

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

**В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко,  
Ю. І. Коваленко, М. О. Бондаренко, Р. П. Гайдаш**

# **Покриття у приладобудуванні**

*Рекомендовано Вченою радою НТУУ «КПІ»*

**Монографія**

Київ  
НТУУ «КПІ»  
2016

УДК 621.793:681.2  
ББК 34.9+34.64  
П48

*Рекомендовано Вченою радою НТУУ «КПІ»  
(Протокол № 6 від 06.06.2016 р)*

**Рецензенти:**

*В. М. Волкогон*, д-р техн. наук, проф.  
Інститут проблем матеріалознавства ім. І. М. Францевича НАН України

*С. А. Клименко*, д-р техн. наук, проф.  
Інститут надтвердих матеріалів ім. В. М. Бакуля НАН України

**Відповідальний редактор**

*М. В. Філіпова*, канд. техн. наук, доц.  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут»

**П48**

**Покриття у приладобудуванні** : монографія / В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик,

Ю. Ю. Бондаренко та ін. - Київ : НТУУ «КПІ». Вид-во «Політехніка». 2016. - 360 с.: іл. 106; табл 5. : іл. –  
Бібліогр. : с. 355-360. - 300 пр.

**ISBN 978-966-622-792-1**

Систематизовано матеріали основних типів та властивостей покриттів, методів і засобів їх формування у приладобудуванні. Розглянуто основні механізми й моделі формування тонких покриттів, які наносять на різноманітні поверхні виробів точною приладобудування, а також основні стадії росту плівок та дефекти, які виникають у процесі формування. Приділено увагу застосуванню функціональних покриттів у приладобудуванні, основним фізичним та хімічним методам їх отримання. Наведено основні режими й особливості формування функціональних покриттів

Для студентів, магістрів, аспірантів вищих технічних навчальних закладів, які спеціалізуються за напрямом підготовки «Приладобудування», а також викладачам, науковим співробітникам та фахівцям у галузі приладобудування

**УДК 621.793:681.2**  
**ББК 34.9+34.64**

© В. С. Антонюк, Г. С. Тимчик, Ю. Ю. Бондаренко,  
Ю. І. Коваленко, М. О. Бондаренко, Р. П. Гайдаш, 2016  
©НТУУ «КПІ» (ПБФ), 2016

ISBN 978-966-622-792-1

## ЗМІСТ

Вступ .....	6
<b>1. Покриття у приладобудуванні .....</b>	<b>10</b>
1.1 Загальні відомості про покриття у приладобудуванні .....	15
1.2 Типи покриттів .....	23
1.2.1 Металеві покриття .....	23
1.2.2 Неметалеві покриття .....	29
1.2.2.1 Діелектричні покриття .....	36
1.2.2.2 Покриття стійкі до окислення .....	44
1.2.2.3 Багатопроменева інтерференція в тонких діелектричних шарах .....	47
1.2.3 Органічні покриття .....	50
1.2.4 Лакофарбові покриття .....	53
1.2.5 Мультифункціональні багат шарові покриття .....	55
1.2.6 Ультратонкі та субатомні покриття для нанотехнологій .....	63
1.3 Основні механізми та моделі формування тонких покриттів .....	68
1.4 Стадії росту плівок .....	77
<b>2. Області застосування покриттів у приладобудуванні .....</b>	<b>85</b>
2.1 Види покриттів .....	85
2.1.1 Фільтруючі покриття .....	86
2.1.2 Покриття, що змінюють показник заломлення .....	95
2.1.3 Віддзеркалюючі покриття .....	98
2.1.4 Просвітлюючі покриття .....	102
2.1.5 Декоративні та захисні покриття .....	111
2.1.6 Покриття з високими механіко-експлуатаційними характеристиками .....	113
2.1.7 Покриття стійкі до агресивної дії середовища .....	121
2.1.8 Електропровідні та напівпровідникові покриття .....	122
2.1.9 Покриття зі спеціальними функціональними властивостями .....	136
2.1.10 Поляризаційні покриття .....	149

2.2 Дефекти, що виникають в процесі формування плівки .....	150
2.3 Застосування покриттів у нанотехнологіях .....	160
<b>3. Фізичні методи та засоби отримання покриттів .....</b>	<b>172</b>
3.1 Механізми утворення покриття на підкладинці .....	173
3.2 Методи утворення покриттів термовакuumним напилюванням .....	181
3.2.1 Резистивне нагрівання .....	185
3.2.2 Дугове нагрівання .....	189
3.2.3 Електронно-променеве нагрівання .....	191
3.2.4 Лазерне випаровування .....	193
3.3 Йонно-плазмові методи отримання тонких плівок .....	195
3.3.1 Високочастотне індукційне нагрівання .....	197
3.3.2 Катодне розпилення .....	199
3.3.3 Магнетронне розпилювання-напилювання .....	203
3.3.4 Напилювання під дією високочастотного електромагнітного поля .....	207
3.3.5 Вакуумне конденсаційне напилювання покриттів термічним випаровуванням .....	210
3.3.6 Вакуумне конденсаційне напилювання покриттів вибуховим розпиленням .....	211
3.3.7 Напилювання покриттів вибуховим розпиленням матеріалу дугою низького тиску .....	212
3.3.8 Реактивне розпилювання .....	215
3.4 Йонно-променеві методи отримання тонких плівок .....	216
3.5 Молекулярно-променева епітаксія .....	219
3.5.1 Вакуумне конденсаційне напилювання покриттів йонним розпиленням .....	222
3.5.2 Вакуумне конденсаційне реакційне напилювання покриттів .....	227
3.6 Обладнання для отримання покриттів фізичними методами .....	228
<b>4. Хімічні методи та засоби отримання покриттів .....</b>	<b>242</b>
4.1. Хімічні вакуумні методи .....	242

4.1.1 Реактивне катодне розпилення .....	243
4.1.2 Газофазна МОС-гідридна епітаксія з використанням металоорганічних сполук .....	244
4.1.3 Рідкофазна епітаксія .....	245
4.2 Хімічні безвакуумні методи .....	248
4.2.1 Електрохімічне осадження покриттів .....	248
4.2.2 Хімічна рідинна металізація .....	253
4.2.2.1 Взаємодія діелектричної поверхні з рідкими середовищами .....	284
4.2.2.2 Обладнання для хімічного осадження металевих покриттів .....	288
4.2.2.3 Отримання молекулярних моно- та мультишарів на основі органічних речовин (метод Ленгмюра-Блоджетт) .....	295
4.2.3 Хімічне осадження з газової фази .....	313
4.2.3.1 Газотранспортні реакції .....	313
4.2.3.2 Особливості отримання епітаксіальних покриттів .....	319
4.2.4 Формування діелектричних покриттів шляхом окислення поверхонь .....	331
4.2.4.1 Термічне окислення .....	331
4.2.4.2 Анодне окислення .....	332
4.2.5 Метод розпилювального піролізу .....	337
4.2.6 Золь-гель методи .....	345
Заключення .....	351
Список літературних джерел .....	354

## ВСТУП

У виробництві сучасних приладів все більшу роль відіграють фізичні й хімічні властивості та процеси нанесення покриттів, які надають елементам виробів точного приладобудування функціональні, захисні та декоративно-захисні властивості, що забезпечують їх надійну та довговічну роботу в різних експлуатаційних умовах.

Нині розробляються і широко застосовуються нові методи та режими процесів формування функціональних покриттів різної товщини (від нанометричних ультратонких – до товстих мікрометричних і навіть міліметрових) з можливістю надання специфічних фізико-механічних та експлуатаційних властивостей.

Активно проводяться роботи з удосконалення методів отримання тонкоплівкових мікроелементів, у тому числі елементів напівпровідникової пам'яті і логічних елементів для обчислювальних машин та комп'ютерних систем. Такі методи все ширше застосовують для вирішення багатьох складних технічних завдань, коли інші технологічні процеси непридатні або малоефективні.

Інтенсифікація технологічних процесів формування покриттів, отримання одно- та багат шарових плівок зі специфічними властивостями, механізація і автоматизація процесів їх виготовлення визначили потребу в написанні цієї монографії, в якій на сучасному рівні викладені питання, пов'язані з основними властивостями, механізмами формування покриттів у приладобудуванні, а також методами та засобами їх отримання, з урахуванням досягнень не лише вітчизняного, але й зарубіжного досвіду.

