электрохимически активного карбида железа. При этом токи анодного растворения уменьшаются с 34,07 до 20,2 А/см², потенциал коррозии облагораживается на 340 мВ, а скорость коррозии, например при 8 часах испытаний, уменьшается с 26,0 до 21,01 г/(м²·сут).

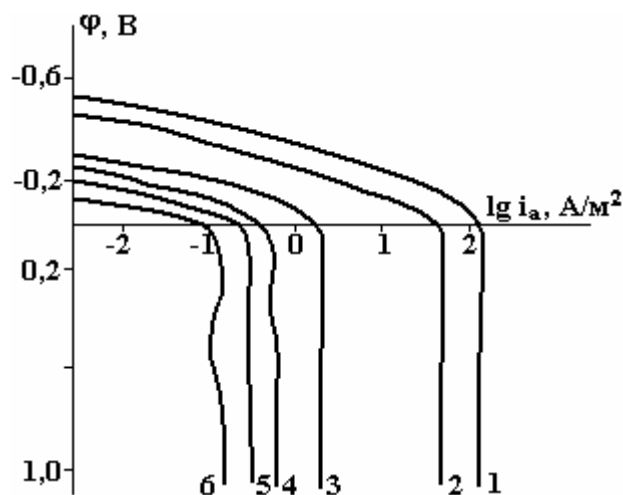
Таблица 3. Значение потенциала коррозии $\varphi_{кор}$, плотности тока анодного растворения i_a и скорости коррозии k при испытании (в 0,05М Na_2SO_4) образцов из стали 45 с различной обработкой: числитель – электролит 3, знаменатель – предложенный электролит IV

Сталь	$\varphi_{кор}$, В	i_a , мА/см ² при $\varphi = +0,3$ В	Скорость коррозии k , г/(м ² ·сут)		
			8 ч	24 ч	72 ч
Без покрытия и термообработки	-0,440	34,07	26,0	16,0	10,4
Без покрытия, азотированная	-0,073/-0,026	8,02/5,1	17,1/14,2	8,3/7,2	4,3/2,7
Железненная, не азотированная	+0,100/+0,150	20,2	21,01	12,4	8,2
Железненная и азотированная	+0,255/+0,310	6,15/2,7	13,6/9,2	5,3/3,1	6,3/4,2

Обработка в предложенном электролите IV приводит к некоторому облагораживанию потенциала коррозии стали с -0,073 до -0,026 В по сравнению с электролитом III, снижению токов анодного растворения с 8,02 до 5,1 А/см² и снижению скорости коррозии при 8 часах испытаний с 17,1 до 14,2 г/(м²·сут). При этом микротвердость поверхности возрастает с 4120 до 5500 МПа, что свидетель-

стует об образовании большого количества нитридов в поверхностном слое по сравнению с известным электролитом III.

Химико-термическая обработка железных электролитических покрытий в предложенном электролите IV по сравнению с электролитом III облагораживает потенциал с +0,255 до +0,310 мВ, снижает токи анодного растворения почти в 3 раза (с 6,15 до 2,7 мА/см²) и уменьшает скорость коррозии при 24 часах испытаний с 5,3 до 3,1 (г/м²·сут). Это происходит благодаря большему числу нитридов, образующихся в поверхностном слое образца, и более сплошной и плотной оксидной пленке, возникающей на образце при закалке.



Поляризационные кривые в растворе 0,05 М Na₂SO₄ стали 45 необработанной (1), железной необработанной (2), обработанной в электролите I (3) и электролите II (4), подвергнутой дополнительной обработке в растворе NaOH 100 г/л (5), железной и обработанной в электролите IV (6)

Изучение потенциодинамических поляризационных кривых (см. рисунок) показывает, что активнее всего растворяется необработанная сталь 45 (кривая 1). Сталь, покрытая электролитическим железом, растворяется существенно медленнее (кривая 2). Однако химико-термическая обработка стали уже в известном электролите I приводит к снижению токов почти на два порядка (кривая 3), а обработка в предложенном электролите II уменьшает токи не менее чем в 5 раз (кривая 4). Если после химико-термической обработки стали в электролите II её подвергнуть дополнительному окислению в растворе едкого натра концентрацией 100 г/л, то токи ещё уменьшатся (кривая 5). Минимальные токи достигаются на стали после железнения и химико-термической обработки в предложенном электролите IV (кривая 6).

Таким образом, разработаны новые способы повышения коррозионной стойкости сталей и гальванических покрытий химико-термической обработкой при анодном процессе электролитного нагрева, позволяющие существенно её увеличить у деталей машин, инструмента и технологической оснастки и повысить их рабочий ресурс.

ЛИТЕРАТУРА

1. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Шкурпело А.И. и др. Коррозионное и электрохимическое поведение стали 40X после различных вариантов азотирования. *Защита металлов*. 2003, **39**(1), 53–56.
2. Паршутин В.В., Ревенко В.Г., Пасинковский Е.А. и др. Влияние способа ввода азота на электрохимическое, коррозионное поведение и физико-механические свойства модифицированной поверхности сталей. *Электронная обработка материалов*. 2004, **40**(4), 14–33.
3. Паршутин В.В., Пасинковский Е.А. Повышение коррозионной стойкости сталей химико-термической обработкой в электролитах. *Электронная обработка материалов*. 2007, **43**(6), 26–28.
4. Parshutin V., Pasincovski E., Agafii V., Covali A. Methods of Corrosion Resistance Increasing of Iron-based Electroplates. *Corrosion and Anticorrosive Protection*. 2009, (1), 51–59.
5. Паршутин В.В., Пасинковский Е.А., Парамонов А.М. и др. Влияние химико-термической обработки на физико-механические свойства модифицированных поверхностей сталей. *Труды ГОСНИТИ*. 2010, **105**, 180–185.
6. Parshutin V.V. Corrosive and Electrochemical Behavior of Pseudoalloys on the Basis of Tungsten and their Components. *Surface Engineering and Applied Electrochemistry*. 2008, **44**(6), 446–461.

7. Франценок И.В., Анагорский Л.А. и др. Авторское свидетельство СССР, № 502963. *Способ обработки электротехнической стали.*
8. Земский С.В., Белкин П.Н., Пасинковский Е.А. и др. Авторское свидетельство СССР, № 969761. *Способ обезуглероживания стали и электролит для его осуществления.*
9. Петров Ю.Н., Гурьянов Г.В., Бабанова Ж.И. и др. *Электролитическое осаждение железа.* Кишинев: Штиинца, 1990.
10. Сидельникова С.П. Электроосаждение сплава железо-марганец из кремнефтористого электролита. *Электронная обработка материалов.* 1999, (3), 10–16.
11. Ревенко В.Г., Паршутин В.В., Козлова Т.В. и др. Получение электролитических сплавов железо-медь. *Электронная обработка материалов.* 1992, (4), 18–22.

Поступила 27.06.11

Summary

It is shown that the use of electrolyte composition developed in this work allows to reduce almost twice the carbon content in the surface layer of steel 45, and introduction of additional operation after electrolytic heating – the oxidation in aqueous solution of caustic soda of concentration 50–100 g/l – to reduce corrosion rate almost by a factor of two. It is also established that processing in another electrolyte formulated in the course of research leads to the reduction of corrosion rate of electrolytic iron coverings by more than 2 times.

ОТЖИГ РАДИАЦИОННЫХ ДЕФЕКТОВ В КРЕМНИИ

Г.П. Гайдар

*Институт ядерных исследований НАН Украины,
пр. Науки, 47, г. Киев, 03680, Украина, gaydar@kinr.kiev.ua*

Теоретически описан отжиг основных радиационных дефектов в кремнии (А-центров, Е-центров, дивакансий и т. д.) на основе экспериментальных данных, полученных многими авторами; определены параметры, характеризующие этот процесс (энергии активации и частотные факторы), а также предложены различные механизмы и реакции, согласно которым происходят процессы отжига дефектов.

УДК 621.315.592

ВВЕДЕНИЕ

Для восстановления электрофизических свойств полупроводниковых материалов и приборов на их основе после облучения ядерными частицами обычно используется отжиг радиационных дефектов (РД). Как правило, под отжигом понимают термическую необратимую диссоциацию дефекта. В более широком смысле отжиг охватывает следующие процессы: термическая диссоциация дефекта; движение дефекта как единого целого на сток; отрыв одной из составляющих дефекта и необратимый уход на сток; присоединение одного из компонентов пары Френкеля к существующему дефекту.

Конечная цель исследования отжига дефекта – установить энергию активации процесса отжига и частоту скачков дефекта на сток, а также выяснить возможные реакции взаимодействия подвижных и неподвижных при данной температуре дефектов. Иногда удается определить и величину барьера для аннигиляции дефектов, если известен предэкспоненциальный множитель ν_0 в выражении

$$\nu = \nu_0 \exp\left(-\frac{u_0}{kT}\right),$$
 где u_0 – потенциальный барьер, который преодолевает диффундирующая частица;

ν – средняя частота скачков частицы.

В кремнии наиболее полно исследован отжиг простых РД, которые образуются при взаимодействии вакансий и межузельных атомов кремния с атомами фоновых и легирующих примесей, присутствующих в кристаллах.

Комплекс вакансия-кислород (А-центр, VO) является одним из основных радиационных дефектов в Si и вносит в запрещенную зону акцепторный уровень $E_c - 0,17$ эВ [1, 2]. При захвате вакансии атом кислорода смещается и располагается почти в вакантном узле, не занимая при этом полностью замещающее положение. Он смещен из центра тетраэдрального замещающего положения в $\langle 100 \rangle$ направлении и связывается с двумя атомами кремния, образуя Si-O_i-Si. А-центр обычно отжигается при 600 К с энергией активации 1,3 эВ [3]. Предполагается, что при отжиге происходит миграция его по кристаллу как целого с захватом другими дефектами и образованием более сложных многовакансионных кислородных центров типа V₂O₂ (Si-P2), V₃O (Si-P4). Однако электрическая активность этих дефектов только сейчас начинает усиленно исследоваться в связи с необходимостью повысить радиационную стойкость детекторов ядерного излучения. Предполагается, что энергетические уровни кислородных вакансионных комплексов расположены вблизи середины запрещенной зоны.

Авторы [4] доказали, что интенсивность 835 см⁻¹ полосы инфракрасного поглощения уменьшается при отжиге А-центров с энергией активации 1,3 эВ в области температур (300–400)°С. Инфракрасные полосы 830 и 877 см⁻¹ отвечают поглощению VO_i-центрами, которые пребывают в нейтральном и отрицательно заряженном состояниях соответственно. Было исследовано влияние отжига на интенсивность этих полос, а также образование полосы 889 см⁻¹ при отжиге полосы 830 см⁻¹. Эти полосы наблюдались в кремнии, выращенном методом Чохральского (Cz), после облучения электронами с энергией 2 МэВ и дозой 1·10⁸ е⁻/см². Изотермический отжиг исследован в области температур 300–350 °С. Интенсивность полосы 889 см⁻¹ увеличивалась с энергией активации $E_a = 1,86$ эВ и частотным фактором $\nu = 6 \cdot 10^{11}$ с⁻¹.

Обычно энергия 1,86 эВ рассматривается как энергия активации миграции А-центра на сток

(атомы O_i). Возможно, такой процесс миграции является частичной диссоциацией А-центра и состоит из трех последовательных процессов – диссоциации А-центра на V и O_i (при этом O_i возвращается в межузельное положение), миграции вакансии и скачка O_i в новое положение, которое займет вакансия. Такое представление позволяет определить величину барьера захвата А-центра на сток, равную 0,36 эВ [5].

Согласно [6] уменьшение интенсивности полосы 830 см^{-1} с энергией активации 2,27 эВ и частотным фактором $\nu = 1,6 \cdot 10^{15}\text{ с}^{-1}$ также связывают с движением А-центра с захватом O_i . Однако уменьшение интенсивности полосы в интервале температур (600–670) К является ничем иным, как полной диссоциацией А-центра, то есть $VO_i \rightarrow V + O_i$.

В работе [7] показано, что повышение дозы γ -квантов увеличивает температуру отжига А-центра с 250 до 375°C (температура, при которой концентрация дефектов уменьшается на 50%, определяется как *температура отжига*).

Дивакансии (V_2) отжигаются путем диффузии в кристалле как целого с энергией активации $\sim 1,3$ эВ и частотным фактором $\sim 10^{13}\text{ с}^{-1}$ [8]. При исследовании отжига дивакансий в кремнии, содержащем разупорядоченные области, авторы [9] наблюдали три стадии отжига дивакансии в температурном интервале $100\text{--}200^\circ\text{C}$ с $E_a = 1,0$ эВ; в $(200\text{--}300)^\circ\text{C}$ с $E_a = 1,3$ эВ и $(300\text{--}500)^\circ\text{C}$ с $E_a = 1,5$ эВ. Это связывают с различным положением дивакансий: в ядре кластера, в области пространственного заряда (ОПЗ) кластера и в проводящей матрице кремния. Авторы [10] считают, что, поскольку при 150°C дивакансии неподвижны, их отжиг может быть описан рекомбинацией с подвижными межузельными атомами.

Ранее Воткинс и Корбетт показали, что дивакансии могут диффундировать на большие расстояния без диссоциации, так как энергия связи двух вакансий $\geq 1,6$ эВ [8]. Разница энергий образования $1,75$ эВ V_2^0 и $2V_1^0$ находится в хорошем согласии с приведенным значением диссоциации дивакансии [11]. Высокая энергия связи двух вакансий в дивакансии позволила авторам [12], используя отжиг при 200°C , трансформировать уровень дивакансий $E_V + 0,19$ эВ в донорный уровень $E_V + 0,24$ эВ вследствие модификации дивакансии межузельным кислородом с образованием V_2O -комплекса в p -Si. Подобный отжиг при $(220\text{--}300)^\circ\text{C}$ был проведен в окисленном n -Si, выращенном методом бестигельной зонной плавки (FZ), ($n_0 = (3\text{--}5) \cdot 10^{12}\text{ см}^{-3}$, $N_0 = (10^{16}\text{--}10^{17})\text{ см}^{-3}$) [13]. После облучения 7 МэВ протонами и отжига 1 час при 300°C , когда положение пиков стабилизировалось, положение дивакансии в запрещенной зоне n -Si изменилось с $E_c - 0,43$ эВ до $E_c - 0,47$ эВ. Последнее было отнесено к V_2O -комплексу. В работе [13] определено, что V_2O отжигается в области температур $(325\text{--}350)^\circ\text{C}$, что близко к температурному интервалу отжига V_2O в n - и p -Si $(300\text{--}350)^\circ\text{C}$ [14].

Воткинс и Корбетт [8] наблюдали смещение температуры отжига дивакансии в область более низких температур при увеличении концентрации кислорода. Температура отжига дивакансий $(220\text{--}270)^\circ\text{C}$ несколько ниже температуры отжига А-центров. Она зависит от соотношения концентраций примеси С и О в кремнии, а также от условий облучения и отжига. Присутствие натрия в $\text{Cz-Si} \langle \text{Na} \rangle$ смещает стадию отжига А-центра в область $(150\text{--}225)^\circ\text{C}$ [15]. Германий в кремнии не влияет на образование и отжиг А-центра [16]. Присутствие Ge в кремнии увеличивает концентрацию межузельных дефектов. Нагрев образцов $\text{Si} \langle \text{Ge} \rangle$ до 200°C вызывает их отжиг. Отжиг при этой температуре в стандартном кремнии, облученном быстрыми нейтронами, демонстрирует хорошо известное из литературы возрастание концентрации дивакансий. Оно обусловлено отжигом дефектов (V_3 и V_4) кластера. Отжиг $\text{Si} \langle \text{Ge} \rangle$ после нейтронного облучения, напротив, приводит к резкому уменьшению концентрации дивакансий и обусловлен возрастанием вероятности реакции V_2 и I, что и приводит к уменьшению концентрации V_2 .