У монографії робиться спроба освітлення комплексу питань, які можуть бути цікаві, в першу чергу, студентам, магістрам інженерних спеціальностей вищих навчальних закладів освіти та фахівців, що працюють в різних областях точного приладобудування, виготовлення елементів персональних комп'ютерів, радіоелектронного виробництва тощо.

Монографія підготовлена колективом авторів, що у більшості своїй є фахівцями в області отримання та дослідження тонких покриттів та мають оригінальні роботи, головним чином з тих питань, які ними тут викладаються.

В монографії наводяться рекомендації по вибору оптимальних покриттів необхідних функціональних властивостей та товщини, що забезпечують надійну роботу приладів при заданих експлуатаційних умовах, і з надання елементам та виробам точного приладобудування відповідного товарного вигляду. Слід відмітити, що в рекомендаціях по вибору покриттів враховуються сучасні вимоги технічної естетики і ергономіки.

Значне місце в монографії приділено питанням підготовки поверхні до формування різного виду покриттів. Приведені порівняльні дані сучасних способів підготовки поверхонь, таких як магнітоабразивна, гідромеханічна, йонна, електромагнітна тощо.

Детально освітлюються хімічні, електрохімічні та фізичні методи підготовки поверхні. При цьому виділена проблема заміни горючих розчинників негорючими і застосування сучасних миючих засобів на основі поверхнево-активних речовин. Певною мірою освітлені питання ультразвукового очищення і застосування в деяких випадках для цієї мети електрогідравлічного ефекту.

У першому розділі, присвяченому класифікації та формуванню покриттів у приладобудуванні описуються загальні відомості про них. Це в першу чергу їхні оптичні, фізико-механічні, хімічні та інші властивості.

З оптичних властивостей особлива увага приділяється спектральним властивостям покриттів, які розширюють робочий діапазон та номенклатуру спектральних приладів, що безперервно розширюються; посилення вимог до променевої стійкості і міцності покриттів, поєднання можливості віддзеркалення (пропускання) і формування хвильового фронту відбитого випромінювання або випромінювання, що пройшло.

В деяких випадках виникає потреба у покриттях, що посилюють вимоги до їх поляризаційних властивостей.

Тому в розділі розглянуті окремі специфічні типи покриттів: антиблікові, дзеркальні, світло- та спектроподільні, фільтруючі та поляризаційні тощо.

З достатньою повнотою освітлені основні механізми та моделі формування тонких покриттів, а також стадії росту плівок.

Окремо розглянуто застосування покриттів у нанотехнологіях.

Однією з актуальних проблем в приладобудуванні є поліпшення технології отримання покриттів (особливо тонких та багат шарових), що неможливе без усунення причин виникнення дефектів в процесі формування плівки.

Поліпшення якості плівок неможливе без виявлення причин та розуміння механізмів виникнення таких дефектів, тому, в даному розділі також наводяться конкретні технологічні рекомендації з питань усунення дефектів покриттів.

У другому розділі, присвяченому методам та засобам отримання покриттів у приладобудуванні, наводяться відомості про фізичні вакуумні, так про хімічні (як вакуумні, так і невакуумні) методи осадження.

Значне місце займає опис механізмів утворення покриття на підкладинці, а також обладнання для реалізації цих технологій. Ці питання досі висвітлювалися зазвичай в спеціальній літературі і в монографію включаються вперше.

Значна увага приділяється технології нанесення покриттів, як на металеві, так і на діелектричні підкладинки.

Наводяться нові дані з отримання молекулярних моно- та мультишарів на основі органічних речовин за методом Ленгмюра-Блоджетт.

У цьому ж розділі розглядаються технологічні процеси отримання покриттів методами розпилювального піролізу та золь-гель методами.

У монографії висвітлені технології отримання неметалевих покриттів для захисних, захисно-декоративних та функціональних цілей за допомогою як фізичних, так і хімічних методів.

У зв'язку з безперервним ускладненням завдань, що вирішуються при



формуванні покриттів, значним числом чинників, що впливають на протікання процесів осадження та їх властивості, великою складністю досліджень в цій області, а іноді і неможливістю оптимального рішення поставлених завдань звичайними методами, в монографії наводяться сучасні методи математичного планування проведення технологічного експерименту.

При описі устаткування для формування покриттів велика увага приділяється механізації і автоматизації технологічних процесів формування покриттів, значне місце відводиться сучасному устаткуванню, автоматичному регулюванню режимів нанесення і наводяться результати застосування автоматизованих систем управління технологічними процесами.

Необхідно підкреслити, що автори не ставили перед собою завдання описати усі досягнення отримання покриттів у сучасному приладобудуванні, а хотіли лише освітити основні питання отримання функціональних, захисних та захисно-декоративних покриттів.

Автори сподіваються, що їх праця сприятиме подальшому розвитку методів та засобів отримання та застосування покриттів в галузях точного приладобудування.

## РОЗДІЛ 1

### *ПОКРИТТЯ У ПРИЛАДОБУДУВАННІ*

Впровадження різноманітних сучасних приладів і методів дослідження в різні галузі науки і техніки призводить до необхідності створення як одношарових, так і багатошарових металевих, діелектричних та металодіелектричних систем з унікальними властивостями [1-3].

Це в першу чергу оптичні, фізико-механічні, хімічні та інші функціональні властивості.

З оптичних властивостей слід згадати спектральний діапазон роботи приладів, що безперервно розширюється; підвищення вимог до променевої стійкості і міцності покриттів, поєднання можливості віддзеркалення (пропускання) і формування хвильового фронту відбитого випромінювання або випромінювання, що пройшло.

В деяких випадках необхідні покриття, що посилюють вимоги до їх поляризаційних властивостей. Тому слід розглянути окремі типи покриттів: антиблікові, дзеркальні, світло- та спектроподільні, фільтруючі та поляризаційні тощо.

Окремим питанням є осадження покриттів на нестійких стеклах, кристалах і полімерах. Плівки, нанесені на заломлюючі та віддзеркалюючі поверхні оптичних елементів дозволяють формувати необхідні, різноманітні, часто унікальні спектральні криві, які можуть бути реалізовані завдяки унікальній властивості тонкопліткових систем.

Цією унікальною властивістю є інтерференція світла в плівках, що реалізовується практично для усіх джерел світла, з причини малої довжини когерентності джерел випромінювання, необхідної для тонкошарових систем.

Незначна маса і відносна простота реалізації (наприклад, шляхом термічного або електронно-променевого випару речовини у вакуумі, осадження покриттів з розчинів або пари плівкоутворювальних з'єднань та інше), дозволяють широко застосовувати інтерференційні покриття.

Основне, майже класичне завдання, просвітлюючих покриттів –

збільшення спектрального діапазону і зменшення залишкового віддзеркалення.

Вирішення такого завдання при створенні покриттів, які працюють в широкому спектральному діапазоні, що включає ультрафіолетову, видиму і ближню інфрачервону частину спектру, ускладнюється істотною залежністю спектральної пропускну здатності та залишкового віддзеркалення таких покриттів від показника заломлення просвітлюючого матеріалу.

Показник заломлення просвітлюючих матеріалів лежить в ультрафіолетовому діапазоні випромінювання в інтервалі від 1,35 до 2,20; видимому діапазоні від 1,35 до 2,40; інфрачервоному діапазоні від 1,35 до 9,0.

Набір стабільних, хімічно стійких, стійких до впливу зовнішнього середовища плівкоутворювальних матеріалів невеликий.

Як плівкоутворювальні матеріали в основному використовуються оксиди, фториди, сульфідні елементів 3-5 груп періодичної системи хімічних елементів і деякі складніші сполуки.

Найбільші труднощі виникають при створенні антивіддзеркалюючих покриттів на матеріалах з малим показником заломлення. Проте, при використанні сучасних методів синтезу вдається створювати конструкції, що забезпечують задані вимоги.

Такі конструкції містять шари, товщина яких не перевищує декількох нанометрів, що викликає значні технологічні складнощі при їх реалізації, пов'язані як з контролем товщини шарів в процесі їх виготовлення, так і зі стабільністю параметрів плівок в часі. Це вимагає створення нових методів контролю товщини в процесі осадження і дослідження зміни властивостей цих шарів в процесі експлуатації.

Не менший інтерес проявляється до покриттів, що працюють в області вакуумного ультрафіолету. Створення таких покриттів стримується через відсутність знань про показники заломлення плівкоутворювальних матеріалів, прозорих в цій області спектру і приладів, що дозволяють атестувати ці матеріали з достатньою точністю.