Комплекс донор-вакансия (Е-центр) отжигается в области температур $(80\text{--}250)^\circ\text{C}$ в зависимости от зарядового состояния, вида легирующей примеси (P, As, Sb) и тетраэдрического ковалентного радиуса примесного атома. Энергия активации отжига нейтральных Е-центров $E_a = (0,94\text{--}1,46)$ эВ линейно зависит от ковалентного радиуса (r): $E_a = (15r - 0,7)$ эВ [17]. Изменение нейтрального зарядового состояния на однократно отрицательное состояние приводит к увеличению энергии активации отжига на $\sim 0,3$ эВ [18]. В n -Si, легированном фосфором, в зависимости от зарядового состояния дефекта, значение энергии отжига равно 0,94 эВ, если Е-центр находится в нейтральном зарядовом состоянии, и 1,25 эВ – если в отрицательном. Механизм отжига Е-центров в кремнии точно не установлен, но возможна как их миграция, так и диссоциация [19].

Комплекс бор-вакансия (В-V), по данным ЭПР нестабилен при комнатной температуре [20]. Из электрических измерений следует, что уровень $E_V + 0,45$ эВ отжигается при температуре $(360\text{--}500)$ К, однако энергия активации его отжига мала: $E_a = (0,42 \pm 0,05)$ эВ [21]. Учитывая значение

предэкспоненциального частотного множителя $\nu_0 = (10^3-10^4) \text{ с}^{-1}$ [17], можно считать наиболее вероятной при отжиге длиннопробежную миграцию этих РД до захвата на стоки.

В отличие от примесей V группы таблицы Менделеева примеси III и IV групп могут взаимодействовать не только с первичными вакансиями, но и с межузельными атомами Si, генерируемыми облучением. Взаимодействие межузельных атомов Si с такими примесями сводится к образованию связанной пространственной конфигурации и дальнейшему вытеснению примесей, имеющих размеры меньше тетраэдрического радиуса кремния, из узлов в межузельное положение. В зависимости от вида примеси их внедренные атомы отжигаются в интервале температур (250–450) К. Отжиг внедренных примесных атомов сопровождается образованием термически более устойчивых комплексов типа C_iC_s , C_iO_i , C_iP_s и др. Параметры отжига этих и других РД, согласно [1, 2, 8, 14, 17, 18, 20, 22–37], представлены в табл. 1.

Таблица 1. Параметры отжига радиационных дефектов в кремнии

Радиационные дефекты	Энергия активации, эВ	Температурный интервал отжига, К	Частота прыжков, с^{-1}	Энергетическое положение, эВ	Литература
V^0	$0,33 \pm 0,03$	150–180	10^{11}		[22]
V^-	$0,18 \pm 0,02$	60–80	10^8		[23]
$V^- \rightarrow V^-$	0,27	90–120	$1,2 \cdot 10^9$	$E_c - 0,09$	[24]
$H(0,13)^+$	$0,32 \pm 0,02$	150–220	$1,6 \cdot 10^6$	$E_v + 0,13$	[25]
$H(0,13)^0$	$0,45 \pm 0,04$	200–250		$E_v + 0,13$	[25]
Γ	0,4	140–180			[26]
Γ^0	1,5	540–600		$E_c - 0,4$	[27]
Γ^+	0,85	370–420			[27]
I_2^+ (Si-P6)	$0,6 \pm 0,2$	400–420	$\approx 10^8$		[28]
I_2^+ (Si-B3)		700–750			[29]
$V_2^{+(-)}$	1,3	473–573	10^{13}	$u_6 = 0,056 \text{ эВ}^*$	[8]
C_i	0,71	300;(300–350)	$4 \cdot 10^8$	$E_c - 0,12;$ $(E_v + 0,28)$	[30]; [24]; [31]
B_i	0,60	250–300			[32]
VO_i	1,3	600;(523–623)	10^8	$E_c - 0,17$	[1]; [2]
VB		250–280			[20]
VGe		200–240			
V_2O		573–623			[14]
V_2I	$0,7 \pm 0,1$	225–250	10^{12}		[33]
V_2		440–500		$E_c - 0,39$	
V_2O_2		623–683			[14]
C_iC_s	$1,08 \pm 0,03$	453–513			[34]; [35]
$C_iP_s^{-0/+}$	$1,1 \pm 0,1;$ $u_6 = 0,3 \text{ эВ}^{**}$	310–350	$9,1 \cdot 10^{12}$	$E_v + 0,48;$ $E_c - 0,38$	[36]
C_iO_i		623–723		$E_v + 0,48 \pm 0,01$	[37]
PV^-	0,94	130–170		$E_c - 0,47$	[17]
P^+V^{2-}	1,25				[18]

Примечания: * – барьер переориентации C_{2n} симметрии в D_{3d} для $V_2^{+(-)}$; ** – барьер, который равен энергии связи C_i и P_s .

Проведенный анализ большого количества научных работ показал, что до настоящего времени отжиг РД в кремнии рассматривается лишь частично. При этом определяется температура отжига РД и почти не описывается сам процесс отжига, а если и описывается, то, учитывая, по большей части, лишь два механизма – миграцию на сток или диссоциацию дефекта. Кроме того, в большинстве работ, в которых изучается отжиг РД, представлены исключительно экспериментальные результаты. Только в работе [38] предлагается теория отжига сложных дефектов, условно разделяя дефекты на две категории – мелкие и крупные. В связи с этим основными задачами данной работы являются следующие: 1) выполнить теоретическое описание процесса отжига простых РД в кремнии, основываясь на экспериментальных данных, полученных разными авторами; 2) определить соответствующие параметры отжига (энергию активации и частотный фактор); 3) предложить по возможности реакции, которые бы объясняли механизмы процесса отжига; 4) а также, проанализировав большой массив данных по отжигу РД, известных на сегодняшний день из литературных источников, обобщить полученную информацию.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Когда концентрация дефектов в твердом теле превышает равновесный уровень, то при определенных условиях эти дефекты будут взаимодействовать не только друг с другом, но и с фоновыми примесями и таким образом уменьшать свободную энергию кристалла. Изменение свойства твердого тела, обусловленное присутствием радиационных дефектов, зависит от времени, в течение которого происходят реакции взаимодействия между дефектами [39]. Например, для взаимодействия вакансии кремния и межузельного кислорода с образованием устойчивых А-центров при 300 К в *p*-Si требуется время порядка 10^{-2} с. В *n*-Si этот процесс протекает намного быстрее вследствие меньшей энергии активации отрицательно заряженной вакансии и заканчивается примерно через 10^{-7} с.

Отжиг дефектов проще всего описать с помощью уравнений, подобных тем, которые применяются в кинетике химических реакций. Накопление или исчезновение P концентрации дефектов вследствие процесса отжига первого порядка можно определить через константы скорости K :

$$\frac{dP^i}{dt} + K_i(P^i - P_m^i) = 0, \quad \frac{dP^j}{dt} = -K_j P^j. \quad (1)$$

Обычно константа скорости равняется $K_{i,j} = A^{i,j} \exp(-E_a^{i,j} / kT)$, где $A^{i,j}$ – частотные факторы; $E_a^{i,j}$ – энергия активации процесса; k – постоянная Больцмана; T – абсолютная температура; i, j – количество каналов накопления и отжига дефектов соответственно. Вакансионного типа дефекты отжигаются при аннигиляции с подвижными дефектами межузельного типа, энергия миграции которых зависит от их зарядового состояния [23]. Следует заметить, что использование кинетики первого порядка является правомерным в случае, когда концентрация стоков хотя бы на порядок больше, чем концентрация радиационных дефектов [1]. Проинтегрировав уравнение (1) и просуммировав разные каналы отжига или накопления дефектов, получим

$$P(T) = \sum_{j=1}^k P_0^j \exp\left[-A^j t \exp\left(-E_a^j / kT\right)\right] + \sum_{i=1}^m P_m^i \left[1 - \exp\left(-A^i t \exp\left(-E_a^i / kT\right)\right)\right] - \sum_{l=1}^n P_{00}^l. \quad (2)$$

Последний член P_{00}^l связан с тем, что процесс отжига идет не до конца. Тут j означает разные каналы отжига дефектов (например, за счет аннигиляции с межузельным атомом, димежузлием; захвата на стоки; диссоциации дефекта; изменение энергии и частотного фактора отжига дефекта при условии его переориентации); P_0^j – доля отжига концентрации дефектов в j -способе; P_m^i – доля накопления концентрации дефектов в i -способе, например за счет диссоциации более низкотемпературного отжига другого дефекта; t – время отжига. Образование более стабильного дефекта возможно, например, за счет отжига другого дефекта. Межузельные атомы кремния, подвижные при комнатной температуре, способны отжигать не только А-центры, но и дивакансии.

Согласно (2) был описан ряд процессов отжига простых радиационных дефектов (Е-центров, А-центров, дивакансий, а также центров, в состав которых входит углерод), основываясь на экспериментальных данных разных авторов [6, 14, 15, 19, 40–48], затем полученные результаты (рассчитан-

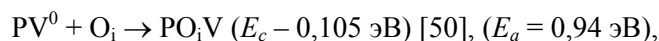
ные энергии активации и частотные факторы, а также предложенные реакции отжига) сведены в табл. 2.

Таблица 2. Отжиг радиационных дефектов в кремнии. Расчет энергии активации и частотного фактора проведен в рамках теории реакций на основе известных экспериментальных данных

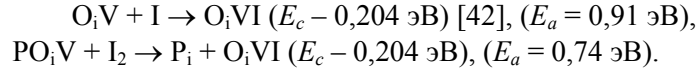
Дефекты (уровни)	T, К (отжиг)	Энергия активации E_a , эВ	Частотный фактор ν , c^{-1}	Реакции отжига	Примечания	Литература
PV ($E_c-0,47$)	350–390	0,94	$1,5 \cdot 10^8 - 1,8 \cdot 10^9$	$PV^0 + \Gamma \rightarrow P_s$	PV^0	[40], [19], [15]
	390–430	1,25	$1,3 \cdot 10^9$	$PV^- + \Gamma \rightarrow P_s$	PV^-	[19]
	290–350	0,8 ($D_0 = 0,04$)	$1 \cdot 10^9$ ($r = 4 \cdot 10^{-6}$)	$P^+ + V^- \rightarrow PV$	V^-	[19]
	333	0,91	$1,34 \cdot 10^{10}$	$P^+V^- + \Gamma \rightarrow P^+$	Γ	[40]
VO _i (12 мкм)	300–350	0,74	$(0,7-1,5) \cdot 10^7$	$VO_i + I_2 \rightarrow O_i + I$ ($N_{VO_i} = 3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	I_2^0	[15], [41]
	400–450	0,91	$(1-3) \cdot 10^7$	$VO_i + I \rightarrow O_i$	Γ	[41]
	450–510	1,3	$(0,5-1) \cdot 10^{10}$	$\overset{\leftarrow}{VO_i} + I \rightarrow O_i$	+0,4 эВ	[41]
	510–570	1,1	$(2-7) \cdot 10^8$	$\overset{\leftarrow}{VO_i} + I_2 \rightarrow O_i + I$	+0,4 эВ	[41]
	570–630	1,86 ($D_0 = 416$)	$5 \cdot 10^{11} - 5 \cdot 10^{14}$ ($r = 1,5 \cdot 10^{-7}$)	$VO_i + O_i \rightarrow VO_{2i}$ ($N_{O_i} = 7 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$)	O _i сток	[15], [41]
VO _i ($E_c-0,17$)	600–670	2,27	$(0,3-3) \cdot 10^{15}$	$VO_i \rightarrow V + O_i$	Диссоциация	[15], [6]
	500–550	1,7	$1 \cdot 10^{12}$	$VO_i + O_{2i} \rightarrow VO_{3i}$	O _{2i} - диффузия	[41]
	300–360	0,8 ($D_0 = 1,5 \cdot 10^{-3}$)	$7 \cdot 10^8$ ($r = 1,5 \cdot 10^{-7}$)	$O_i + V \rightarrow VO_i$	V^-	[15]
VO _i I ($E_c-0,204$)	320–400	0,74	$7 \cdot 10^6$	$VO_iI + I_2 \rightarrow I + O_iI$	I_2^0	[42]
	420–500	0,91	$1 \cdot 10^7$	$VO_iI + I \rightarrow O_iI$	Γ	[42]
	500–540	1,86 ($D_0 = 312$)	$6 \cdot 10^{14}$ ($r = 2 \cdot 10^{-7}$)	$VO_iI + O_i \rightarrow O_{2i}$	O _i сток	[42]
	540–610	2,27	$4 \cdot 10^{15}$	$VO_iI \rightarrow O_i$	Диссоциация	[42]
	360–430	1,3	$1 \cdot 10^{13}$	$\overset{\leftarrow}{VO_i} + I \rightarrow VO_iI$	+0,4 эВ	[43]
V ₂ ($E_c-0,261$) ($E_c-0,43$)	280–360	0,4	$(2-3,5) \cdot 10^2$	$V_2^0 + \Gamma^- \rightarrow Si + V^-$	Γ^- ($E_c-0,37$)	[42], [44]
	360–470	0,74	$(1-3) \cdot 10^5$	$V_2^0 + I_2^0 \rightarrow 2Si$	I_2^0 ($E_c-0,315$)	[42], [44]
V ₂ ⁻⁰	470–520	1,1	$9 \cdot 10^7$		V ₂ ⁰ миграция в кластер	[42]
V ₂ ^{=/-}	470–520	1,3	$4,5 \cdot 10^9$		V ₂ ⁻ миграция в кластер	[42]
V ₂ ($E_c-0,42$)	600–630	2,5	$2,5 \cdot 10^{17}$	$V_2O \rightarrow V_2 + O_i$		[44]
V ₂ C	433	0,4	$1 \cdot 10^3$	$V_2C^0 + \Gamma^- \rightarrow C_s$		[45]
	433	0,74	$1,5 \cdot 10^6$	$V_2C^0 + I_2^0 \rightarrow C_i$		[45]
	350–370	1,1	$2 \cdot 10^{12}$	$V_2C \rightarrow V_2 + C_i$	V ₂ C ⁰	[15]
	450–520	1,3	$2 \cdot 10^{12}$	- // -	Миграция	[15]
	450–520	1,5	$2 \cdot 10^{12}$	- // -	V ₂ C ⁻	[15], [45]
V ₂ CO ($E_v+0,28$)	280–340	0,6	$5,5 \cdot 10^6$	$V_2CO + I_2^0 \rightarrow VO_i + C_i$	$E_v+0,35$ (VO _i)	[46]
	340–370	1,1	$3,7 \cdot 10^{12}$	$V_2^+CO \rightarrow V_2O + C_i$	На стоках	[46]
рост V ₂ C ⁺	370–450	0,91	$1 \cdot 10^8$	$I + C_s \rightarrow C_iC_i + V_2 \rightarrow V_2C$		[15]