Особливий інтерес проявляється до просвітлюючих покриттів зі змінним

по товщині показником заломлення. Хоча властивості таких покриттів відомі дуже давно, їх експериментальна реалізація майже відсутня. Останнім часом, у зв'язку з експериментальними дослідженнями, які присвячені одночасному випару двох і більше плівкоутворювальних матеріалів у вакуумі, з'являється надія на створення таких покриттів.

Світлоподільні покриття – це покриття, які ділять світловий потік, що падає, на відбитий і такий, що пройшов, величина яких може бути будь-якою. Зазвичай задається відношення заданого потоку і потоків, що пройшли. Спектроподільні покриття – це покриття, які ділять світловий потік, що падає, на відбитий і такий, що пройшов плівку, але з різним спектральним складом.

При цьому, наприклад, випромінювання, що лежить в короткохвильовій, відносно деякої довжини хвилі, віддзеркалюється (енергетичний коефіцієнт віддзеркалення  $R$ ), а довгохвильове випромінювання пропускається (енергетичний коефіцієнт пропускання  $T$ ).

Для спектроподільних покриттів, особливо вживаних в оптоелектроніці і оптичному зв'язку, основна проблема полягає в зменшенні спектрального діапазону зони, в якій коефіцієнт віддзеркалення або пропускання змінюється швидко (крутизна спектральної характеристики, визначається як  $dT/d\lambda$  або  $dR/d\lambda$  і повинна мати максимальне значення в цьому діапазоні).

Зони прозорості, пригнічення і контрастність, визначувані як відношення максимального  $T_{max}$  і мінімального пропускання  $T_{min}$ , повинні мати фіксоване значення, яке визначається технічним завданням.

Основна складність, що виникає при конструюванні таких покриттів, полягає в забезпеченні максимального значення похідних  $dT/d\lambda$  ( $dR/d\lambda$ ). Класичний шлях її подолання – використання систем, що складаються з великого числа чверть хвильових шарів з малою різницею в показниках заломлення плівкоутворювальних матеріалів.

Проте при цьому зона максимального віддзеркалення зменшується пропорційно різниці в показниках заломлення.

Аналогічний результат може бути досягнутий при використанні

матеріалів з великою різницею показників заломлення плівкоутворювальних матеріалів при меншому числі шарів, що не завжди можливе в ультрафіолетовій і видимій областях спектру.

При вирішенні цієї задачі необхідно шукати компромісний варіант, що дозволяє при розумній кількості шарів досягти заданої величини спектральної характеристики. Цей компроміс визначається властивостями плівкоутворювальних матеріалів (власне напруження і коефіцієнт термічного розширення плівок) і матеріалу підкладки.

Створення систем з максимальним коефіцієнтом віддзеркалення як на кратних довжинах, так і не кратних цілому числу довжинах хвиль і розширення спектрального діапазону, захоплюючого спектральний діапазон від ультрафіолетової до ближньої ІЧ-області спектру, створення вузькосмугових дзеркал – дзеркал з мінімальною шириною області максимального віддзеркалення є актуальними завданнями, що багато в чому суперечать один одному.

Розробка конструкції таких дзеркал може бути вирішена за допомогою сучасних методів синтезу багатошарових діелектричних покриттів.

Збільшення коефіцієнта віддзеркалення до величини, максимально наближеного до ста відсотків, значно збільшує загальну товщину діелектричної системи. Це збільшення загальної товщини призводить до того, що система починає руйнуватися під дією механічного напруження, що виникає в шарах. Можливим виходом з цієї ситуації є підбір пар шарів, що взаємно компенсують як власне, так і термічне напруження.

При створенні широкосмугових систем перспективним є використання металодіелектричних систем. Подібний підхід до конструювання широкосмугових відбивачів може бути використаний для створення лазерних систем, якщо напруженість електричного поля світлової хвилі випромінювання, що доходить до металевого шару, зменшується на один-два порядки.

Особливий інтерес представляють системи, до складу яких входять шари із заданим розподілом показника заломлення по товщині.

Такі системи не лише виключають межі розділу між шарами, виготовленими з різних матеріалів, що значно збільшує механічну міцність і променево стійкість покриття, але і дозволяють реалізувати вузькосмугові системи, працюючі як на кратних, так і на некратних довжинах хвиль.

У роботі сучасних оптико-електронних приладів часто використовується поляризоване випромінювання. Орієнтація площини поляризації або співвідношення між поляризацією, що орієнтована в різних площинах (в площині падіння або перпендикулярно їй), залежить від призначення приладу.

Багатошарові діелектричні покриття, залежно від конструкції та від кута падіння випромінювання, дозволяють управляти властивостями відбитого або такого, що пройшло потоків випромінювання.

Властивості покриттів (поляризуючих покриттів) залежать основним чином від кута падіння випромінювання і розбіжності падаючого потоку. Якщо для лазерних джерел розбіжність випромінювання мала, то для ряду інших джерел розбіжність може досягати величини декількох десятків градусів.

Ці джерела характеризуються не лише великою розбіжністю, але й досить широким спектральним діапазоном випромінювання. Це істотно посилює вимоги до конструкції багатошарових систем, що віддзеркалюють або пропускають світловий потік з довільним, наперед заданим станом поляризації, розбіжності і спектральним діапазоном випромінювання.

Можливість отримання покриттів, що мають відновлювальні спектральні характеристики, при падінні випромінювання із заданим станом поляризації та розбіжністю визначається точністю контролю і стабільністю режимів осадження.

Основна складність, яка виникає при виготовленні перелічених вище покриттів, полягає в непостійності показників заломлення плівкоутворювальних матеріалів шарів, що входять до складу діелектричних та металодіелектричних систем, а також в недостатній точності контролю товщини шарів в процесі осадження.

Особливий тип покриттів (топологічні покриття) складають покриття зі змінним по поверхні елементу коефіцієнтом віддзеркалення або пропускання. Однією з областей їх використання є лазерна техніка, в якій вони можуть застосовуватися як елементи резонаторів лазерів, що формують випромінювання з вузькою діаграмою спрямованості.

Іншою можливою сферою їх застосування є створення покриттів, які змінюють форму поверхні віддзеркаленого або заломлюючого оптичного елементу. Це можуть бути так звані асферизуючі покриття, характерною особливістю яких є постійність коефіцієнта віддзеркалення при його зміні по поверхні оптичного елементу завтовшки один або декілька шарів.

Конструкція таких систем (показники заломлення, оптична товщина шарів, розподіл товщини по поверхні оптичного елементу) визначається вимогами до форми хвильового фронту відбитого випромінювання або такого, що пройшло і величиною постійної або максимальної (мінімальної) зміни коефіцієнтів віддзеркалення по поверхні підкладки.

Основна складність при виготовленні таких покриттів полягає у відтворенні розрахункового розподілу товщини шарів після поверхні елементу та їх контролю в процесі осадження, що вимагає проведення відповідних досліджень.

Особливий інтерес представляє дослідження оптичних параметрів плівок з великим градієнтом товщини, який змінюється в часі від нуля до чверті довжини хвилі.

### **1.1 Загальні відомості про покриття у приладобудуванні**

Відомо, що значна частина (5...10%) металу, виробленого в світі, в результаті корозії і передчасного фізичного зносу металевих виробів використовується неефективно. Це призводить до значних витрат.

У зв'язку з цим одним з першочергових є завдання максимальної економії металу і його захисту від передчасного фізичного руйнування. Ефективним і поширеним способом захисту металів від корозії є нанесення покриттів [4].

Область застосування функціональних покриттів дуже велика: приладобудування, автомобільна та машинобудівна промисловості, електроніка, харчова промисловість тощо.

Покриття застосовуються для:

- захисту виробів від корозії в різних агресивних середовищах – захисні покриття;
- додання виробам естетичного вигляду – захисно-декоративні покриття;
- відновлення зношених деталей;
- підвищення опірності зносу.
- спеціальні покриття, які можуть змінювати якісні характеристики виробів – електропровідність, здатність до паяння, антифрикційні та магнітні властивості, віддзеркалюючу здатність тощо

Вибір виду покриття та його товщини визначається призначенням виробу, матеріалів, з якого він виготовлений, умовами експлуатації. При цьому враховуються призначення і властивості покриття, допустимість контактів сполучених металів і економічну доцільність.

Умови експлуатації покриття поділяються на чотири групи: легкі, середні, жорсткі і особливо жорсткі.

Приналежність до групи і товщина покриття визначаються трьома факторами: забрудненням середовища сірчаним газом і хлористими солями, кліматичними умовами та умовами розміщення виробу.

Розрізняють захисні покриття на органічній та неорганічній основі:

- до першої групи відносяться лакофарбові, полімерні та пластикові покриття;
- до другої групи відносять металеві, окисні, сольові.

Крім покриттів, призначених для захисту основного металу від корозії, існують захисно-декоративні покриття.

Вони не тільки захищають метал від корозії, але й надають його поверхні красивий (часто блискучий) вигляд протягом певного періоду експлуатації.

Досить широке поширення мають зносостійкі покриття, призначення яких – підвищення опірності поверхонь тертя.



В залежності від призначення покриттів, до них висувають різноманітні вимоги. Пред'явлені вимоги в значній мірі задовольняються при надійній підготовці основного матеріалу, правильному виборі типу і оптимальній концентрації компонентів електроліту, а також належному виборі режиму електролізу.

Однак, незалежно від призначення, загальною вимогою, якій повинні відповідати усі покриття, є надійне зчеплення з основою.

Іншими вимогами, що пред'являються до покриття, є дрібна структура осаду, а при нанесенні блискучих покриттів, вони повинні блищати без полірування.

Покриття повинні мати максимально рівномірну товщину на різних ділянках (виступах і поглибленнях), тому що товщина є найважливішою характеристикою покриття, яка визначає термін його захисної дії. Також покриття повинні мати мінімальну швидкість розчинення навіть в найбільш агресивних середовищах, в яких вони працюють.

Ця вимога не так критична при нанесенні анодних покриттів. Анодним є покриття, метал якого має більш електронегативний потенціал, ніж метал виробу. У результаті корозії руйнується покриття, а не метал підкладинки.

Існують катодні покриття (метал покриття більш електропозитивний ніж метал основи). Ці покриття захищають суто механічно.

Вони повинні бути якомога менш пористим, тому що корозійне середовище, що проникає через пори до основного металу, руйнують його. Катодне покриття при наявності пір навіть прискорює корозійний процес.

Для того, щоб зменшити шкідливий вплив пористості використовують багатошарові покриття.

У таких покриттях відбувається перекриття пор. Це відбувається внаслідок того, що пори нижнього шару перекриваються порами верхнього шару.

Завдяки цьому багатошарові покриття мають набагато меншу поруватість, у порівнянні з моношаровими при однаковій товщині покриття.

Основним матеріалом, що потребує захисту є сталь. Але не всі метали можуть осаджуватися безпосередньо на сталь, і мати з нею добре зчеплення. Тому застосовуються проміжні шари, які забезпечують надійне зчеплення.

Багатошарові покриття також застосовуються у випадку, коли метали покриття та підкладинки не повинні сполучатися.

Введення додаткового шару крім зниження поруватості забезпечує зменшення вартості покриття за рахунок застосування більш дешевих металів без погіршення його якості.

Наприклад, вартість міді набагато менше вартості нікелю. Проміжні шари також забезпечують економію рідкісних і стратегічних металів.

#### *Тонкі плівки та їх класифікація.*

Конденсовані об'єкти, залежно від їх форми, геометричних розмірів можна умовно класифікувати на: одновимірні; двовимірні; тривимірні.

Одновимірні об'єкти – мікрочастки конденсованої фази (кластери, острівці, мікрокраплі), властивості яких залежать від їх розміру, принаймні, у двох напрямках.

Двовимірні – тонкі плівки і покриття, властивості яких залежать від їх розміру в одному з напрямів (товщина плівки або покриття).

Тривимірні – тверді тіла і рідини у великих об'ємах, властивості яких не залежать від розмірів тіл.

Наприклад, щільність рідини у відрі або склянці однакова і тому рідину в такій кількості слід розглядати як тривимірний об'єкт.

Залежно від способу отримання покриттів їх розділяють на три групи:

1. Покриття, що формуються з газової фази.

До цієї групи входять покриття, що осаджуються з газової фази, генерація якої здійснюється, як правило, в результаті: йонного розпилення речовини у вакуумі; випару у вакуумі; проведення хімічних транспортних реакцій; піролізу

складних хімічних сполук; диспергування полімерів або олігомерів в результаті дії на них концентрованого потоку енергії (електронів, йонів, електромагнітного випромінювання).

В цьому випадку утворення покриття відбувається при взаємодії частинок газової фази з поверхнею підкладки.

2. Покриття, що формуються з рідкої фази. До цієї групи входять: лакофарбові покриття; покриття, утворені при монолітизації (твердінні) розплавів речовини; покриття, що осаджуються з газокраплинної фази, наприклад, методами плазмового, газополум'яного, електродугового напилювання; плівки Ленгмюра-Блоджетт; електролітичні покриття тощо.

3. Покриття, при осадженні яких як початковий матеріал використовують речовини в твердому стані. Вони утворюються, наприклад, в результаті припікання або приклеювання фольги, перенесення речовини при терті тощо.

Залежно від природи матеріалу розрізняють наступні покриття: металеві; напівпровідникові; керамічні; полімерні; композиційні, які у свою чергу розділяють на одношарові, багатошарові, комбіновані тощо.

Визначимо тонкі покриття як об'єкти, властивості яких залежать від розміру тіла в одному з напрямів (товщина шару).

Віднесення покриття до тонкого або товстого є досить умовним і визначається властивістю, залежність якої від товщини ми визначаємо.

Наприклад, механічні властивості полімерних покриттів залежать від їх товщини  $d$  при її значеннях менших 1,5 мм.

Електричний опір провідних покриттів залежить від їх товщини за умови, що ця товщина менша за  $d = 80 \dots 100$  нм (рис.1.1).

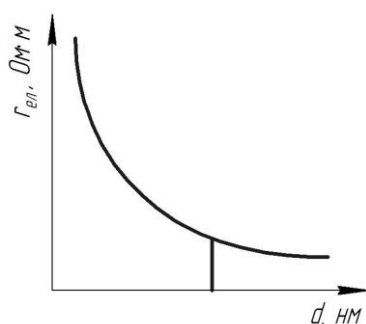


Рис. 1.1 – Залежність

електричного опору плівки

При цьому слід враховувати, що характер розмірних залежностей визначається умовами і методикою виміру цієї властивості, наприклад, температурою матеріалу або напруженістю електричного поля (при визначенні

електрофізичних властивостей). Основними геометричними параметрами тонких плівок і покриттів є товщина плівки і її форма.

У загальному випадку, тонку плівку можна розглядати як середовище, обмежене двома поверхнями – поверхнею матеріалу підкладки ( $Z_1$ ) і поверхнею покриття ( $Z_2$ ) рис.1.2.

Ділянки поверхонь і  $Z_2$  у випадку відсутності покриття можуть співпадати.

Для характеристики покриттів використовують наступні основні параметри:

### 1. Геометрична товщина покриття:

$$dr = \frac{1}{S_0} \iint (Z_2 - Z_1) dS,$$

де  $S_0$  – площа поверхні підкладки;  $dS$  – диференціальний елемент цієї поверхні.

### 2. Ефективна товщина покриття.

Вимірювати  $dr$  дуже складно.

При цьому поняття геометричної товщини покриття не несе інформацію про його форму.

Тому часто використовується параметр ефективної товщини, який зв'язується з методом виміру.

Ефективною по відношенню до цієї фізичної властивості товщини називають товщину однорідного шару речовини, що має ті ж властивості, що і реальне покриття.

У загальному випадку  $dr$ , ефективна вагова товщина і оптична товщина, співпадають, коли покриття рівномірне і однорідне.

Інакше, при вимірі товщини одного і того ж покриття набуваємо різних значень.

### 3. Внутрішня і зовнішня форми покриття.

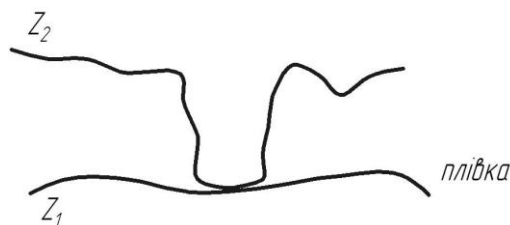


Рис. 1.2 – Модель тонкої плівки:

$Z_1 = F(X_1, Y_1)$  – поверхня матеріалу підкладки;

$Z_2 = F(X_2, Y_2)$  – поверхня покриття.