$(E_V+0,20)$	280–310	0,6	$2 \cdot 10^7$	$V_2C + I_2^+ \rightarrow C_i$		[46]
	340–380	1,1	$3 \cdot 10^{12}$	$V_2C \rightarrow V_2 + C_i$	На стоках	[46]
C_iC_s 7819,7 cm^{-1} $(E_c-0,15)$ 7819,7 cm^{-1} 865,7 cm^{-1} 7819,7 cm^{-1}	320–370	0,87	$2 \cdot 10^9$	$C_i + C_s \rightarrow C_iC_s$	Si (Sn)	[47]
	370–420	0,77	$(3-8) \cdot 10^7$	$C_i + C_s \rightarrow C_iC_s$	Si, Si (Na)	[15], [46]
	450–500	1,7	$1,5 \cdot 10^{14}$	$C_iC_s + V_2 \rightarrow C_sC_s + V$	Диссоциация	[47]
	330–370	0,87 $(D_0 = 2,1 \cdot 10^{-3})$	$1,5 \cdot 10^9$ $(r = 2,1 \cdot 10^{-3})$	$C_i + O_i \rightarrow C_iO_i$	Диффузия	[47]
	320–370	0,87 $(D_0 = 2,47 \cdot 10^{-3})$	$2 \cdot 10^9$ $(r = 2,3 \cdot 10^{-7})$	$C_i + C_s \rightarrow C_iC_s$	Диффузия	[47]
$C_iC_s^+$ $(E_V+0,09)$	290–380	0,77	$4,8 \cdot 10^7$	$C_i + C_s \rightarrow C_iC_s^+$ $(E_V+0,09)$		[46]
C_iO_i 865,7 cm^{-1}	475–515	2,53	$D_0 = 0,13;$ $r = 1,3 \cdot 10^6$ $U_b = 1,27eB$	$C_sO_i \rightarrow C_iO_iV$	Изменение конфигурации	[47]
I_{Si} $(E_c-0,36)$	333	0,91	$4 \cdot 10^{11}$	Γ в межузлии	Стоки	[40]
	333	1,0	$9 \cdot 10^{11}$	Γ гантель	Стоки	[40]
I_{Si} $(E_c-0,37)$		0,4	$6,5 \cdot 10^2$	Γ^-	Стоки	[42]
I_2^+ (ЕПР) Si-B3	480–550	1,5	$2,5 \cdot 10^{11}$	$I^0 + I^0 \rightarrow I_2^+$	I^0 $(E_V+0,42)$	[48]
	550–630	1,5	$2,0 \cdot 10^{10}$	$I_2^+ + I^0 \rightarrow I_3$	I_2^+ $(E_V+0,45)$	[48]
	630–680	1,86	$3 \cdot 10^{11}$	$I_2^+ + VO_i^0 \rightarrow O_i + I$	Миграция А-центра	[48]
	680–770	2,27	$3 \cdot 10^{12}$	$I_2^+ \rightarrow I^0 + I^0$	Диссоциация	[48]
V_2O (ЕПР)	400–490	0,8	$3 \cdot 10^5$	$VO_i + V \rightarrow V_2O$	<i>p</i> -, <i>n</i> -Si	[14]
	500–570	1,3 $(D_0 = 4,2 \cdot 10^{-4} cm^2/c)$	$1 \cdot 10^9$ $(r = 1,6 \cdot 10^{-7} cm)$	$V_2 + O_i \rightarrow V_2O$	<i>n</i> -Si	[14]
	570–620	2,5 $(D_0 = 0,13 cm^2/c)$	$3 \cdot 10^{17}$ $(r = 0,3 cm)$	$V_2O \rightarrow V_2 + O_i;$ $(U_0 = 0,74eB)$	<i>p</i> -, <i>n</i> -Si	[14]

Энергия переориентации **Е-центра** [22] совпадает с энергией активации отжига (0,94 эВ). Энергия связи комплекса Р–V превышает ее на (0,2–0,3) эВ. Поэтому при отжиге Е-центр может мигрировать на стоки как единое целое. Об этом свидетельствует и частотный фактор отжига (табл. 2). Но в работе [40] наблюдается и отжиг с энергией активации 0,91 эВ. Это свидетельствует о том, что Е-центры могут отжигаться вследствие аннигиляции с межузельным атомом кремния [49], а их концентрация может расти за счет захвата атомом фосфора вакансии при распаде пары Френкеля [19] в области температур (20–70)°С. После анализа выводов авторов [19] о том, что при отжиге C_iC_s дефектов при аннигиляции с вакансией образуется C_sC_s дефект, который к тому же имеет уровень $E_c - 0,2$ эВ в запрещенной зоне кремния, была рассмотрена работа [47]. Авторы [47] наблюдали рост C_iC_s дефекта и его отжиг по полосе 7819,7 cm^{-1} . Проведенный анализ показал, что рост C_iC_s обусловлен миграцией C_i ($E_m = 0,77$ эВ), а отжиг – диссоциацией C_iC_s ($E_a = 1,7$ эВ). Никакого, даже маленького намека, что возможен отжиг C_iC_s за счет захвата вакансии C_iC_s -дефектом, не наблюдалось. Поэтому кривая отжига β (рис. 1 работы [19]) не может свидетельствовать об отжиге по реакции: $C_iC_s + V \rightarrow C_sC_s$, так как в C_iC_s даже C_i находится частично в узле. Поэтому Е-центры отжигаются не за счет диссоциации на Р и V, а путем движения на стоки, которыми являются атомы кислорода O_i . При этом кривую отжига β ([19], рис. 1) можно также надежно описать за счет миграции межузельных атомов кремния I ($E_m = 0,91$ эВ) и димежузлия I_2 ($E_m = 0,74$ эВ) [49]. Таким образом, отжиг Е-центров может быть описан с помощью следующей реакции:



а появление уровня ($E_c - 0,204$ эВ) – следующим образом:



Авторы [42] считают, что уровень $(E_c - 0,204 \text{ эВ})$ является акцепторным уровнем А-центра, однако, вероятнее всего, это А-центр, модифицированный межузельным атомом кремния. Для **А-центра** на данное время предложены две модели. Первая модель, которая является общепринятой с начала развития радиационной физики, описывает А-центр как дефект акцепторного типа с уровнем вблизи $E_c - 0,17 \text{ эВ}$ в кремнии. В работе [51] на основе результатов магнитоспектроскопических исследований была предложена другая модель, в которой А-центр представляет собой амфотерный дефект с уровнями: акцепторным вблизи $E_c - 0,17 \text{ эВ}$ и донорным вблизи $E_c - 0,76 \text{ эВ}$. Авторы [52] с помощью DLTS измерений связали донорный уровень $E_V + 0,38 \text{ эВ}$ с C-VO комплексом. Согласно модели модификации донорных и акцепторных уровней радиационных дефектов фоновыми примесями типа C_i и O_i , в работе [53] показано, что межузельный углерод повышает энергию акцепторных уровней в запрещенной зоне кремния и понижает энергию донорных уровней на $0,035 \text{ эВ}$. Поэтому можно предположить, что А-центр в кремнии имеет донорный уровень $(0/+)$ $E_V + 0,415 \text{ эВ}$.

Предположим, что отжиг Е-центров лимитируется их диффузией на А-центры [4], на межузельный кислород или на другие стоки. Тогда согласно теории реакций, лимитируемых диффузией [54], константу скорости можно записать в виде

$$K_{E-O_i} = 4\pi r_{E-O_i} D, \quad (3)$$

где r_{E-O_i} – радиус взаимодействия O_i с Е-центрами; D – коэффициент диффузии дефекта на стоки.

Пусть стоки в образце объемом $V \cong 1$ занимают атомный объем радиуса R . Тогда

$$R = \left(\frac{3}{4\pi N_{O_i}} \right)^{1/3}, \quad (4)$$

где N_{O_i} – концентрация стоков в единице объема образца.

Среднее расстояние между атомами O_i равно $d = \sqrt{2} R$, а средний путь, который должны пробежать Е-центры на стоки (на O_i), равен $L = d / \sqrt{2}$. Следовательно, можно предположить, что средний путь диффузии Е-центра на сток равняется радиусу атомного объема стока. Тогда в случае марковского процесса $L = \sqrt{D t}$:

$$D = \frac{1}{t} \left(\frac{3}{4\pi N_{O_i}} \right)^{2/3}, \quad (5)$$

где t – время отжига. Несмотря на статистически однородное введение вакансий при электронном облучении кремния, распределение Е-центров определяется распределением атомов фосфора.

Тогда постоянная времени отжига τ равна:

$$\tau^{-1} = 4\pi D_0 r_{E-O_i} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right), \quad (6)$$

где D_0 – частотный множитель; E_m – энергия миграции дефекта на стоки.

Условие линейного характера изменения величины N_{O_i} / N_{E-O_i} в полулогарифмическом масштабе свидетельствует о том, что отжиг Е-центров в зависимости от температуры отжига или времени можно представить в виде уравнения:

$$N_E = N_E^0 \exp\left(-t \cdot 4\pi r_{E-O_i} D_0 N_{O_i} \exp\left(-\frac{E_m}{kT}\right)\right). \quad (7)$$

Последовательную теорию диффузионно-контролируемых реакций в твердых телах разработал Вайт [55], рассмотрев и случай, когда в квазихимическое взаимодействие вступают атомы,

имеющие различные коэффициенты диффузии в твердом теле. В нашем случае подвижен только один из компонентов взаимодействующих пар.

Если известна частота скачков (ν) подвижного дефекта, то частотный множитель можно оценить как $D_0 = (2a^2\nu)/3\pi$. Тут $a = 5,43 \text{ \AA}$ – постоянная решетки кремния. Если частоту скачков подвижного дефекта невозможно определить, но концентрация стоков известна, то частотный множитель (D_0) можно определить согласно (5), так как $D = D_0 \exp(-E_a/kT)$ при температуре 50% отжига дефекта при изохронном отжиге и в момент времени 50 % отжига при изотермическом отжиге. Энергия активации отжига принимается равной энергии активации диффузии подвижного дефекта. При этом предполагается, что дефект проходит в среднем расстояние R при максимальной скорости своего исчезновения.

В рамках развитых представлений согласно (2) проведена оценка радиусов захвата R подвижных радиационных дефектов при соответствующей температуре на стоки, такие как межузельный кислород и узловой углерод, с использованием экспериментальных данных, полученных авторами [14, 15, 19, 40, 41, 47]. Результаты проведенных вычислений представлены в табл. 3.

Таблица 3. Отжиг собственных радиационных дефектов в кремнии, лимитируемый диффузией

Реакции	Концентрация центров захвата, см^{-3}	$D_0, \text{см}^2/\text{с}$	$E_a, \text{эВ}$	$R \cdot 10^8, \text{см}$	$T_{отж}, \text{К}$	Литература
$V_2+O_i \rightarrow V_2O$	$10^{18}; O_i$	$4,19 \cdot 10^{-4}$	1,3	16	500–570	[14]
$V+O_i \rightarrow VO$	$8 \cdot 10^{17}; O_i$	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,8	15	300–350	[15]
$VO+O_i \rightarrow VO_{2i}$	$8 \cdot 10^{17}; O_i$	$4,16 \cdot 10^2$	1,86	15	500–550	[15]
$C_i+O_i \rightarrow CO$	$6 \cdot 10^{17}; O_i$	$1,17 \cdot 10^{-3}$	0,87	17	320–380	[47]
$C_i+C_s \rightarrow C_iC_s$	$2,9 \cdot 10^{17}; C_s$	$2,53 \cdot 10^{-3}$	0,87	23	320–380	[47]
$V+P^+ \rightarrow PV$	$5 \cdot 10^{14}; P$	$8,6 \cdot 10^{-2}$	0,8	180	300–350	[19]
$PV^0+O_i \rightarrow PVO$	$9 \cdot 10^{17}; O_i$	$3,82 \cdot 10^{-1}$	0,94	15	333	[40]
$PV^0+O_i \rightarrow PVO$	$7 \cdot 10^{17}; O_i$	$1,06 \cdot 10^{-4}$	0,94	16	350–450	[15]
$I+VO \rightarrow O_i$	$2,81 \cdot 10^{17}; VO$	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,91	22	400–450	[41]
$I_2+VO \rightarrow O_i+I$	$3,5 \cdot 10^{17}; VO$	$1,67 \cdot 10^{-4}$	0,74	20,3	290–360	[41]
$O_{2i}+VO_i \rightarrow VO_{3i}$	$2,24 \cdot 10^{17}; VO$	1,5	1,7	23,7	530–570	[41]
$I+VO \xrightarrow{\leftarrow} O_i$	$2,57 \cdot 10^{17}; VO$	$6,93 \cdot 10^{-3}$	1,3	22,5	470–530	[41]

Получено, что радиусы захвата межузельным кислородом, узловым углеродом радиационных дефектов (вакансий, дивакансий, А-центров и др.) лежат в пределах (3–4)-х постоянных решетки кремния. Радиус захвата межузельного углерода C_i узловым углеродом (23 \AA) больше, чем кислородом (17 \AA). Также найдены радиусы захвата вакансии межузельным кислородом ($R = 15 \text{ \AA}$) и атомом фосфора ($R = 180 \text{ \AA}$). В табл. 3 приведены рассчитанные значения энергии активации отжига V_2, VO, C_i, PV, I, I_2 , которые хорошо согласуются с аналогичными значениями, полученными в экспериментальных работах других авторов.

Авторы [19] наблюдали отжиг Е-центров в *n*-Si, выращенном методом зонной плавки в вакууме. Концентрация кислорода в образцах, по данным оптических измерений, составляла $< 10^{15} \text{ см}^{-3}$. Поэтому основным механизмом отжига Е-центров в таких образцах, по-видимому, является аннигиляция с межузельными атомами кремния по реакции $(P^+V)^0 + \Gamma \rightarrow P^+ (E_a^\Gamma = 0,85 \text{ эВ})$, а барьер для аннигиляции составляет 0,09 эВ. Когда Е-центр находится в отрицательном зарядовом состоянии, то барьер возрастает до 0,4 эВ.

При высокой концентрации кислорода согласно (5) можно оценить коэффициент диффузии Е-центра на стоки – атомы O_i . Энергия переориентации Е-центра (PV), равная энергии активации отжига, позволяет оценить предэкспоненциальный фактор коэффициента диффузии Е-центра. Согласно

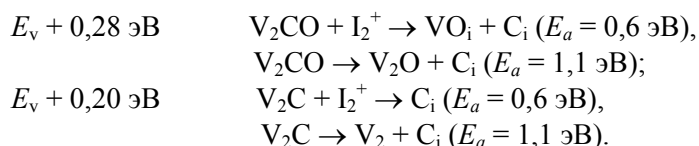
(7) был оценен радиус захвата Е-центра межузельным кислородом в *n*-Si. Параметры отжига представлены в табл. 3. При расчетах использовались значения средней температуры отжига (50% отжиг) при изохронном отжиге и время отжига (50% отжиг) при изотермическом отжиге. Энергия активации отжига принималась равной энергии активации диффузии подвижного дефекта.

В отжиге **А-центров** также участвуют как межузельные атомы, так и димежузлия кремния. А-центр имеет шесть возможных ориентаций в решетке кремния. Результаты одноосного сжатия показывают, что энергия атомной переориентации А-центра составляет 0,38 эВ [4] и такая переориентация может происходить при комнатной температуре. Поэтому если при аннигиляции с межузельными атомами кремния происходит атомная переориентация А-центра, то энергия отжига А-центра составит величину 1,1 или 1,3 эВ в зависимости от того, взаимодействует с А-центром димежузлие или межузельный атом кремния соответственно. Однако для движения по кристаллу А-центру необходима большая энергия – 1,86 эВ [6]. Проведенные расчеты согласно (7) на основе данных работы [15] показали (см. табл. 3), что радиус захвата межузельным атомом кислорода А-центра составляет величину 15 Å. Из табл. 3 видно, что межузельный кислород имеет радиус захвата также и вакансии 15 Å при образовании А-центра. По-видимому, А-центр ($E_c - 0,204$ эВ), модифицированный межузельным атомом кремния, так же как и неориентируемая дивакансия, не обладает атомной переориентацией.

Поэтому, хотя модифицированный А-центр может отжигаться при аннигиляции с межузельными атомами кремния, стадий отжига 1,1 и 1,3 эВ не наблюдается (табл. 2). Модифицированный А-центр мигрирует с энергией активации 1,86 эВ и диссоциирует с энергией 2,27 эВ, как и обычный А-центр. Авторы [6] утверждают, что движение O_i управляет механизмом отжига VO_i центров.

Исследование отжига **дивакансий** ($E_c - 0,261$ эВ) и ($E_c - 0,43$ эВ) на основе данных, полученных авторами [42] по отжигу *n*-Si ($n_0 = (2-4) \cdot 10^{14} \text{ см}^{-3}$), облученного α -частицами ^{241}Am с энергией 5,48 МэВ, представлено в табл. 2. Хотя отжиг V_2^- и V_2^+ в области (470–520) К проходит в том же образце *n*-Si, но энергии активации их отжига отличаются. Отжиг дивакансий зависит не только от их зарядового состояния, но и от наличия искривления зон энергии в кластерах.

Естественно предположить, что при 500 К дивакансии подвижны, а их коэффициент диффузии зависит от зарядового состояния дивакансии. При отсутствии электрических полей, создаваемых кластерами, энергии миграции дивакансий на стоки составляют следующие величины: V_2^- ($E_a = 1,1$ эВ) и V_2^0 ($E_a = 1,5$ эВ). Энергия миграции равна $E_a = 1,3$ эВ, если дивакансия изменяет свое зарядовое состояние при миграции на стоки. Так же ведут себя и дивакансии, модифицированные углеродом (V_2C). Дивакансии могут аннигилировать как с межузельными атомами, так и с димежузлиями кремния с энергиями активации 0,4 и 0,74 эВ соответственно. Согласно сделанным в работе [53] предположениям, межузельный атом тогда будет в дважды отрицательном зарядовом состоянии ($E_c - 0,37$ эВ) (см. табл. 1 цитируемой работы). В этой же таблице дивакансия, модифицированная СО, имеет донорный уровень $E_v + 0,28$ эВ, как и межузельный углерод (C_i) в *p*-кремнии. Поэтому кинетика накопления бистабильного дефекта C_iC_s (см. табл. 2) четко описывается энергией миграции C_i в *p*-Si ($p_0 = 2,4 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$): $E_a = 0,77$ эВ, $v = 4,8 \cdot 10^7 \text{ с}^{-1}$ [46]. А вот отжиг дефектов с уровнями $E_v + 0,28$ эВ и $E_v + 0,20$ эВ показал, что они отжигаются с энергиями активации $E_a = 0,6$ эВ и $E_a = 1,1$ эВ. 70 % отжига дефекта $E_v + 0,28$ эВ приводит к образованию 1:1 дефекта C_iC_s ($E_v + 0,09$ эВ). В работе [28] авторы показали, что димежузельные атомы кремния I_2^+ мигрируют в решетке *p*-Si с энергией $E_m = (0,6 \pm 0,2)$ эВ, а энергия 1,1 эВ характерна для миграции дивакансий. Поэтому можно предложить следующую схему реакций дефектов при отжиге уровней дефектов (табл. 2):



Возможно, что при миграции на стоки дивакансии V_2CO и V_2C не диссоциируют, как предполагается выше.

Энергия миграции межузельного углерода C_i при наличии деформации в кремнии, создаваемой атомами олова, возрастает до $E_m = 0,87$ эВ [47]. А вот отжиг C_iC_s , как его диссоциация, сомнителен. Сомнения возникли потому, что вторая стадия накопления C_iO_i не может быть описана как присоединение C_i к O_i . Энергия отжига намного превышает энергию миграции углерода C_i , который присоединился бы к O_i . Обычно C_iC_s отжигается в области (450–500) К, то есть в той же температурной области, что и миграция дивакансий на стоки. При этом C_iC_s находится в нейтральном зарядовом состоянии, когда атомы углерода занимают узловое положение, а атом кремния находится на связи между ними. Поэтому дивакансия аннигилирует с атомом кремния по реакции: $C_iC_s^0 + V_2 \rightarrow C_sC_s + V$.

Так как барьер для аннигиляции I с V_2 равен 0,4 эВ [56] и энергия миграции дивакансии $\sim 1,3$ эВ, то энергия активации отжига $C_i C_s^0$ бистабильного дефекта будет равна $E_a = 1,7$ эВ, что и наблюдается при описании отжига $C_i C_s^0$ -дефекта [47]. Поэтому для описания второй стадии увеличения концентрации $C_i O_i$ дефекта предположим, что атом O_i способен вытолкнуть C_s в межузельное положение согласно реакции $C_s O_i \rightarrow C_i O_i + V$. Так как при этом атому кислорода O_i не надо мигрировать по решетке (концентрация $C_s O_i$ в кремнии достаточно высокая), то атому O_i надо преодолеть барьер $E_a/2$, чтобы произошла эта реакция. Тогда в рамках теории реакций, лимитируемых диффузией, согласно (7) можно определить эффективный радиус захвата $R_{эф}$, если бы барьера для реакции не существовало. Но так как барьер существует, а радиус захвата свободным кислородом O_i атома C_i согласно табл. 3 равен 17 Å, то его можно определить так ([56], с. 234):

$$R_{эф} = R_0 \exp\left(-\frac{U_6}{kT}\right), \quad (8)$$

где U_6 – барьер взаимодействия C_s и O_i ; R_0 – радиус захвата C_i атомом O_i , если барьер отсутствует.

Отжиг кремния при (200–250) °С приводит к уменьшению свободного кислорода O_i , но отжиг вакансионного типа дефектов путем захвата межузельных дефектов обычно происходит до 200 °С, а в области (200–250) °С дивакансии движутся на стоки. К тому же, если бы C_i рождались при диссоциации $C_i C_s$, то рост $C_i O_i$ происходил бы с энергией 0,77 эВ (отжиг C_i), а не с энергией $\geq 2,5$ эВ.

Отжиг в области температур (250–350) К уровня ($E_c - 0,37$ эВ) [42], который согласно табл. 1 работы [53] отнесен к I^{\pm} межузельному атому кремния, действительно наблюдается с энергией активации $E_a = 0,4$ эВ. Изотермический отжиг при 333 К [40] показал, что межузельный атом кремния в отрицательно заряженном состоянии может находиться в двух конфигурациях (гантельной и в междоузлии) и, таким образом, обладает различной энергией активации отжига (1,0 и 0,91 эВ соответственно, табл. 2).

В работе [57] было определено, что I_2^0 в нулевом зарядовом состоянии обладает энергией миграции $E_m = 0,42$ эВ, а в I_2^+ положительно заряженном состоянии, как показано в [28] – $E_m = (0,6 \pm 0,2)$ эВ. Но существует термически более стабильная конфигурация I_2^+ (Si-B3). Анализ отжига и рост концентрации Si-B3 [48] показали, что энергия образования и отжига I_2^+ происходит с энергией активации $E_a = 1,5$ эВ, что, как известно, принадлежит энергии миграции I^0 . Поэтому можно предположить, что Si-B3 имеет энергию миграции $> 1,5$ эВ. А вот другие две стадии его отжига $E_a = 1,86$ эВ и 2,27 эВ наблюдаются и для отжига А-центров. Поэтому естественно предположить, что не А-центр движется на стоки, а энергия миграции I_2^+ (Si-B3) равна $E_m = 1,86$ эВ, и его диссоциация при $E_0 = 2,27$ эВ приводит к отжигу А-центров, а возможно, и других дефектов.

Отжиг и рост V_2O дефектов в n - и p -Si [14] можно описать с помощью реакций из табл. 2. Вакансии в n - и p -Si захватываются А-центрами с энергией миграции вакансий $E_m = 0,8$ эВ [49]. А захват дивакансий на межузельный кислород с образованием V_2O происходит с энергией миграции дивакансий $E_m = 1,3$ эВ только в n -Si. Согласно (7) был определен радиус захвата дивакансии межузельным атомом кислорода $R = 16$ Å (табл. 3). Отжиг V_2O в n - и p -Si происходит с энергией активации, равной энергии миграции межузельного кислорода, а согласно (8) энергия барьера для диссоциации $V_2O \rightarrow V_2 + O_i$ равна $U_6 = 0,74$ эВ.

ВЫВОДЫ

Теоретически описан отжиг известных радиационных дефектов в кремнии (Е-центров, А-центров, дивакансий, углеродсодержащих центров и т. д.) на основе экспериментальных данных, полученных многими авторами. В некоторой степени обобщен имеющийся на сегодняшний день материал по отжигу РД в Si. Определены соответствующие параметры отжига основных дефектов (энергия активации и частотный фактор), а также предложены различные механизмы и реакции, согласно которым происходят процессы отжига дефектов. Вычислено, что радиус захвата межузельным кислородом подвижных радиационных дефектов (V , C_i , V_2 , А-центров) находится в пределах (3–4)-х постоянных решетки кремния. Определено, что радиус захвата межузельного углерода C_i узловым углеродом (23 Å) больше, чем кислородом (17 Å). Установлены радиусы захвата вакансии межузельным кислородом ($R = 15$ Å) и атомом фосфора ($R = 180$ Å), что определяет скорость введения А-центров и Е-центров в n -Si.

ЛИТЕРАТУРА

1. Yong R.C., Corelli J.C. Photoconductivity Studies of Radiation Induced Defects in Silicon. *Phys. Rev. B*. 1972, **5**(4), 1455–1467.

2. Sonder E., Templeton L.C. Gamma Irradiation of Silicon. I. Levels in n-Type Material Containing Oxygen. *J. Appl. Phys.* 1960, **31**(7), 1279–1286.
3. Bemski G., Augustyniak W.M. Annealing of Electron Bombardment Damage in Silicon Crystals. *Phys. Rev.* 1957, **108**(3), 645–648.
4. Corbett J.W., Watkins G.D., Chrenko R.M., McDonald R.S. Defects in Irradiated Silicon. II. Infrared Absorption of the Si–A Center. *Phys. Rev.* 1961, **121**(4), 1015–1022.
5. Варенцов М.Д., Гайдар Г.П., Долголенко А.П., Литовченко П.Г. Влияние облучения и отжига на термическую стабильность радиационных дефектов в кремнии. *Вопросы атомной науки и техники.* 2010, (5). Серия: Физика радиационных повреждений и радиационное материаловедение (96), 27–35.
6. Svensson B.G., Lindstrom J.L. Kinetic Study of the 830- and 889-cm⁻¹ Infrared Bands During Annealing of Irradiated Silicon. *Phys. Rev. B.* 1986, **34**(12), 8709–8717.
7. Tanaka T., Inuishi J. Hall Effect Measurement of Radiation Damage and Annealing in Si. *J. Phys. Soc. Japan.* 1969, **19**(2), 167–174.
8. Watkins G.D., Corbett J.W. Defects in Irradiated Silicon: Electron Paramagnetic Resonance of Divacancy. *Phys. Rev.* 1965, **138**(2A), A543–A544.
9. Антонова И.В., Васильев А.В., Панов В.И., Шаймеев С.Е. Особенности отжига дивакансий в кремнии, содержащем разупорядоченные области. *ФТП.* 1989, **23**(6), 1076–1079.
10. Poirier R., Avalos V., Dannefaer S., Schiettekatte F., Roorda S. Divacancies in Proton Irradiated Silicon: Comparison of Annealing Mechanisms Studied with Infrared Spectroscopy and Positron Annihilation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B.* 2003, **206**, 85–89.
11. Hwang G.S., W.A. Goddard III. Diffusion and Dissociation of Neutral Divacancies in Crystalline Silicon. *Phys. Rev. B.* 2002, **65**(23), 233205–3.
12. Trauwaert M.A., Vanhellefont J., Maes H.E., Van Bavel A.M., Langouche G., Clauws P. Low-temperature Anneal of the Divacancy in p-type Silicon: A Transformation from V₂ to V_xO_y Complexes? *Appl. Phys. Lett.* 1995, **66**(22), 3056–3057.
13. Monakhov E.V., Avset B.S., Hallen A., Svensson B.G. Formation of a Double Acceptor Center During Divacancy Annealing in Low-Doped High-purity Oxygenated Si. *Phys. Rev. B.* 2002, **65** (23), 233207–4.
14. Lee Y.H., Corbett J.W. EPR Studies of Defects in Electron-irradiated Silicon: A Triplet State of Vacancy-oxygen Complexes. *Phys. Rev. B.* 1976, **13**(6), 2653–2666.
15. Zastavnoy A.V., Korol V.M. Radiation Defects in Silicon Doped with Lithium and Sodium. *Phys. stat. sol. (a).* 1989, **113**, 277–283.
16. Итальянцев А.Г., Курбаков А.И., Мордкович В.Н., Рубинова Э.Э., Темпер Э.М., Трунов В.А. Влияние нейтронного облучения и отжига на свойства кремния, легированного германием. *ФТП.* 1988, **22**(5), 834–838.
17. Емцев В.В., Машовец Т.В. *Примеси и точечные дефекты в полупроводниках.* М.: Радио и связь. 1981. 248 с.
18. Kimerling L.C., DeAngelis H.M., Carnes C.P. Annealing of Electron Irradiated Si. *Phys. Rev. B.* 1971, **3**(2), 427–432.
19. Медведева И.Ф., Мурин Л.И., Маркевич В.П. Отжиг комплексов вакансия-фосфор в облученных кристаллах Si. *Материалы IV международной конференции "Взаимодействие излучений с твердым телом".* Минск, Беларусь, 3–5 октября 2001, 183–185.
20. Watkins G. D. EPR of a Trapped Vacancy in Boron-doped Silicon. *Phys. Rev. B.* 1976, **13**(6), 2511–2518.
21. Мукашев Б. Н., Колодин Л. Г., Нусупов К. Х. Кинетика отжига радиационных дефектов в кремнии р-типа при температурах 150 ÷ 300 К. *ФТП.* 1978, **12** (6), 1174–1178.
22. Watkins G.D. A Review of EPR Studies in Irradiated Silicon. *Radiation Damage in Semiconductors.* Ed. by P. Baruch. Paris: Dunod Cie. 1965, **3**, 97–113. (Proc. Symp. on Radiation Damage in Semiconductors, Royaumont, July 1964).
23. Watkins G.D. EPR and Optical Absorption Studies in Irradiated Semiconductors. *Radiation Effects in Semiconductors.* Ed. by F. L. Vook. New York: Plenum Press Inc. 1968, p. 67–81.
24. Kimerling L.C., Blood P., Gibson W.M. Defect States in Proton-bombarded Silicon at T < 300 K. *Proc. Intern. Conf. "Defects and Radiation Effects in Semiconductors".* 1978, Ser. No. 46. Bristol-London: Inst. of Phys. 1979, 273–280.
25. Watkins G. D., Troxell J. R., Chatterjey A. P. Vacancies and Interstitials in Silicon. *Proc. Intern. Conf. "Defects and Radiation Effects in Semiconductors".* 1978, Ser. No. 46. Bristol-London: Inst. of Phys. 1979, 16–30.
26. Seeger A. Investigation of Point Defects in Silicon and Germanium by Non Irradiation Techniques. *Ra-*