Зовнішня форма визначається геометричними розмірами окремих елементів покриття.

Внутрішня форма описує кристалічну будову, тип ґраток, орієнтацію кристалів, їх розмір, дефектність тощо.

Залежно від зовнішньої форми розрізняють суцільні, напівсуцільні і острівцеві або дисперговані покриття.

Суцільні – це покриття (рис.1.2), для яких на всій поверхні виконується умова:  $Z_1 = Z_2$ .

Напівсуцільні – покриття, на поверхні яких є ділянки з  $Z_1 = Z_2$ , тобто порушується його суцільність.

Напівсуцільні покриття формуються, наприклад, на стадії коалесценції (злиття крапель, мікрочасток), йонному селективному травленні тонких шарів.

Острівцеві або дисперговані покриття – покриття, що складаються з ізольованих мікрочасток (острівців або кластерів).

У загальному випадку для повного опису стану тонких покриттів необхідно знати їх основні характеристики:

1. Ступінь покриття підкладинки плівкою  $\theta$  (міра заповнення) – доля поверхні, зайнятої плівкою. З визначення виходить, що  $\theta < 1$ . При  $\theta = 1$  маємо суцільне покриття.

2. Поверхнева щільність острівців. Розрізняють середню щільність  $n_0 = N/S$  ( $N$  – число острівців,  $S$  – площа) і диференціальну щільність  $n = dN/dS$  ( $dN$  – число острівців, що знаходяться на площадці  $dS$ ).

3. Кристалічна структура, міра дефектності, характер її розподілу за об'ємом покриття.

4. Функція розподілу острівців за розмірами  $f(r) = dN/dr$  ( $dN$  – число частинок, що мають розмір в межах від  $r$  до  $r+dr$ ).

Характерна для металевих диспергованих плівок функція розподілу за розмірами показана на рис.1.3.

Поверхні реальних тіл, на яких формується покриття, неоднорідні. Тому розподіл часток металевої фази по поверхні також неоднорідний, а, відповідно, неоднакові і властивості плівок на окремих локальних ділянках.

#### 5. Форма і орієнтація кристалографічних осей зерен матеріалу, мікрочасток.

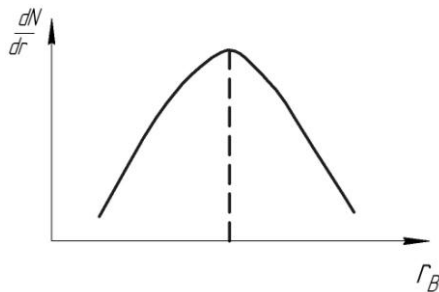


Рис. 1.3 – Розподіл частинок конденсованої фази за розмірами;  $r_B$  – найбільш вірогідний розмір

Ці характеристики визначають тільки геометричні властивості покриття і для повного його опису потрібна інформація про хімічний склад, структуру і властивості матеріалу підкладки структури і властивості граничних шарів та інших фізико-хімічних параметрів системи.

Вибір типу покриття визначається умовами роботи деталі.

Таким чином, до покриттів в залежності від їх призначення висувають найрізноманітніші, а інколи – взаємовиключні вимоги.

Проте, незалежно від хімічного складу, функціональних особливостей та призначення покриттів, загальною вимогою, до всіх покриттів є їх адгезійна та когезійна міцність.

## 1.2 Типи покриттів

### 1.2.1 Металеві покриття

Металеві захисні покриття наносяться на поверхні (метал, скло, кераміка, пластмаси та інше) для захисту їх від корозії, надання твердості, електропровідності, зносостійкості та в естетичних цілях [1].

Захист від корозії металевими покриттями здійснюється наступними способами:

- металізація напилюванням – розпилення на оброблювану поверхню розплавленого металу за допомогою повітряного струменя;
- гарячий спосіб нанесення захисного покриття - занурення виробу у ванну з розплавленим металом;
- гальванічний (електролітичний) – осадження металу або сплаву з водних розчинів їх солей на поверхню виробу, постійно пропускаючи через електроліт електричний струм;
- плакування (термомеханічний) – нанесення на поверхню основного металу – іншого, стійкішого до агресивного середовища, застосовуючи литво, спільне плющення або деформоване плакування (пресування, кування);
- дифузійний – суть способу полягає в проникненні металопокриття в поверхневий шар основного металу під впливом високої температури.

За способом захисту металеві захисні покриття розділяють на катодні і анодні. Характер такого захисту від корозії обумовлений тим, що металопокриття, по відношенню до виробу, що покривається, може бути анодом або катодом (залежить від електрохімічної характеристики металу покриття).

Електрохімічний захист від корозії здійснюють тільки анодні покриття. На поверхні виробу, що захищається, за наявності вологи в довкіллі, утворюється замкнутий гальванічний елемент.

Метал з більш електронегативним електрохімічним потенціалом (покриття) гратиме роль анода, при цьому підкладинка – катод.

Внаслідок роботи гальванічного елемента метал, що є анодом, буде під впливом докільля поступово руйнуватися, тим самим захищаючи виріб.

При захисті від корозії за допомогою анодних покриттів важливим аспектом можна рахувати те, що металопокриття буде захисним навіть за наявності на ньому пір і подряпин.

Хорошим прикладом анодного покриття є цинкове покриття на залізі.

Захист від корозії катодними покриттями здійснюється рідше, оскільки катодне покриття захищає виріб лише механічно.

Катодне захисне покриття має більш позитивний електродний потенціал.

При цьому основний метал виробу є анодом і при підводі до нього вологи почнеться інтенсивне його розчинення.

Саме тому катодне покриття має бути суцільним, без найменших ознак пір і, бажано, рівномірне, відносно великої товщини.

Прикладом катодного покриття служить олов'яний або мідний суцільний шар на залізі.

На рис.1.4 показана схема корозії лудженого і оцинкованого заліза. При ушкодженні олов'яного покриття (рис.1.4, а) і зіткненні його з вологою утворюється гальванічний елемент.

Оскільки електрохімічний потенціал заліза ( $-0,44\text{ В}$ ) більш електровід'ємний ніж олово ( $-0,14\text{ В}$ ), то залізо розчиняється, а на олові розряджаються йони водню  $\text{H}^+$ , утворюючи газоподібний водень.

У разі пошкодження цинкового покриття (рис.1.4, б) в гальванічному елементі, що утворився, відбувається розчинення цинку ( $-0,76\text{ В}$ ), а залізо, що має менш електронегативний потенціал, не руйнується.

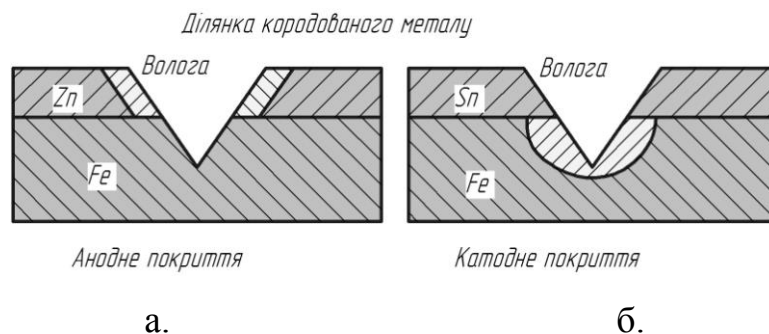


Рис. 1.4 – Схема корозії заліза: а – лудженого; б – оцинкованого



Таким чином, цинк з більш електронегативним електрохімічним потенціалом оберігає залізо від корозії

З точки зору захисту від корозії вигідно мати анодне покриття. Внаслідок більшої хімічної активності анодне покриття швидко руйнується і непридатне в тих випадках, коли потрібно мати гарний зовнішній вигляд (декоративне покриття).

Здатність металу чинити опір корозії залежить не лише від його відносного положення у ряді напруг, але і від стану поверхні.

Ряд металів (наприклад, хром, нікель) добре протистоїть корозії, незважаючи на високу активність, що пояснюється утворенням на їх поверхні тонких щільних суцільних плівок оксидів.

Основні вимоги, що пред'являються до металевих покриттів:

- міцне зчеплення з основним металом;
- дрібнокристалічна структура, що забезпечує найкращі механічні властивості;
- мінімальна поруватість;
- рівномірною товщина покриття.

У ряді випадків пред'являються і додаткові вимоги (висока твердість, зносостійкість та інше).

Основні етапи технологічного процесу нанесення покриттів: підготовка поверхні; нанесення покриттів; промивання; сушка деталі.

Підготовка поверхні полягає в механічній обробці, знежиренні і травленні.

Механічну обробку здійснюють з метою підвищення чистоти поверхні, видалення нерівностей, забоїн, продуктів корозії.

Для цих цілей в гальванічних цехах застосовують полірування, крацування, гідроабразивну обробку.

Для видалення жирів з поверхні деталі застосовують наступні способи: промивання в органічних розчинниках (бензині, гасі); знежирення вапном; обробку в гарячих лужних розчинниках (хімічним або електрохімічним способом).

Промивання в органічних розчинниках з додатковою обробкою в лужних розчинах застосовують для очищення від мінеральних олій. Знежирення вапном роблять шляхом протирання серветками з кашкою віденського вапна або відмученої крейди.

Найбільш ефективні результати отримують при обробці деталей в гарячих лужних розчинах (70...90°C), які повністю видаляють жири рослинного і тваринного походження.

Для невеликих деталей складної форми, що вимагають високої міри чистоти, застосовують ультразвукове очищення.

Процес ультразвукового очищення відбувається за рахунок великих зусиль, що розвиваються при кавітації. Для прискорення процесу використовують розчини, які хімічно впливають на забруднені деталі.

Травлення застосовується для видалення з поверхні знежирених і промитих деталей плівок оксидів. Робиться травлення в розчинах сірчаної, соляної і азотної кислот.

Завершальною операцією підготовки поверхні під покриття є декапірування (легке травлення).

Здійснюють його шляхом занурення виробу на 1...2 хвилини в 5%-ий розчин сірчаної або соляної кислот.

За допомогою цієї операції з поверхні виробу віддаляються тонкі окисні плівки і проявляється структура основного металу, що сприяє кращому зчепленню основного металу з металом покриття. Після декапірування виріб промивають проточною водою.

*Цинкові покриття.* Серед методів, що покращують антикорозійні властивості, цинкування займає перше місце.

Щорічно у світі оцинковується близько 25 млн. тон сталі.

Основними методами для нанесення цинкових покриттів на сталь є електролітичний і занурення в розплав (вогневе або гаряче цинкування). Хоча як матеріал основи можна використати будь-які марки сталі, для цинкування зазвичай застосовують вуглецеві і низьколеговані сталі.

Цинкові покриття характеризуються корозійною стійкістю в атмосферних умовах, в прісній воді і в закритих приміщеннях з помірною вологістю.

Цинкові покриття мають задовільну поверхневу твердість, зносо- і водостійкість, міцність на вигин. Довговічність оцинкованих труб залежить від товщини покриття.

Для труб, що серійно випускаються, на 1 м<sup>2</sup> витрачається 400 г цинку, товщина покриття складає 43...46 мкм. Вітчизняна промисловість випускає оцинковані труби діаметром 10...59 мм, завдовжки до 8 м.

Швидкість корозії оцинкованих труб в 3...4 рази нижча, ніж у сталевих труб без покриття в одних і тих же агресивних середовищах.

Для підвищення корозійної стійкості оцинкованих листів до складу цинкового покриття вводять мідь (0,08...0,82%) і алюміній (до 1%).

Корозійна стійкість листів з електrolітичним покриттям нижча, ніж гарячого цинкування.

Для підвищення корозійної стійкості оцинкованого листа його додатково покривають лакофарбовим або кольоровим полімерним покриттям.

Цинкові покриття застосовують для захисту від корозії технологічної арматури і корпусів приладів та установок.

Сполуки цинку токсичні і при нагріві нестійкі в кислотах. Цинкові покриття не застосовують для захисту від корозії деталей, що знаходяться у безпосередньому контакті з харчовими продуктами.

*Алюмінієві покриття.* Для сталевих деталей з алюмінієвим покриттям характерне поєднання високої міцності і корозійної стійкості.

Нанесення покриттів роблять шляхом гарячого покриття алюмінієм в розплавах (алітування), плакуванням сталевих листів і напилюванням у вакуумі. Серед способів покриття сталевих листів алюмінієм найбільше поширення має гаряче покриття алюмінію.

Корозійна стійкість сталевих деталей з алюмінієвим покриттям обумовлена високими захисними властивостями плівки оксиду алюмінію товщиною менше 0,1 мкм, що утворюється на поверхні.

Цей оксидний шар відрізняється високою щільністю і при ушкодженні швидко утворюється наново. Захисна дія плівки оксиду алюмінію на алюмінієвому покритті особливо сильно виражена при високотемпературному нагріві. Алюмінієві покриття стійкі у водних розчинах агресивних харчових середовищ і органічних кислот.

Нетоксичність, інертність до багатьох середовищ, хороші властивості ґрунтовок для подальшого нанесення полімерних і скло-емалевих покриттів обумовлюють досить широке застосування алюмінієвих покриттів в різних галузях приладо- і машинобудування.

*Олов'яні і хромові покриття.* Покриття оловом роблять методами занурення в розплав і електролітичним осадженням.

При зануренні сталевих і чавунних виробів в розплав, на поверхні утворюється тонкий шар сполуки  $\text{FeSn}_2$ , над яким після витягування з розплаву твердне товщий шар олова. Ширше використовують метод електролітичного лудіння.

Листовий прокат, отриманий цим методом, завтовшки менше 0,5 мм, називають білою жерстю. Товщина олов'яних покриттів складає 30...35 мкм. Як заміник білої жерсті застосовується холоднокатаний щонайтонший лист, який покритий електролітично нанесеним покриттям оксиду хрому. Олов'яні покриття широко застосовуються в різних галузях приладобудування, для захисту різних медичних ємностей, в харчовій промисловості, тощо.

Оловом захищають не лише сталеві, але і мідні ємності.

Електролітично хромовану жерсть використовують замість білої жерсті при виготовленні пакувальної тари для консервів (овочевих, молочних, м'ясних, рибних), а також фруктових соків, пива, безалкогольних напоїв, при виробництві кришок для склотари і ковпачків для пляшок, тари для упаковки сухих харчових продуктів.

*Покриття плакуванням.* При плакуванні відбувається пошарове з'єднання сталі з одним або багатьма металами з утворенням багат шарового матеріалу. Плакування здійснюється різними методами.

Використовують процеси гарячого і холодного плющення, метод двошарового литва заготовок, плакування вибухом і наплавлення плануючого шару. Як матеріал для плакування низьколегованих сталей застосовують корозійностійкі феритні або аустенітні сталі, мідь і нікель або їх сплави, а також алюміній, титан, ніобій або молібден.

При плакуванні корозійностійкою сталлю заздалегідь створюють гальванічне нікелеве покриття. Цим усувається окислення гарячої сталі перед плющенням і одночасно інтенсифікуються процеси дифузійного зварювання, необхідні для зчеплення матеріалів.

Біметали є не лише заміниками однорідних дорогих матеріалів. У багатьох випадках завдяки поєднанню властивостей своїх компонентів вони мають сприятливіші показники, ніж однорідні дорогі матеріали.

Плаковані вироби відрізняються більш високою міцністю. При використанні сталі, як основний матеріал з високою границею плинності, може бути понижена маса виробу і отримана додаткова економія металу в порівнянні з необхідною кількістю при виготовленні тих же виробів цілком з нержавіючих сталей.

### **1.2.2 Неметалеві покриття**

До неорганічних неметалевих матеріалів, які використовують для захисту від корозії металевих поверхонь, відносяться емалі, скло і кераміка [1, 3].

Емаллю називають скловидну застиглу масу, яку отримують в результаті повного або часткового розплавлення і яка складається в основному з кварцу і інших оксидів. На виріб емаль наносять одним або декількома шарами. Розрізняють два основні способи емалювання.

Разом з емалюванням, при якому виріб покривається ґрунтовкою та покривними емаллями і при цьому двічі обпалюється, широко використовується одношарове пряме емалювання, при якому шар емалі (0,2...0,3 мм) може бути зменшений наполовину.

При спеціальному емалюванні, що використовується в хімічному і

харчовому приладобудуванні, зазвичай наноситься багатошарова емаль.

Перед нанесенням емалі поверхня сталеві деталі має бути знежирена і протравлена. При цьому видаляється деяка кількість металу і поверхня стає шорсткою, що сприяє адгезії емалевого покриття.

З метою зниження поруватості при випаленні за рахунок утворення  $\text{CO}_2$  для емалювання застосовують низьковуглецеві сталі.