- diation Effects in Semiconductors*. London–New York–Paris: Gordon and Breach Science Publishers. Printed in Great Britain. 1971, p. 29–38.
27. Seeger A., Foll H., Frank W. Self-interstitials, Vacancies and their Clusters in Silicon and Germanium. *Proc. Intern. Conf. "Radiation Effects in Semiconductors"*. Dubrovnic, 1976. Bristol and London: Inst. of Phys. 1977, 12–29.
 28. Lee Y.H., Gerasimenko N.N., Corbett J.W. EPR Study of Neutron-irradiated Silicon: A Positive Charge State of the $\langle 100 \rangle$ Split di-interstitial. *Phys. Rev. B*. 1976, **14**(10), 4506–4520.
 29. Daly D.F. New EPR Spectra in Irradiated Silicon. *J. Appl. Phys.* 1971, **42**(2), 864–865.
 30. Kimerling L.C. Defect States in Electron Bombarded Silicon: Capacitance Transient Analyses. *Proc. Intern. Conf. "Radiation Effects in Semiconductors"*. 1976, Ser. No. 31. Bristol and London: Inst. of Phys. 1977, 221–230.
 31. Lee Y.H., Cheng L.J., Gerson J.D., Mooney P.M., Corbett J.W. Carbon Interstitial in Electron Irradiated Silicon. *Solid State Communications*. 1977, **21**(1), 109–111.
 32. Watkins G.D. Defect in Irradiated Silicon: EPR and Electron Nuclear Double Resonance of Interstitial Boron. *Phys. Rev. B*. 1975, **12**(12), 5824–5839.
 33. Watkins G.D. EPR Studies of the Lattice Vacancy and Low-Temperature Damage Processes in Silicon. *Proc. Intern. Conf. "Lattice Defects in Semiconductors"*. Ser. No. 23. Bristol and London: Inst. of Phys. 1975, 1–22.
 34. Бояркина Н.И., Смагулова С.А. Зависимость температуры отжига диуглерода в облученном n-Si от концентрации кислорода в кристалле. *ФТП*. 2004, **38**(5), 513–515.
 35. Asom M.T., Benton J.L., Sauer R., Kimerling L.C. Interstitial Defect Reactions in Silicon. *Appl. Phys. Lett.* 1987, **51**(4), 256–258.
 36. Zhan X.D., Watkins G.D. Electron Paramagnetic Resonance of Multistable Interstitial-carbon-Substitutional-group-V-atom Pairs in Silicon. *Phys. Rev. B*. 1993, **47**(11), 6363–6380.
 37. Комаров Б.А., Медведева И.Ф., Мурин Л.И., Гусаков В.Е., Кучинский П.В., Lindstrom J.L. DLTS спектроскопия комплексов радиационный дефект-остаточная примесь в кремнии. *Материалы IV международной конференции "Взаимодействие излучений с твердым телом"*. Минск, Беларусь, 3–5 октября 2001, 161–163.
 38. Баранов А.И., Герасименко Н.Н., Двуреченский А.В., Смирнов Л.С. Отжиг крупных вакансионных кластеров. *ФТП*. 1974, **11**(1), 92–99.
 39. Gregory B.L., Sander H.H. Transient Annealing of Defects in Irradiated Silicon Devices. *Proceedings of the IEEE*. 1970, **58**(9), 1328–1341.
 40. Moll M., Fretwurst E., Kuhnke M., Lindström G. Relation Between Microscopic Defects and Macroscopic Changes in Silicon Detector Properties after Hadrons Irradiation. *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. B*. 2002, **186**(1–4), 100–110.
 41. Whan R.E. Oxygen-Defect Complexes in Neutron-Irradiated Silicon. *J. Appl. Phys.* 1966, **37**(9), 3378–3382.
 42. Asghar M., Zafar Iqbal M., Zafar N. Characterization of Deep Levels Introduced by Alpha Radiation in n-type Silicon. *J. Appl. Phys.* 1993, **73**(8), 3698–3708.
 43. Лугаков П.Ф., Лукьяница В.В. Взаимодействие дефектов вакансионного и межузельного типов при отжиге облученного n-Si. *ФТП*. 1983, **17**(1), 166–168.
 44. Moll M., Feick H., Fretwurst E., Lindstrom G., Schutze C. Comparison of Defects Produced by Fast Neutrons and ^{60}Co Gammas in High-resistivity Silicon Detectors Using Deep-level Transient Spectroscopy. *Nucl. Instrum. Methods. Phys. Res. A*. 1997, **388**(3), 335–339.
 45. Poirier R., Avalos V., Dannefaer S., Schiettekatte F., Roorda S., Misra S.K. Divacancies in Proton Irradiated Silicon: Variation of EPR Signal with Annealing Time. *Physica B*. 2003, **340–342**, 752–755.
 46. Song L.W., Zhan X.D., Benson B.W., Watkins G.D. Bistable Interstitial-carbon-substitutional-carbon Pair in Silicon. *Phys. Rev. B*. 1990, **42**(9), 5765–5783.
 47. Хируненко Л.И., Кобзарь О.А., Помозов Ю.В., Соснин М.Г., Трипачко Н.А. Влияние олова на реакции, протекающие с участием межузельного углерода в облученном кремнии. *ФТП*. 2003, **37**(3), 304–309.
 48. Brower K.L. EPR of a $\langle 001 \rangle$ Si Interstitial Complex in Irradiated Silicon. *Phys. Rev. B*. 1976, **14**(3), 872–883.
 49. Варенцов М.Д., Гайдар Г.П., Долголенко А.П., Литовченко П.Г. Радиационная стойкость кремния, легированного германием, с высокой концентрацией свободного кислорода. *Ядерная физика та енергетика*. 2006, № 1 (17), 60–66.
 50. Jellison G.E., Jr. Transient Capacitance Studies of an Electron Trap at $E_C - E_T = 0.105$ eV in Phosphorus-

doped Silicon. *J. Appl. Phys.* 1982, **53**(8), 5715–5719.

51. Frens A.M., Bennebroek M.T., Zakrzewski A., Schmidt J., Chen W.M., Janzen E., Lindstrom J.L., Monemar B. Observation of Rapid Direct Charge Transfer between Deep Defects in Silicon. *Phys. Rev. Lett.* 1994, **72**(18), 2939–2942.

52. Mooney P.M., Cheng L.J., Suli M., Gerson J.D. and Corbett J.W. Defect Energy Levels in Boron-doped Silicon Irradiated with 1-MeV Electrons. *Phys. Rev. B.* 1977, **15**(8), 3836–3843.

53. Dolgolenko A.P., Litovchenko P.G., Varentsov M.D., Gaidar G.P., Litovchenko A.P. Particularities of the Formation of Radiation Defects in Silicon with Low and High Concentrations of Oxygen. *Phys. stat. sol. (b)*. 2006, **243**(8), 1842–1852.

54. Васильев А.В. Отжиг дивакансий в кремнии, облученном быстрыми нейтронами. *ФТП*. 1986, **20**(3), 561–564.

55. Waite T.R. Theoretical Treatment of the Kinetics of Diffusion-Limited Reactions. *Phys. Rev.* 1957, **107**(2), 463–470.

56. Винецкий В.Л., Холодарь Г.А. *Радиационная физика полупроводников*. К.: Наукова думка. 1979. 336 с.

57. Долголенко О.П., Варенцов М.Д., Гайдар Г.П., Литовченко П.Г. Скорость введения дефектов в зависимости от дозы облучения p-Si быстрыми нейтронами реактора. *Ядерна фізика та енергетика*. 2007, № 2(20), 89–96.

Поступила 13.05.11

Summary

In this paper the annealing of the main radiation defects in silicon (A-centers, E-centers, divacancies, etc.) was theoretically described based on the experimental data obtained by many authors. The parameters characterizing this process (activation energies and frequency factors) have been determined and various mechanisms and reactions, which set conditions for annealing of the defects were also proposed.

ТРАНСФОРМАЦИЯ ЭНЕРГИИ В ВОДЕ И ЭЛЕКТРОЛИТАХ, СОДЕРЖАЩИХ КИСЛОРОД

Е.Д. Першина*, В.В. Коханенко**, Л.Н. Маслюк**, К.А. Каздобин**

**Таврический национальный университет им. В.И. Вернадского,
пр. Вернадского, 4, г. Симферополь, 95007, Украина*

*** Институт общей и неорганической химии им. В.И. Вернадского НАН Украины,
пр. Паладина, 32/34, 03142, г. Киев, Украина, kazdobin@ionc.kiev.ua*

Исследована проводимость дистиллированной воды и разбавленных растворов электролитов в присутствии и в отсутствие растворенного кислорода. Установлена равновероятная возможность реализации цепи как емкостного типа с физически разными носителями тока, так и индуктивного в воде и разбавленных водных растворах электролитов, содержащих кислород. Появление индуктивного сопротивления обусловлено наличием частиц, обладающих собственным магнитным моментом, – активных форм кислорода. Показаны области частот, где возможна импульсная трансформация энергии в электрохимической системе, содержащей воду, насыщенную кислородом. Когда кислорода нет, подобная схема не реализуется.

УДК 544.01:544.03

Вода, насыщенная кислородом, служит реакционной средой для большинства природных редокс–превращений. Поэтому перенос заряда в системе вода–кислород и механизм проводимости в ней являются предметом несомненного интереса. Необходимая информация может быть получена при исследовании поведения воды и электролитов в электромагнитном поле, моделирующем поле Земли, при использовании метода спектроскопии электрохимического импеданса [1].

Все известные исследования электропроводящих свойств особо чистой воды проводили без раскрытия механизмов проводимости, априори считая их эстафетными [2, 3]. Методом спектроскопии импеданса сделана попытка построения простейшей эквивалентной схемы строения двойного электрического слоя (ДЭС) на границе электрод–вода в рамках моделей Гуи-Чапмена и Штерна [2]. Проведено особо точное измерение электропроводности сверхчистой воды в интервале 0–100°C с целью уточнения роли проводимости гидроксил-иона при высоких температурах [3]. На основании измерений проведены расчеты фундаментальных свойств воды (подвижности ионов, плотности, констант ионизации).

Современными методами установлено гетерогенное состояние воды (кластеры), в котором сохраняются элементы дальнего порядка в структуре выше точки плавления [4–12]. Гетерогенные структуры фиксируются в области температурного интервала существования живой природы (0–35)°C и способны приводить к "мягким" локальным изменениям свойств воды, ускоряя или тормозя биологические и другие природные процессы. Поскольку механизмы формирования кластеров до конца не ясны, предпринят ряд попыток их квантово-химического моделирования [13–15]. При этом показаны возможности энергетического выигрыша при образовании супрамолекулярных структур. Особенный интерес представляют расчеты [15], указывающие на немонотонное возрастание общего дипольного момента кислородсодержащих кластеров с возрастанием их размера в интервале $10 > n > 50$ формульных единиц.

Гетерогенные образования должны существенным образом влиять на механизм проводимости воды благодаря возможности демпфирования заряда в квазикристаллическом каркасе – на элементах дальнего порядка выше точки плавления либо в иной супрамолекулярной структуре [9, 13]. Этим чистая вода существенно отличается от растворов электролитов, в которых существуют в основном структуры ближнего порядка, возникающие при сольватации ионов [1].

Перенос заряда и формирование редокс-пар лежат в основе любого процесса трансформации энергии. Однако во всех теоретических и экспериментальных исследованиях вода рассматривается как инертная среда, не участвующая в электродных процессах. Ранее нами выдвинута гипотеза о комплексном протонно–электронном механизме проводимости воды, содержащей кислород [16]. Поэтому изучение накопления и трансформации энергии в условиях протекания окислительно–восстановительных реакций на границе раздела электрод–вода в чистой воде, в разбавленном электролите и в воде, содержащей кислород, является предметом настоящей работы.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для исследований использована дистиллированная вода, прошедшая дегазацию длительным (в течение 2,5–3 ч) кипячением с обратным холодильником, выполненным из тефлона. Горячая вода с температурой $(80–85)^{\circ}\text{C}$ помещалась в герметичную измерительную ячейку, в которой охлаждалась до $(20\pm 2)^{\circ}\text{C}$. Затем воду насыщали кислородом воздуха барботажем в течение 2–3 ч с использованием промежуточной емкости с 0,1 М NaOH для улавливания углекислого газа. Содержание кислорода в воде и электролитах контролировали по методу Винклера [17].

Электролиты 0,1 М KCl и 0,01 М Na₂SO₄ готовили из реактивов марки «осч».

Измерения влияния электромагнитного поля проводили в трубках диаметром 15 мм, длиной 160 мм, содержащих по 500 витков медного провода ПЭЛ 0,15 снаружи поливинилхлоридного или стеклянного каркаса (рис. 1). В концы трубки были вмонтированы платиновые электроды. На обмотку подавалось переменное напряжение амплитудой 18,75 В и частотой 50 Гц. Полученный отклик измеряли в трубке с помощью высокоомного вольтметра UT-30С (Uni-Trend, Hong Cong) с входным сопротивлением не менее 10 мОм. Ошибка измерения составила $\pm 0,5\%$.

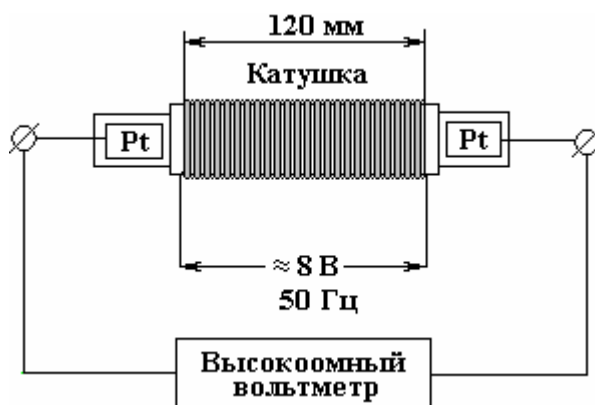


Рис. 1. Схема эксперимента в электромагнитном поле

Электропроводность растворов определяли по результатам измерений спектров импеданса. Они проведены на электрохимическом модуле Autolab-30, Ekochemie BV, the Netherlands, оснащённом модулем FRA (Frequency Response Analyzer). Образцы помещались в ячейку с платиновыми электродами площадью по 4 см² на расстоянии 1 см. Измерения проводились по стандартной процедуре в диапазоне частот от 0,001 Гц до 1,0 МГц с амплитудой одиночного импульса ± 5 мВ. Управление модулем осуществлялось при помощи программы Autolab 4,7 с последующей обработкой в пакете ZView 2,0 методом комплексных амплитуд. Графические данные приведены без пересчета на удельные величины в связи с условиями работы расчетного пакета ZView 2,0.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Данные по удельной электропроводности воды, содержащей кислород и дегазированной, полученные при измерении на общеупотребительной частоте 3 кГц, показывают существенные различия в значениях: в присутствии кислорода проводимость воды возрастает на несколько порядков в отличие от растворов электролитов (табл. 1).

Таблица 1. Значения удельной электропроводности χ исследованных объектов, измеренные при 3 кГц

Компонента	χ , S/см	Справ. данные	Содерж. O ₂ , мл/л
Вода дистиллированная + O ₂	$1,64 \times 10^{-4}$		9,0
Вода дистиллированная дегазированная	$7,33 \times 10^{-8}$	$5,56 \times 10^{-8}$ [3]	–
0,01 М водный раствор Na ₂ SO ₄ pH 6,5	3×10^{-3}	$1,0 \times 10^{-4}$ [18]	9,0
0,1 М водный раствор KCl pH 6,8	$9,98 \times 10^{-3}$	$12,88 \times 10^{-3}$ [18]	8,6

Из таблицы следует, что содержание кислорода в разбавленных электролитах отличается незначительно. Следовательно, проводимость систем определяется их структурными особенностями.

Спектры импеданса и параметры эквивалентных схем растворов сильных электролитов 0,1 М KCl и 0,01 М Na₂SO₄ представлены на рис. 2. Из них следует, что в растворе 0,1 М KCl наблюдается

фарадеевский перенос зарядов, описываемый классической теорией электропроводности [19]. Спектр представлен прямой линией с отрицательным значением комплексного сопротивления. Отрицательное значение мнимого числа находится в соответствии с уравнением

$$Z = -j/\omega C = -jXC. \quad (1)$$

В этом случае эквивалентная цепь является цепью емкостного типа (рис. 2,а).