Склоемалеве покриття має не лише високу хімічну стійкість, зносостійкість, але й забезпечує незначне налипання залишків продукту, завдяки чому апаратура легко миється. Покриття має високу адгезію до металу. Загальна товщина емалевого покриття 0,8...1,0 мм.

При експлуатації емальованої апаратури не допускається перевищувати тиск або різко підвищувати його навіть в межах робочого тиску, різко нагрівати і заповнювати переохолодженим продуктом або водою, робити місцеві термічні і механічні дії, залишати апарати відкритими, використати як миючі і дезинфікуючі засоби лужні розчини.

Недоліками склоемалевих покриттів є чутливість до ударів, різкої зміни температури, місцевих перегрівань, та пливу лугів.

*Органічні полімерні покриття.* Розглянуті вище методи захисту металів від корозії дорогі, менш ефективні, і їх можливості обмежені. Тому використання органічних покриттів як і раніше залишається важливим засобом боротьби з корозією.

Полімерні покриття не лише захищають метали від впливу агресивних середовищ, але і підвищують їх зносостійкість, збільшуючи адгезію робочих поверхонь, дозволяють економити кольорові метали й інші дефіцитні матеріали.

У приладобудуванні для захисту внутрішніх поверхонь апаратів, приладів і арматури застосовуються вінілхлоридні, фторопластові, пентапластові, поліолефінові, поліуретанові, феноло-формальдегідні, кремнійорганічні, каучукові, епоксидні й інші покриття.

Поліолефінові покриття. До найбільш поширених поліолефінів

відносяться поліетилен, поліпропілен та їх сополімери.

Покриття з поліолефінів відрізняються високою хімічною стійкістю до багатьох агресивних середовищ. Поліетилен використовують як пакувальний матеріал для зберігання продуктів і отримання антикорозійних покриттів.

Властивості поліетилену і поліпропілену практично не змінюються від впливу концентрованими соляною і сірчаною кислотами при 20 °С, а також розчинами лугів.

Проте органічні розчинники при кімнатній температурі викликають деяке набрякання, а при температурах вище 100...120 °С розчиняють поліолефіни.

Поліолефіни мають низьку проникність по відношенню до рідких і газоподібних агресивних середовищ.

Поліолефіни використовуються для нанесення покриттів майже усіма відомими методами, включаючи напилювання порошкоподібних полімерів, плакування плівками і листами, футерування литвом під тиском, а також формування покриттів з дисперсій у водноорганічних середовищах.

Поліаміди. До поліамідів відносяться капрон і капролон. Покриття з поліамідів мають високі антифрикційні характеристики.

За зносостійкістю при сухому і рідинному терті поліаміди перевершують не лише інші класи полімерів, але і багато металів, що застосовуються в антифрикційних цілях.

Низький коефіцієнт тертя при високих навантаженнях дозволяє використати поліаміди у важконавантажених вузлах тертя, про що свідчать коефіцієнти тертя покриттів з поліамідів при терті з мастилом по сталі.

Недоліком поліамідних покриттів є схильність до старіння і значне водопоглинення. З підвищенням температури гігроскопічність зростає.

Поліамідні покриття наносять на поверхню виробів напилюванням порошків, литвом під тиском, а також з розчинів. Слід зазначити низьку стійкість поліамідів до окислення, що перешкоджає тривалій експлуатації поліамідних покриттів на повітрі при температурах вище 60...100 °С.

Для підвищення термостабільності поліамідів застосовують різні

стабілізуючі добавки органічного і мінерального походження.

Для поліпшення адгезійних і когезійних властивостей, підвищення експлуатаційних характеристик у покриття з поліамідів вводять різні наповнювачі.

Введення невеликої кількості оксидів титану, міді, заліза, свинцю і алюмінію сприяє росту міцності і твердості, а також зносостійкості покриттів при незначній зміні коефіцієнта тертя.

Підвищення теплостійкості і здатності несучих підшипників, з поліамідними покриттями досягається введенням порошків металів (алюмінію, свинцю, бронзи та інших). Зниженню коефіцієнта тертя також сприяє добавка фторопласту-4, дисульфиду молібдену, графіту.

Модифіковані покриття на основі поліамідних шарів застосовують у виготовленні таких деталей як шестерні, підшипники тощо. Поліамідні смоли використовують для отримання захисних покриттів, а поліамідні порошки – для нанесення тонкого антифрикційного зносостійкого покриття.

Полівінілхлорид (ПВХ). Завдяки низькій вартості сировини, високій хімічній стійкості, хорошим фізико-механічним і задовільним електричним властивостям, полівінілхлориди є найпоширенішим матеріалом, що застосовується для створення захисно-декоративних, хімічно стійких і електроізоляційних покриттів.

До складу полівінілхлоридних композицій, призначених для покриттів, окрім пластифікаторів, входять стабілізатори, наповнювачі, мастила, пігменти та інші добавки, концентрація і природа яких роблять істотний вплив на властивості покриттів.

Матеріалом для покриттів в основному служить пластифікований полівінілхлорид, рідше використовується неластифікований ПВХ, типовим представником якого є вініпласт.

Листовий і плівковий вініпласт застосовуються в хімічній промисловості для футерування металевої апаратури і обладнання, що експлуатуються в агресивних середовищах.



Пластифікований полівінілхлорид зазвичай наносять на поверхню оброблюваних деталей у вигляді порошку або плівки.

Висока хімічна стійкість полівінілхлориду дозволяє успішно використати покриття на його основі в агресивних середовищах. Полівінілхлорид є основним компонентом для виготовлення лакофарбових матеріалів.

Шляхом обробки ПВХ отримують вініпласт, листи якого легко піддаються механічній обробці і добре зварюються. Це дозволяє використати їх для нанесення суцільного покриття на фундаменти, цокольні частини й інші конструкції.

Полівінілхлоридний пластикат застосовують як обволікаючий матеріал для захисту апаратури від корозії, облаштувань підлог в приміщеннях, де потрібна герметичність. Для облаштування хімічно стійких підлог, а також для гідроізоляції використовують полівінілхлоридну плівку.

Пентапласт має високу водостійкість, міцність, низький коефіцієнт тертя по сталі. Він стійкий до впливу грибкової плісняви, стійкий до впливу розчинів лугів, кислот і солей. Пентапласт наносять на поверхню виробів, що захищаються, в порошкоподібному виді і з дисперсій в органічних середовищах. Крім того, робиться захист виробів футерувальними листами і готовими вкладишами з пентапласту.

Фторопласти. Для виготовлення різних деталей і для захисних покриттів застосовуються фторопласт-3 і фторопласт-4. Фторопластові покриття виключно стійкі до агресивних середовищ і в цьому відношенні перевершують навіть благородні метали і сплави. На покриття з фторопласту-4 не впливають окислювальні середовища, включаючи «царську горілку», киплячі луги, розчини солей. Фторопластові покриття стійкі до жирів, олій, вологи, кислот тощо. Покриття з фторопластів застосовують для захисту різних технологічних ємностей.

Кремнійорганічні полімери відрізняються багатьма цінними властивостями, з яких найбільш характерні термостійкість, а також стійкість до впливу цілого ряду хімічних агентів і розчинників.

За термостійкістю вони значно перевершують органічні полімери.

Кремнійорганічні полімери порівняно інертні до більшості реагентів за винятком сильних лугів і концентрованих кислот. При цьому, розбавлені сильні, а також слабкі луки і кислоти не суттєво впливають на такі полімери.

До недоліків кремнійорганічних полімерів слід віднести їх невисоку хімічну стійкість до впливу органічних розчинників і окислювальних середовищ.

Епоксидні смоли у своєму складі мають реакційноздатні епоксидні і гідроксильні групи, здатні вступати в хімічні реакції з різними речовинами з утворенням складніших з'єднань.

При введенні в них затверджувачів холодного або гарячого затвердіння такі смоли здатні переходити в неплавкий і нерозчинний стан. Як затверджувачі можуть використовуватися органічні і неорганічні кислоти, ангідриди кислот, аміни і амідни, а також синтетичні смоли.

Свої фізико-механічні властивості епоксидні смоли отримують при взаємодії з затверджувачами. Затверджувачі типу аміну виконують функції зшиваючих реагентів. Реакційноздатні групи затверджувачів взаємодіють з епоксидними групами смоли.

Швидкість процесу затвердіння залежить від температури. Деякі затверджувачі реагують із смолою при кімнатній температурі, інші – лише при нагріванні.