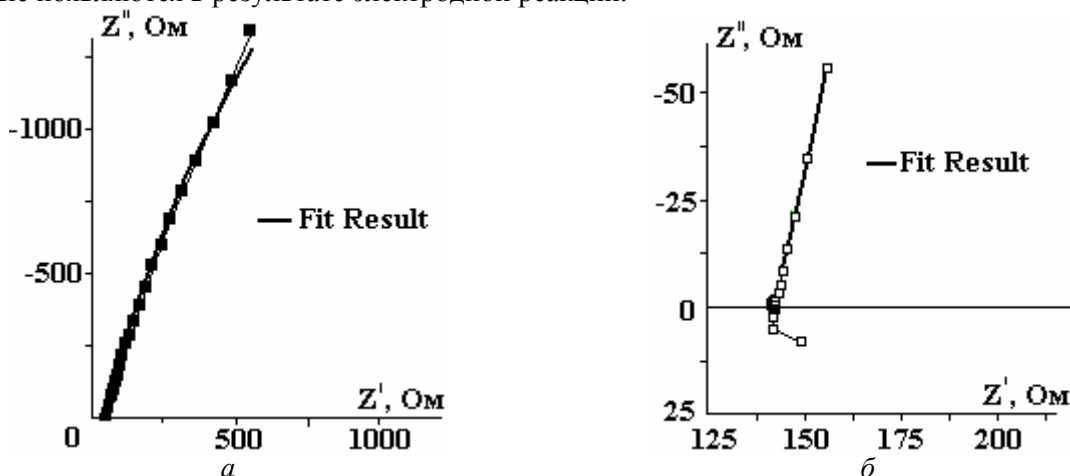
Значительно сложнее эквивалентная схема для кислородсодержащего раствора Na_2SO_4 , что связано с особенностями электродных реакций кислородсодержащих анионов. В этом случае положительное значение описывается следующим уравнением:

$$Z = j\omega L = jXL. \quad (2)$$

Следовательно, эквивалентная схема будет соответствовать цепи индуктивного типа. Наличие как положительного, так и отрицательного значения мнимой части сопротивления указывает на возможность реализации цепи как емкостного, так и индуктивного типа. Тогда при нулевых значениях мнимых сопротивлений происходит реализация равновероятных возможностей (рис. 2,б):

$$-jXC = jXL. \quad (3)$$

Эквивалентная схема раствора сульфата натрия, содержащая одновременно емкостное и индуктивное сопротивления, дала наибольшую сходимость с экспериментальными данными. Появление индуктивного сопротивления становится возможным, если в системе есть частицы, обладающие собственным магнитным моментом. К таким частицам можно отнести активные формы кислорода, которые появляются в результате электродной реакции.



Элемент	Сопр., Ом	Ошибка, %	Уд. сопр., Ом/см ²	Элемент	Сопр., Ом	Ошибка, %	Уд. сопр., Ом/см ²
R_1	45,46	0,023	11,36	R_1	142,5	0,049	35,625
CPE1-T	$1,33 \cdot 10^{-4}$	0,4	$0,333 \cdot 10^{-4}$	CPE1-T	$1,9 \cdot 10^{-4}$	1,342	$4,75 \cdot 10^{-5}$
CPE1-P	0,843	0,1	0,211	CPE1-P	0,846	0,272	0,212
R_2	9988	3,04	2497	L_1	$2,337 \cdot 10^{-6}$	7,201	$5,843 \cdot 10^{-7}$
				R_2	17,62	15,16	4,405

Рис. 2. Спектры импеданса растворов 0,1 М КСl и 0,01 М Na_2SO_4 и их эквивалентные схемы

Поскольку сульфат натрия является индифферентным электролитом, основное участие в процессе образования этих активных форм принимает вода. Полученные спектры импеданса для чистой воды (рис. 3) не имеют положительной мнимой части сопротивления, однако в определенном диапазоне находятся на его нулевой отметке, что тоже позволяет говорить о равновероятной реализации

эквивалентных схем, описанных выше. Это происходит в случае воды, насыщенной кислородом (рис. 3,б). В дегазированной воде эквивалентная схема максимально приближается к схеме колебательного контура.

Параметры спектров импеданса дистиллированной воды в присутствии и в отсутствие растворенного кислорода приведены на рис. 3 и в табл. 2.

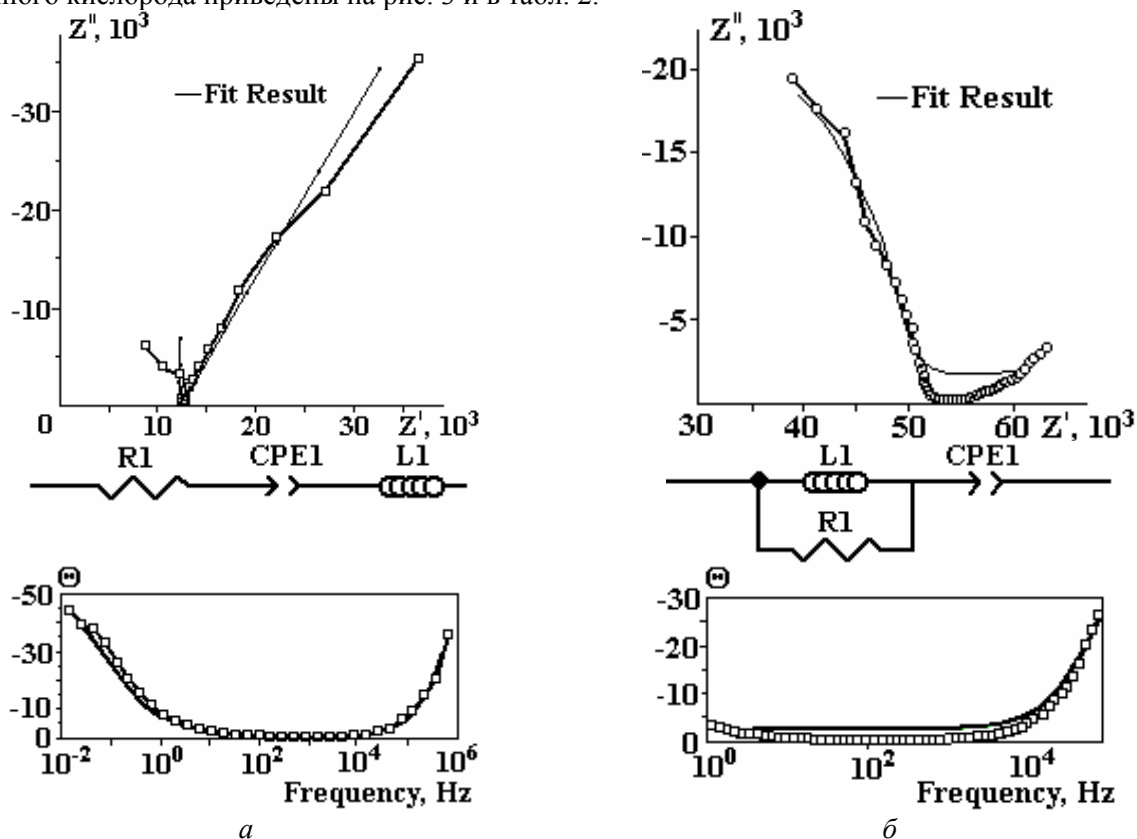


Рис. 3. Спектры и эквивалентные схемы импеданса для бидистиллированной воды, не содержащей кислород (а) и насыщенной кислородом (б)

Таблица 2. Параметры эквивалентных схем для бидистиллированной воды, не содержащей кислород (1) и насыщенной кислородом (2)

Параметр	Удельное сопротивление 1, Ом/см ²	Удельное сопротивление 2, Ом/см ²
L	$-3,9 \cdot 10^{-4}$	$-2,8 \cdot 10^5$
R	$30,5 \cdot 10^2$	$-1,8 \cdot 10^4$
CPE-T	$29,0 \cdot 10^{-6}$	$28,8 \cdot 10^{-7}$
CPE-P	$16,2 \cdot 10^{-2}$	$7,5 \cdot 10^{-4}$

Если для бидистиллированной воды, не содержащей кислород (рис. 2,а), спектр подобен электролитам с отклонениями в высокочастотной области, то в спектре воды, содержащей кислород (рис. 2,б), появляется значительный вклад индуктивного сопротивления [20]. Из данных табл. 2 следует, что его величина изменяется от $-15,6 \cdot 10^{-4}$ до $-1,13 \cdot 10^6$ Ом! Столь значительные отличия могут быть связаны с особенностями структуры воды. При анализе сдвига фазового угла (рис. 3) обнаружено значительное смещение фазового угла в отрицательную область как в низкочастотном, так и в высокочастотном диапазоне в случае воды без кислорода. В воде с кислородом в достаточно широком частотном диапазоне смещения фазового угла не наблюдается. Это в соответствии с уравнением (4) свидетельствует о равновероятном участии индуктивной и емкостной составляющей импеданса:

$$\tan \Theta = (X_L - X_C) / R, \quad (4)$$

где R – активное сопротивление, $R \neq 0$.

Отсутствие в чистой воде компонентов, формирующих диффузную область двойного электрического слоя (ДЭС), а также введение в нее электрохимически активного газа – кислорода – привели к необходимости моделирования принципиально новых эквивалентных схем. Поскольку моле-

кула кислорода и его активные формы обладают магнитными свойствами, их присутствие в реакционном пространстве может вызвать токи самоиндукции. Для учета специфичности строения приэлектродного слоя при анодном выделении кислорода в состав эквивалентной схемы процесса введено индуктивное сопротивление [21–24]. Такая модель, содержащая две временные константы, смогла адекватно описать выделение кислорода/озона на инертном β - PbO_2 электроде в отсутствие диффузионного контроля. В модели учтены: нескомпенсированное сопротивление раствора R_Ω , емкость двойного слоя в виде постоянного фазового элемента ($\text{CPE}_1(C_{dl})$); сопротивление переноса заряда R_{ct} , адсорбционная псевдоемкость интермедиатов реакции $\text{CPE}_2(C_{dl})$ и сопротивление адсорбированных интермедиатов R_{ads} .

Введение в схему индуктивного сопротивления понадобилось ввиду ее проявления в высокочастотной части спектра импеданса [22, 25, 26, 27].

Однако, вводя в достаточно громоздкую эквивалентную схему индуктивное сопротивление, авторы [25] в расчетах не приняли его во внимание, считая, что на образование активных окислителей с участием воды последнее не будет оказывать влияния, хотя присутствие кислорода и озона, обладающих магнитными свойствами, однозначно должно изменять эквивалентную схему электропроводности в приэлектродном пространстве. Данное утверждение базируется на том, что поверхностные полярные молекулы дают выраженный анизотропный отклик на приложенное электрическое поле, образуя преимущественно дипольные ориентации, параллельные поверхности [28]. В частности, в воде такие эффекты появляются благодаря возникновению спонтанной асимметрии водородных связей в кластерах воды, возникающей в результате изменения их конфигурации. Именно эти эффекты определяют поляризационные свойства воды на границе раздела фаз, в том числе и в условиях наложения внешнего электромагнитного поля [29].

Экспериментальные данные для зависимостей действительной и мнимой частей импеданса от частоты насыщенной кислородом и дегазированной дистиллированной воды приведены на рис. 4, 5. Следует отметить, что данные эксперимента для насыщенной кислородом воды аналогичны результатам, полученным Грассо [2].

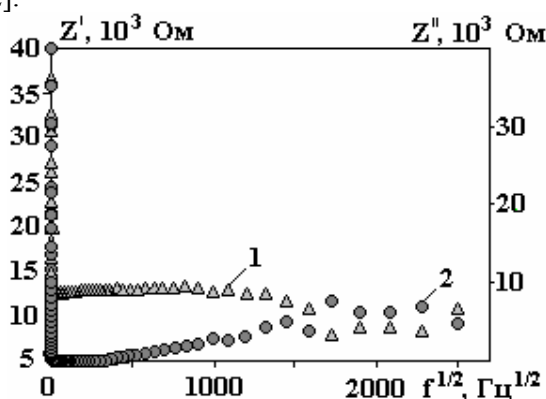


Рис. 4. Зависимость активной и реактивной составляющих импеданса от частоты для воды, не содержащей кислород. 1 – $f^{1/2}$ vs Z' Ом; 2 – $f^{1/2}$ vs Z'' Ом

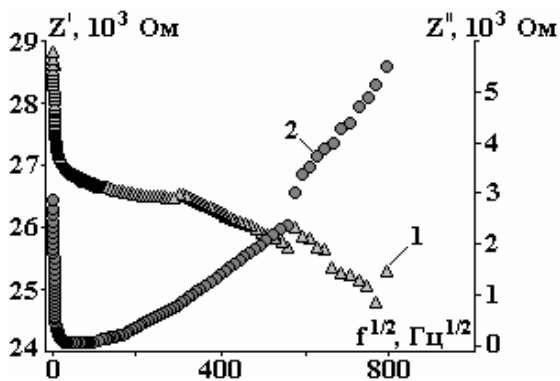


Рис. 5. Зависимость активной и реактивной составляющих импеданса от частоты для воды, содержащей кислород. 1 – $f^{1/2}$ vs Z' Ом; 2 – $f^{1/2}$ vs Z'' Ом

Обращает на себя внимание то, что с появлением кислорода в воде частотный диапазон изменяется на порядок (рис. 5) относительно воды, не содержащей кислород (рис. 4). Для воды, не содержащей кислород, данная модель работает до частот 0,25 МГц (рис. 4).

Для аргументации введения в схему элемента постоянной фазы СРЕ в исследованных системах рассмотрим возможные процессы на границе электрод–раствор при наложении переменного тока малой амплитуды. В этом случае не вся поверхность электрода участвует в электрохимической реакции, а только ее электроактивные участки. При этом происходит: 1 – зарядка емкости ДЭС; 2 – перенос заряда за счет одной или нескольких электрохимических реакций; 3 – пространственное разделение зарядов за счет диффузии в объеме раствора; 4 – зарядка емкости за счет специфической адсорбции компонентов раствора или продуктов электродной реакции. Два последних процесса являются функциями температуры и давления. Поэтому свойства элемента постоянной фазы (двухслойный конденсатор без прослойки изолятора) зависят от этих двух параметров. Элемент постоянной фазы, который формируется на границе раздела фаз с физически разными носителями тока [30], может указывать на появление нескольких неравновесных потоков при наличии, например, интермедиатов электрохимических реакций с участием кислорода [31, 32]. В этом случае активные промежуточные кислородсодержащие продукты формируют область пространственного (объемного) разделения заряда, подобную полупроводникам, облученным высокоэнергетическими потоками электронов [33].

Параметр $CPE-T$ отвечает за пространственное разделение зарядов за счет диффузии в объеме раствора, $CPE-P$ – за зарядку емкости за счет специфической адсорбции компонентов раствора или продуктов электродной реакции.

Зависимость амплитуды силы тока от амплитуды ЭДС подобна закону Ома, в котором роль сопротивления выполняет импеданс исследуемой электрохимической цепи. В него входят емкостное и индуктивное сопротивления в условиях наличия этих элементов в цепи. Полученные численные значения индуктивных и емкостных сопротивлений хорошо описывают поведение дистиллированной воды, содержащей кислород, если предположить, что в соответствии с моделью (рис. 3,б) в молекулярном кластере воды с кислородом происходит образование устойчивой дефектной области, формирующей систему «конденсатор и соленоид», причем сердечником соленоида является кислород.

Наличие индуктивного сопротивления в водных системах является предметом дискуссии [34]. Для прямого подтверждения различий в поведении воды и разбавленного электролита нами проведен эксперимент по передаче электромагнитного поля через исследуемые системы. Данные измерений представлены на рис. 6.

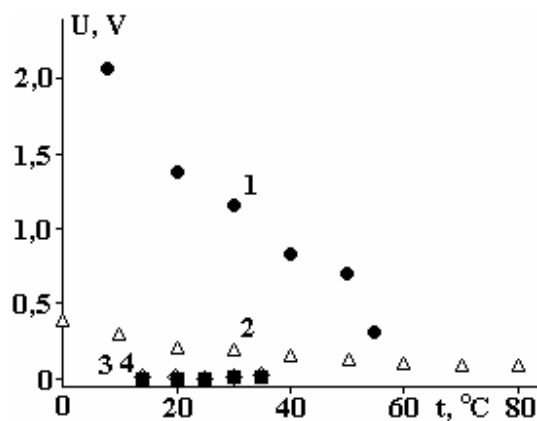


Рис. 6. Изменение отклика переменного напряжения в соленоиде: 1 – бидистиллированная вода, поливинилхлоридный каркас; 2 – бидистиллированная вода, стеклянный каркас, 3, 4 – 0,1 М KCl и 0,01 М Na₂SO₄, соответственно стеклянный каркас

В достаточно широком температурном диапазоне в присутствии электромагнитного поля в воде с ростом температуры наблюдается плавное падение отклика напряжения, который исчезает только при температуре 60⁰С. При этом в растворах электролитов (рис. 6, кривые 3–4) подобное явление не наблюдается. Таким образом, можно предположить, что чистая вода, содержащая кислород, имеет собственную устойчивую структуру, способную удерживать активные формы кислорода, формируя подобие микросоленоидов.

Различие величин отклика связано, по-видимому, с различной смачиваемостью материалов: поливинилхлорид гидрофобен, а стекло – гидрофильно. В этом случае дополнительные потери обусловлены образованием двойного электрического слоя на поверхности стекла, образующегося в результате специфической адсорбции воды.

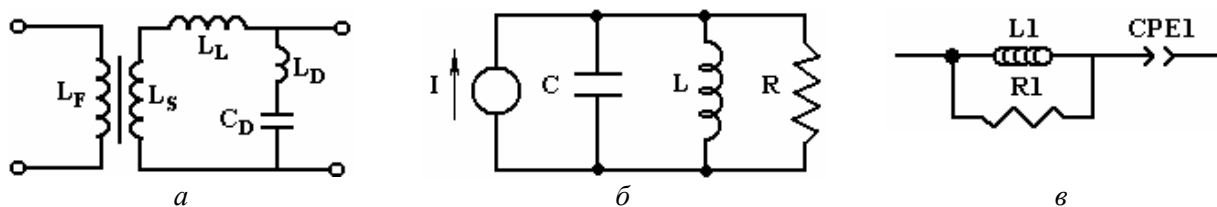


Рис. 7. Эквивалентные схемы: импульсного трансформатора с распределенной емкостью (а), импульсного трансформатора Лапласа [19] (б), электрохимической системы с водой, содержащей кислород (вторичная обмотка трансформатора, в)

Сравнительный анализ эквивалентных схем импульсных трансформаторов (рис. 7) обнаружил корреляцию элементов модельной цепи воды, содержащей кислород, с эквивалентными схемами импульсных трансформаторов, что позволяет предположить, что в диапазонах частот, имеющих отрицательное значение сдвига фазового угла, возможна импульсная трансформация энергии в электрохимической системе, содержащей воду с кислородом. В отсутствие кислорода подобная схема не реализуется.

Выводы

Наличие как положительного, так и отрицательного значения мнимой части импеданса указывает на равновероятную возможность реализации цепи как емкостного типа (двухслойный конденсатор без прослойки изолятора) с физически разными носителями тока, так и индуктивного в воде и разбавленных водных растворах электролитов, содержащих кислород.

Появление индуктивного сопротивления становится возможным, если в системе присутствуют частицы, обладающие собственным магнитным моментом. К таким частицам можно отнести активные формы кислорода.

Экспериментально установлено, что чистая вода, содержащая кислород, имеет собственную устойчивую структуру, способную удерживать активные формы кислорода.

Показано, что возможна импульсная трансформация энергии в электрохимической системе, содержащей воду, насыщенную кислородом, в диапазонах частот, имеющих отрицательное значение сдвига фазового угла. В отсутствие кислорода подобная схема не реализуется.

ЛИТЕРАТУРА

1. Bard A.J., Faulkner L.R. *Electrochemical Methods. Fundamentals and Applications*. John Wiley & Sons Inc., 2001. 850 p.
2. Grasso F., Musumeci F., Triglia A. Impedance Spectroscopy of Pure Water. *Il Nuovo Cimento*, 1990, **12**, 1117–1131.
3. Light T.S., Licht S., Bevilacqua A.C., Morashc K.R. The Fundamental Conductivity and Resistivity of Water. *Electrochemical and Solid-State Letters*. 2005, **8**(1), E16–E19.
4. Bresme F., Lervik A., Bedeaux D., Kjølstrup S. Water Polarization under Thermal Gradients. *Phys. Rev. Letters*. 2008, **101**(2), 020602 [4 pages].
5. Zwier T.S. The Structure of Protonated Water Clusters. *Science*. 2004, **304**, 1119–1121.
6. Miyazaki M., Fujii A., Ebata T., Mikami N. Infrared Spectroscopic Evidence for Protonated Water Clusters Forming Nanoscale Cages. *Science*. 2004, **304**, 1134–1136.
7. Sedláč M. Large-Scale Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids: I. Light Scattering Characterization. *J. Phys. Chem. B*. 2006, **110**(9), 4329–4339.
8. Sedláč M. Large-Scale Supramolecular Structure in Solutions of Low Molar Mass Compounds and Mixtures of Liquids: II. Kinetics of the Formation and Long-Time Stability. *J. Phys. Chem. B*. 2006, **110**(9), 4339–4347.
9. Сыроешкин А.В., Смирнов А.Н., Гончарук В.В. и др. Вода как гетерогенная структура. *Исследования в России*. 2006, 843. <http://zhurnal.ape.relarn.ru/articles/2006/088.pdf>
10. Goncharuk V.V., Smirnov V.N., Syroyeshkin A.V., Malyarenko V.V. Clusters and Gigantic Heterophase Water Clusters. *J. Water Chemistry and Technology*. 2007, **29**, 3–17.
11. Goncharuk V.V., Orehova E.A., Malyarenko V.V. Clusters and Gigantic Heterophase Water Clusters. *J. Water Chemistry and Technology*. 2008, **30**, 136–152.
12. Demangeat J-L. NMR Water Proton Relaxation in Unheated and Heated Ultrahigh Aqueous Dilutions of Histamine: Evidence for an Air-dependent Supramolecular Organization of Water. *Journal of Molecular Liquids*. 2009, **144**, 32–41.
13. Домрачев Г.А., Селивановский Д.А., Домрачева Е.А. и др. Роль нейтральных дефектов в структуре жидкой воды. *Ж. Структ. Хим.* 2004, **45**(4), 670–677.

14. Ab Initio Investigation of the Topology and Properties of Three-dimensional Clusters of Water (H₂O)_n / Sediki A., Lebsir F., Martiny L., Dauchez M., Krallafa A. *Food Chemistry*. 2008, **106**, 1476–1484.
15. Galashev A.E., Chukanov V.N., Galasheva O.A. Dielectric Characteristics of O₂ (H₂O)_i and (O₂)₂(H₂O)_i Clusters. *Computer-Aided Experiment. Colloid Journal*. 2006, **68**(2), 131–136.
16. Pershina K.D., Kazdobin K.A. Conductivity of Water Media as an Alternative of Electronic and Ionic Transfer. *Journal of Water Chemistry and Technology*. 2008, **30**(6), 358–367.
17. Knowles G., Lowden G.F. Methods for Detecting the End-point in the Titration of Iodine with Thiosulphate. *Analyst*. 1953, **78**(924), 159–164.
18. *Справочник по электрохимии* / Под ред. А.М. Сухотина. Л.: Химия, 1981. 488 с.
19. Графов Б.М., Укше Е.А. *Электрохимические цепи переменного тока*. М.: Наука, 1973. 128 с.
20. Фриш С.Э. *Курс общей физики. Т.2*. Гос. изд. физ.-мат. лит., 1962. С. 516.
21. Ho J.C.K., Tremiliosi Filho G. Simpraga, R. Conway B.E. Structure Influence on Electrocatalysis and Adsorption of Intermediates in the Anodic O₂ Evolution at Dimorphic α- and β-PbO₂. *J. Electroanal. Chem.* 1994, **366**, 147–162.
22. Bisquert J., Randriamahazaka H., Garcia-Belmonte G. Inductive Behavior by Charge-transfer and Relaxation in Solid-state Electrochemistry. *Electrochim. Acta*. 2005, **51**, 627–640.
23. Francoa D.V., Da Silva L.M., Wilson F.J., Boodts J.F.C. Influence of the Electrolyte Composition on the Kinetics of the Oxygen Evolution Reaction and Ozone Production Processes. *Braz. Chem. Soc.* 2006, **7**(4), 746–757.
24. Alves V.A., da Silva L.A., Boodts J.F.C. Surface Characterization of IrO₂/TiO₂/CeO₂ Oxide Electrodes and Faradaic Impedance Investigation of the Oxygen Evolution Reaction from Alkaline Solution. *Electrochim. Acta*. 1998, **44**, 525–1534.
25. Da Silva, L.M., de Faria L.A., Boodts J.F.C. Electrochemical Impedance Spectroscopic (EIS) Investigation of the Deactivation Mechanism, Surface and Electrocatalytic Properties of Ti/RuO₂(x)+Co₃O₄(1-x) Electrodes. *J. Electroanal. Chem.* 2002, **532**, 141–150.
26. Qian S.Y., Conway B.E., Jerkiewicz G. Comparative Effects of Adsorbed S-species on H Sorption into Pd from UPD and OPD H: a Kinetic Analysis. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2000, **25**, 539–50.
27. Macdonald J.R. *Impedance Spectroscopy*. John Wiley and Sons: New York, 1987.
28. Bratko D., Daub C.D., Luzar A. Water-mediated Ordering of Nanoparticles in an Electric Field. *Faraday Discuss.* ** 2009, **141**, 31–39.
29. Skúlason E., Karlberg G.S., Rossmeisl J. et al. Density Functional Theory Calculations for the Hydrogen Evolution Reaction in an Electrochemical Double Layer on the Pt(111) Electrode. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2007, **9**, 3241–3250.
30. Плесков Ю.В. Синтетический алмаз в электрохимии. *Успехи химии*. 1999, **68**(5), 416–429.
31. Компан М.Е., Кузнецов В.П., Малышкин В.Г. Нелинейный импеданс твердотельных энергонакопительных конденсаторов-ионисторов. *Журнал технической физики*. 2010, **80**(5), 100–106.
32. Ёлкин В.В., Маршаков А.И., Рыбкина А.А., Малеева М.А. Интерпретация импеданса с отрицательной емкостью и элементами постоянной фазы на железном электроде в слабокислых средах. *Электрохимия*. 2011, **47**(2), 147–158.
33. Поклонский Н.А., Горбачук Н.И., Шпаковский С.В., Wiecek A. Эквивалентная схема замещения кремниевых диодов, облученных высокими флюенсами электронов. *Журнал технической физики*. 2010, **80**(10), 74–82.
34. *Inductance in Electrochemistry*: <http://www.consultrsr.com/resources/eis/index.htm>

Поступила 30.06.11

После доработки 10.08.11

Summary

Conductivity of the distilled water and diluted electrolytes in the presence and absence of dissolved oxygen is studied. It is established, that the pure water containing oxygen has its own structure, capable to keep active forms of oxygen. Conductivity is realized as a result of movement of protons in molecular clusters of H₂O, and conditions of change of this structure arise at an influence of an electromagnetic field and presence of particles of oxygen active forms possessing own magnetic moment. Presence of both positive, and negative values of an imaginary part of an impedance spectra specifies in equiprobable possibility of realization of a chain both capacitor, and inductive type. It is revealed, that a pulse transformation of energy in the electrochemical system containing water, saturated with oxygen is possible in ranges of the frequencies having negative values of an impedance phase angle shift. In the absence of oxygen such a scheme is not realized.

АНОМАЛЬНОЕ ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ СО-W ПОКРЫТИЙ ИЗ ЦИТРАТНОГО ЭЛЕКТРОЛИТА КАК СЛЕДСТВИЕ ОБРАЗОВАНИЯ МНОГОЯДЕРНЫХ ГЕТЕРОМЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОМПЛЕКСОВ В РАСТВОРЕ

С.С. Белевский, С.П. Ющенко, А.И. Дикусар

*Институт прикладной физики АН Молдовы,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова, dikusar@phys.asm.md*

Показано, что аномальное электроосаждение Со-W покрытий из цитратного электролита является следствием образования в растворе многоядерных гетерометаллических комплексов, состав которых определяется рН раствора и приэлектродного слоя.

УДК 541.138.2

Индукцированное соосаждение металлов группы железа с тугоплавкими металлами (W, Mo, Re) относится к категории так называемого "аномального" электроосаждения, поскольку тугоплавкие металлы не осаждаются самостоятельно из водных растворов. При электроосаждении же из растворов, содержащих соли металлов группы железа (Fe, Co, Ni), происходит их соосаждение с образованием сплавов с высоким содержанием тугоплавкого металла и обладающих уникальными физико-механическими свойствами [1]. Однако механизм этого процесса служит предметом дискуссий [2–4].

При его разработке принципиальным является ответ на вопрос, происходит ли получение сплава в результате электроосаждения из соответствующего гетерометаллического комплекса, образующегося непосредственно в электролите [4], или оно является следствием восстановления из интермедиа, содержащего металл группы железа и тугоплавкий металл, образующегося электрохимически (см., например, [2–3]).

С целью ответа на этот вопрос на примере цитратного электролита для получения Со-W сплавов было проведено его гель-хроматографическое разделение на составляющие с различной молекулярной массой (см. также [5]).

Разделению подвергались электролиты, содержащие (моль/л): CoSO_4 (0,2), Na_2WO_4 (0,2), H_3BO_3 (0,65), лимонную кислоту (0,04), цитрат натрия (0,25) – и характеризующиеся различными значениями рН: от 5 до 8.

Результаты проведенных экспериментов показывают, что исследуемый электролит для получения СоW сплавов не содержит в своем составе простых веществ (компонентов, используемых при его приготовлении). Электролит представляет собой смесь комплексных соединений.

Элюентом при гель-хроматографическом разделении в одних случаях являлась вода, а в других – буферная смесь, состоящая из всех компонентов электролита в тех же концентрациях, за исключением Na_2WO_4 и CoSO_4 . Данный подход позволил проводить хроматографию в двух режимах: при большом избытке цитрат-иона (способствует «достройке» цитрат-ионами комплексных соединений, содержащихся в электролите, до комплексов с большей молекулярной массой) и соответственно при его отсутствии, когда возможен только распад нестабильных комплексных соединений электролита вследствие их диссоциации.

При использовании в качестве эталона соединения (витамин В12) с точно известной молекулярной массой (1355 г/моль) показано увеличение молекулярной массы комплексов, происшедшее в присутствии избытка цитрат-иона, приводящее к образованию комплексов с молекулярной массой, значительно превышавшей 1355 г/моль. При отсутствии цитрат-ионов в элюенте молекулярная масса получаемых при гель-хроматографическом разделении комплексных соединений была ниже этой величины.

Более подробное хроматографическое исследование с использованием в качестве элюента воды показало, что увеличение рН электролита (от 5,0 до 8,0) приводит к существенному повышению молекулярной массы входящих в его состав комплексов. При рН = 5,0 молекулярная масса комплексных соединений, входящих в состав электролита, является относительно малой (существенно меньше 1200 г/моль). При рН = 7,0 в растворе обнаруживаются комплексы с молекулярной массой около 1200 г/моль, а при рН = 8,0 их доля преобладает (около 90%).

Установлено, что одним из составляющих электролита служит анион $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ с молекулярной массой 992 г/моль, имеющий подобное кубу строение [6]. Это было показано совпадением положений пиков на гель-хроматограмме растворов синтезированного $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ и полученного в результате разделения электролита.

Показано, что высокомолекулярными комплексными соединениями, характеризующимися вышеупомянутыми значениями молекулярных масс, являются только анион $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$ и гетерополиядерный Co-W-цитратный комплекс, соотношение Co:W в котором равно 1:1. Установлено, что гетерополиядерный Co-W-цитратный комплекс формируется в электролите, а увеличение Ph благоприятно влияет на его формирование.

Очевидно, что электроосаждение Co-W сплава происходит из гетерополиядерного Co-W-цитратного комплекса. Показана возможность электроосаждения Co из аниона $[\text{Co}_4\text{Cit}_4]^{8-}$.

Можно предположить, что элементный состав формируемых при электроосаждении Co-W покрытий определяется, с одной стороны, составом гетерополиядерного комплекса, а с другой – Ph приэлектродного слоя, зависящего от скорости параллельной реакции выделения водорода (определяемой как потенциалом электроосаждения, так и гидродинамическими условиями) [7]. Увеличение Ph приэлектродного слоя сдвигает равновесие комплексообразования в сторону образования продуктов с высокой молекулярной массой.

Свидетельства осаждения Co-W покрытий из соответствующих Co-W комплексов, образующихся в растворе, ранее были представлены в [8] на примере электроосаждения их из глюконатных электролитов.

Работа выполнена в рамках бюджетного финансирования АН Молдовы (Проект № 11.817.05.05А «Электрофизикохимические методы получения и обработки новых материалов и покрытий, обладающих улучшенными функциональными свойствами»).

ЛИТЕРАТУРА

1. Brenner F. *Electrodeposition of Alloys*. Vol. I & II. New York: Academic Press Inc. 1963.
2. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. I. An Experimental Investigation of Ni–Mo Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1996, **143**(3), 885–892.
3. Podlaha E.J., Landolt D. Induced Codeposition. II. A Mathematical Model Describing the Electrodeposition of Ni–Mo Alloys. *J. Electrochem. Soc.* 1996, **143**(3), 893–899.
4. Eliaz N., Gileadi E. Induced Codeposition of Alloys of Tungsten, Molybdenum and Rhenium with Transition Metals. *Modern Aspects of Electrochemistry*. 2008, **42**, 191–301.
5. Belevskii S.S., Kosova A.P., Yushchenko S.P., Yahova E.A., Shulman A.I., Dikusar A.I. Changes in the Properties of Citrate Electrolyte Used to Manufacture Cobalt-Tungsten Coatings. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2011, **47**(1), 4–8.
6. Hudson T.A., Berry K.J., Moubaraki B., Murray K.S., Robson R. Citrate, in Collaboration with a Guanidinium Ion, as a Generator of Cubane-like Complexes with a Range of Metal Cations: Synthesis, Structures, and Magnetic Properties of $[\text{C}(\text{NH}_2)_3]_8[(\text{MII})_4(\text{cit})_4] \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ (M=Mg, Mn, Fe, Co, Ni, and Zn; cit=Citrate). *Inorg. Chem.* 2006, **45**(9), 3549.
7. Belevskii S.S., Cesiulis H., Tsyntaru N.I., Dikusar A.I. The Role of Mass Transfer in the Formation of the Composition and Structure of CoW Coatings Electrodeposited from Citrate Solutions. *Surf. Eng. Appl. Electrochem.* 2010, **46**(6), 570–578.
8. Weston D.P., Hurriss S.J., Shipway P.H., Weston N.J., Yap C.N. Establishing Relationship between Bath Chemistry Electrodeposition and Microstructure of Co-W Alloy Coatings Produced from a Gluconate Bath. *Electrochim. Acta.* 2010, **55**, 5695–5708.

Поступила 10.11.11

Summary

It is shown, that anomalous electrodeposition of Co-W coatings in citrate electrolyte occurs as a result of formation in a bulk solution of the multinuclear heterometallic complexes with structure defined by solution and near-electrode layer pH.

New book

Nanocoatings and Ultra-thin Films: Technologies and Applications

by A. S. H. Makhlouf, Ion Tiginyanu (Ed.)
Woodhead Publishing Ltd, 2011.

Nanocoatings and ultra-thin films: Technologies and applications is both a reference book and a tutorial for understanding the most common thin-films and coating techniques. The book encompasses recent approaches and future trends in coating and thin films technology, looking at essential innovations in the development of industrial nanocoatings and ultra-thin films based on new findings resulting from basic and applied research in the fields of both physics and chemistry.

Ultra-thin films and nanocoatings play a major role in many areas such as micro- and nanoelectronics, machine building, car and aircraft manufacturing, robotics, etc. Nanocoatings, in particular, represent the interface between the product and the environment and therefore determine not only aesthetic aspects of goods, but also important specific properties such as, for example, anti-corrosion, self-cleaning, chemical and scratch resistance, etc. The term 'nanocoatings' is usually used when the coating is nanostructured or its thickness is in the nanometer scale. Nanostructuring is usually applied because of its ability to increase hydrophobicity, radiation hardness, and corrosion resistance and because it makes materials much more flexible.

The goal of this book is to discuss the basics of ultra-thin films and nanocoatings technologies and their synthesis techniques, surface characterization, and performance for possible industrial applications. It addresses important questions frequently posed by end-users such as design engineers, coaters, and coatings suppliers in their quest for multifunctional and superior coating qualities for industrial applications. The contributions in this book emphasize thin films, self-healing coatings, self-cleaning coatings, super-hard nanocoatings, corrosion, tribological, nano-ceramic and nanocomposite coatings with respect to their mechanical and physical properties.

Chapter 1 addresses the most common coating techniques. It includes recent developments and future trends in coatings technology and considers the essential innovations in the development of industrial coatings. The chapter highlights future improvements in coating processes based mainly on: reduction of the number of coating layers; full automation of the coating process; controlling the end product colour through a module method and automatic quality control.

Chapter 2 discusses the nanostructuring of thin films of amphiphilic macromolecules and nanomaterials at the air–water interface. The chapter introduces several synthesized amphiphilic materials which have been recently used in the Langmuir–Blodgett (LB) technique. The surface chemistry and properties of the synthesized amphiphilic materials at the air – water interface are also described. Examples of thin films applications using the LB technique are discussed.

Chapter 3 provides a comprehensive analysis of vacuum deposition methods for nanocoating and the production of functional graded (FG) multilayers. A general approach of the FG layer-by-layer synthesis is based on a paradigm of the type of connectivity of the internal structure. The objective of the chapter is to demonstrate the particularities and versatility of PVD, CVD, laser-, electron-, and ion-assisted technologies in the engineering of the FG nanocoatings with control microstructure. The chapter also provides a description of the nanoperspectives of FG thin films and surface structures with nanoelectromechanical systems (NEMS) properties.

Chapter 4 discusses surface-initiated polymerization for nanocoatings. In this chapter, thin polymer layer–surface conjugates are proposed as appropriate materials for studying surface/interface physicochemical properties and material interactions with the environment, allowing performance control over the entire system. Recent advances in surface-attached polymer layers are presented, and thermodynamic and kinetic aspects of polymer physi- and chemisorption are discussed. The chapter also summarizes the preparation methods for polymer-grafted surfaces with the emphasis on controlled processes able to achieve polymer surfaces meeting well-defined criteria. A comparison between the unique properties of polymer brushes and the bulk characteristics or the physisorbed layers is highlighted.

Chapter 5 reports the most common and advanced methods for characterization and surface-sensitive analysis of nanocoatings and ultra-thin films. A correlation between the linear potential sweep and impedance measurements for copper specimens under different tarnishing treatments is discussed. The changes in the dielectric constant caused by water absorption and the pigment/polymer proportions and porosity of the organic coatings are described with a reasonably good approximation using electrochemical methods. These coatings are characterized by different analytical techniques such as AFM, XPS, infrared, Raman and Mössbauer spectroscopies, XRD, ion spectroscopy, glow discharge optical emission spectroscopy, electronic microscopy, scanning acoustic microscopy, and the Kelvin probe force microscopy.

Chapter 6 provides an overview of conventional and advanced coatings for industrial applications and describes the role of coating technologies in some important industrial applications. The chapter also presents a

critical review of recent research-and-development work on advanced coatings such as smart coatings, 'super'-hard coatings, multifunctional coatings, .etc. The most important aspects of coating technologies for the automotive industry and for sensing, packaging, and biocompatible applications are discussed.

Chapter 7 provides a general overview of the main types of nanocoatings for architectural window glass. Glass plays an important role in building design because of its influence on thermal and visual comfort in buildings. Highly transparent coatings are deposited onto architectural windows to be employed in commercial and residential buildings for the purpose of saving energy for heating and air conditioning. They offer environmental benefits because they reduce heat loss and allow passive solar heat gain, reducing the energy consumption required to heat a building as well as energy related CO₂ emissions from buildings.

Chapter 8 discusses the challenges of nanocoatings and ultra-thin films for packaging applications. Packaging technology is of strategic importance as it can be a key to competitive advantage in modern industry. An innovative pack design can open up new distribution channels, providing a better quality of presentation, enabling lower costs, increasing margins, enhancing brand differentiation, product safety and integrity, and improving the logistics service. Thus, there is a persistent challenge to provide cost-effective pack performance, with health and safety being of paramount importance. At the same time, there is a continuous legislation and political pressure to reduce the amount of packaging used and packaging waste. The chapter reports a variety of polymers currently used in packaging and the most widely used plastics in flexible packaging. It also reports different designs and processing techniques used to produce packaging products.

Chapter 9 deals with conventional coating technologies and smart nanocoatings for corrosion protection in aerospace engineering. The types and factors which influence corrosion are reviewed as well as the protective coatings that have been in use or which have shown potential for future applications. In addition, particular attention is given to functional nanocoatings for sensing corrosion, nanostructured coatings which self-heal when either corrosion starts or the corrosivity of the environment becomes critical, and other coating properties important in reducing maintenance costs. The chapter concludes that fundamental and applied research in the area of sensor-based, corrosion active and anti-icing/self-cleaning smart coatings is expected to grow in the near future, contributing to the generation of high performance, added-value products.

Chapter 10 discusses nanoimprint lithographic (NIL) techniques for electronics applications. The potential of these techniques to surpass photolithography in resolution, and, at the same time, to allow mass fabrication at a lower cost is highlighted. Current and potential uses of NIL are discussed in such fields as data storage, optical components, image sensors, and phase change random access memory devices. Challenges faced by nanoimprint lithography in becoming a standard fabrication technique are also considered.

Chapter 11 addresses some technological approaches for the fabrication of ultra-thin membranes for sensor applications and flexible, stretchable, foldable electronics. The discussion focuses on graphene and two dimensional sheets of layered compounds. The potential to build multifunctional 3D nanoarchitectures based on 2D graphene hybridized with 1D semiconductor nanostructures is highlighted. The chapter also reviews the fabrication of ultra-thin GaN membranes of nanometer scale thickness by using the concept of surface charge lithography based on low energy ion treatment of the sample surface with subsequent photoelectrochemical etching.

Chapter 12 discusses the use of nanostructured coatings as tribological surfaces for both friction and wear reduction with examples from state-of-the-art research. The chapter gives a general overview of common friction and wear mechanisms encountered in engineering applications. Moreover, it provides a brief review of methods used to deposit nanostructured coatings on substrates. Different advanced techniques for friction and wear characterization of nanostructured coatings and the scale dependence of tribological properties are discussed. The challenges encountered in extrapolating laboratory experiments to field applications are discussed.

Chapter 13 looks at the concept of smart materials/coatings – terms usually applied to materials able to change their properties in response to an external stimulus such as light or temperature. New insight is provided into self-cleaning smart coatings and the chapter expands to cover the major features of the photocatalytic materials developed to date. The chapter also gives a historical overview of TiO₂ photocatalysis in order to clarify the fundamental characteristics of the photocatalysis processes that take place on TiO₂ surfaces. The electronic processes are also discussed, highlighting the main factors controlling the intensity of light absorption by the molecule or substrate. The chapter discusses actual and potential applications of TiO₂ photocatalysis in industry and in the development of self-cleaning glass materials, giving some practical examples of the application of TiO₂ nanoparticles in environment protection.

The book is targeted for researchers working in the fields related to nanotechnologies, materials science, nanocoatings and ultra-thin thin films. It is also recommended for students and PhD students from the fields involved.

The book was presented to the scientific community of the Republic of Moldova by Mircea Bologa, Ion Bostan and Teodor Shishianu, members of the Academy of Sciences of Moldova, at the Academy of Sciences of Moldova, on November 25, 2011.

III Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии» (г. Плес, Россия)

В третий раз в г. Плес, Ивановской области, Российская Федерация, с 3 по 7 октября 2011 года прошла III Международная научно-техническая конференция «Современные методы в теоретической и экспериментальной электрохимии». Ее организаторами выступили: Российская Академия наук; Ивановский государственный химико-технологический университет; Институт химии растворов им. Г.А. Крестова РАН; Российское химическое общество им. Д.И. Менделеева; Российская академия естественных наук; Академия инженерных наук им. А.М. Прохорова. В состав Оргкомитета вошли ведущие специалисты в области электрохимии и смежных отраслей знаний из ведущих научных центров России и зарубежья.

Открыли встречу председатель оргкомитета проф. В.И. Парфенюк и проректор по научно-организационной работе и международному сотрудничеству ИГХТУ проф. С.А. Сырбу, отметившие широкую географию, большой состав участников и неизменный интерес электрохимиков со всей России, ближнего и дальнего зарубежья к работе конференции. Участники конференции рассмотрели широкий круг вопросов в области электрохимии, представленный в различных секциях.

В работе конференции приняли участие более 300 ученых из многих регионов Российской Федерации (Москвы, Казани, Махачкалы, Санкт-Петербурга, Иванова, Костромы, Воронежа, Норильска, Сарпула, Уфы, Саратова, Новомосковска, Кирова, Новочеркаска, Хабаровска, Астрахани, Пензы, Тамбова и др.), а также из других стран: Молдовы, Казахстана, Украины, Армении, Азербайджана, Греции, Северной Ирландии. В конференции приняли участие представители: Института химии растворов им. Г.А. Крестова РАН, Института органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН, Института элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, Института прикладной физики АН Молдовы, Института физики им. Х.И. Амирханова и Аналитического центра коллективного пользования Дагестанского научного центра РАН, Межведомственного отделения электрохимической энергетики НАН Украины. Было заслушано и обсуждено 11 пленарных, 31 устный и 119 стендовых докладов, посвященных обобщению результатов экспериментальных и теоретических исследований в области электрохимии.

Выступили не только известные ученые в области электрохимии, но студенты, аспиранты и молодые ученые с обсуждением важнейших вопросов теоретической и экспериментальной электрохимии. Каждый доклад сопровождался обсуждениями, многочисленными вопросами и плодотворными дискуссиями. В рамках конференции был проведен конкурс на лучший доклад среди молодых ученых, и конкурсная комиссия, в которую входили члены оргкомитета и ведущие ученые – председатели секций конференции, назвала победителей. Дипломом первой степени за лучший доклад награжден С.А. Силкин (Приднестровский госуниверситет), диплом второй степени получила Л.З. Латыпова (Институт органической и физической химии им. А.Е. Арбузова Казанского научного центра РАН).

Форум прошел на высоком научном уровне. Были высказаны слова благодарности организаторам конференции, сумевшим составить обширную программу выступлений, собрать докладчиков из разных городов, но и наладить общение участников конференции, познакомить их с историей и достопримечательностями Плеса.

А.И. Дикусар, В.И. Парфенюк