Якнайповніше затвердіння поліамінами досягається при температурі вище 100 °С. Довговічність матеріалів, отриманих затвердінням при кімнатній температурі, обмежена. Матеріали, отримані затвердінням епоксидної смоли при нагріванні, довговічніші.

На основі епоксидних смол виготовляють лакофарбові матеріали, які використовують для захисних покриттів.

Покриття на основі епоксидних смол з такими наповнювачами, як вугілля, графіт, кремнезем, кварцове борошно, подрібнений мармур, в приладобудівній промисловості не знайшли широкого використання.

Для захисту елементів приладів хімічної промисловості перспективними є комплексні покриття, що складаються з одного шару ґрунту, двох шарів емалі і одного шару лаку на основі епоксидної смоли.

Затверділе покриття промивається розчином оцтової кислоти, а далі розчином соди і обполіскується водою.

Полімерні покриття на основі вінілових, каучукових і епоксидних смол застосовуються для захисту сепараторів, в яких технологічні процеси протікають під надмірним тиском.

Для захисту деяких внутрішніх поверхонь стаціонарних баків використовують епоксидне покриття, що складається з 82% смоли, 13% етилового спирту і 5% поліетиленполіаміну.

Покриття твердне при кімнатній температурі, але для прискорення процесу підвищують температуру до 70 °С.

Перед нанесенням покриття залізобетонна поверхня обов'язково має бути добре очищена, просушена і прогріта електрообігрівачем будь-якого типу. Покриття чотиришарове, загальною товщиною до 0,6...0,8 мм.

Епоксидні смоли також використовують для захисту внутрішньої поверхні.

Гумові покриття. Як матеріали для покриттів застосовуються гуми на основі натурального і синтетичних каучуків. До складу композицій входять стабілізатори, вулканізуючі агенти та інші добавки.

В процесі вулканізації утворюється тривимірна структура, що забезпечує покриттям хороші механічні властивості.

Для футерування виробів простої форми використовують листові матеріали з сирої гуми з подальшою вулканізацією на підкладинці. Для захисту виробів складної конфігурації застосовують рідкі матеріали у вигляді дисперсій або розчинів.

Високу еластичність і хороші адгезійні властивості мають покриття з гум на основі натурального каучуку, які використовуються для захисту від мінеральних кислот і лугів.

М'які гуми в основному застосовуються для покриття різних апаратів, деталей, цистерн, труб. Вони є полімерними композиціями складного складу на основі еластомерів лінійної або розгалуженої будови (каучуків) у вигляді латексів або клеїв.

Наприклад, для футерування ємностей внутрішню поверхню піддають дробоструйній обробці і обклеюють листовою сумішшю гуми із фенол-формальдегідною смолою. Після цього поверхню облицьовували кислототривкою плиткою на діабазовій мастиці.

Розробку теплостійких гум ведуть з урахуванням специфіки властивостей агресивних середовищ. Найбільший інтерес представляють рідкі силоксанові каучуки, які мають високу теплостійкість (до 250 °С) і нетоксичні.

Завдяки високій опірності стиранню, гуму застосовують для апаратів, працюючих з рідинами, що містять зважені речовини (насоси, трубопроводи). Іноді застосовують тверді гуми – ебоніти.

Ебоніти в порівнянні з гумами мають більш високу хімічну стійкість.

#### 1.2.2.1 Діелектричні покриття

*Галогеніди.* Галогеніди і, зокрема, фториди належать до класу матеріалів, які легко випаровуються і конденсуються, зберігаючи стехіометрію.

Виключно важливе значення серед фторидів мають  $MgF_2$ ,  $ThF_4$  та кріоліт ( $Na_3AlF_6$  – сполуки  $NaF$  і  $AlF_3$ ),.

Кріоліт випаровують з тиглів, виготовлених з тугоплавких металів. Мас-спектрометричний аналіз показує, що кріоліт дисоціює при нагріванні.

При нижчих температурах випарника в газовій фазі переважає  $NaF$ , а при більш високих –  $AlF_3$ . Тому склад отримуваних плівок залежить від температури резистивного випарника і швидкості випару.

Плівки кріоліту прозорі і мають низький коефіцієнт поглинання в області довжин хвиль 0,2-14 мкм. Їх показник заломлення залежить від умов випару і складу отриманої плівки ( $n_{NaF} = 1,29-1,31$ ,  $n_{AlF} = 1,385$ ).

Значення показника заломлення плівок кріоліту  $n_{NaAlF_6} = 1,28-1,36$ .

Середньою величиною вважається  $n = 1,35$ .

Плівки поглинають пари води в процесі і після випару, що накладає додаткові вимоги до умов експлуатації покриттів.

Плівки  $AlF_3$  наносяться сублімацією при  $1100\text{ }^\circ\text{C}$  з молібденових тиглів. Вони прозорі в області  $0,195\dots 10$  мкм; показник заломлення у вакуумі дорівнює  $1,23$ , на повітрі –  $1,38$ . Така велика різниця пояснюється малою щільністю плівки ( $0,64$ ) по відношенню до об'ємного кристала.

$MgF_2$  легко випаровується з танталових або вольфрамових човників, а також за допомогою електронного променя. Плівки  $MgF_2$  використовуються в діапазоні довжин хвиль  $0,115\text{--}4$  мкм.

Вище за це значення в чверть хвильовій плівці з'являються тріщини через високі внутрішні механічні напруження.

Крім того, в плівках мікронної товщини поглинання відсутнє тільки до довжини хвилі  $4$  мкм, вище за яку відчутне поглинання дають структурні дефекти плівки. У тонших плівках верхня гранична довжина хвилі високого пропускання може досягати  $10$  мкм. Показник заломлення плівок з фториду магнію, із-за високої пористості, у видимій області залежить від температури підкладки і кількості поглиненої вологи.

Збільшення температури підкладки збільшує показник заломлення і посилює залежність від інших технологічних параметрів – таких, як тиск пари.

Плівки  $MgF_2$  завжди мають полікристалічну структуру, хоча в тонких плівках і плівках, нанесених на холодні підкладки, величина зерна значно менша, ніж в товстих плівках або плівках, нанесених на нагріті підкладки.

При товщині більше  $100$  нм плівки стають оптично неоднорідними. У плівках  $MgF_2$  виявлені високі розтягуючі напруження ( $300\dots 500$  МПа при товщині  $100$  нм).

Механічні і хімічні властивості плівок в основному залежать від щільності. Плівки з високою щільністю, отримані шляхом відпалу після осадження, дуже стабільні, тверді і мають хорошу адгезію.

Плівки  $ThF_4$  частіше використовуються в діелектричних дзеркалах,

особливо в лазерній техніці. Для випару  $\text{ThF}_4$  використовуються човники з танталу. Отримувані плівки прозорі в діапазоні довжин хвиль 0,2...15 мкм. Показник заломлення при 550 нм дорівнює 1,52. Плівки дуже стабільні механічно і хімічно стійкі.

Щільність плівок залежить від умов їх приготування. У плівках  $\text{ThF}_4$  спостерігаються розтягуючі напруження  $\sim 110...150$  МПа, які при витримці на повітрі помітно зменшуються. Товсті плівки  $\text{ThF}_4$  не розтріскуються і не відшаровуються, що робить їх цілком придатними для використання в інфрачервоному діапазоні.

$\text{ThF}_4$  – радіоактивний, тому необхідно дотримуватися усіх заходів обережності, передбачених для роботи з радіоактивними матеріалами.

Окрім розглянутих матеріалів, в інтерференційній оптиці застосовують і інші фториди – такі, як  $\text{CeF}_3$ ,  $\text{LiF}$ ,  $\text{BaF}_2$ ,  $\text{PbF}_2$ .

Сульфіди і селеніди  $\text{ZnS}$  застосовуються в оптичних покриттях для видимої і ІЧ-областей спектру. Плівки  $\text{ZnS}$  часто використовуються в комбінації з плівками фторидів типу  $\text{Na}_3\text{AlF}_6$ ,  $\text{MgF}_2$ ,  $\text{ThF}_4$ , і мають низькі показники заломлення.

Також  $\text{ZnS}$  дуже добре поєднується з напівпровідниковими матеріалами (наприклад, з  $\text{PbTe}$ ,  $\text{Ge}$ ), оскільки утворює товсті плівки, які не розтріскуються і не відшаровуються при роботі в ІЧ-діапазоні. Смуга пропускання таких покриттів перекриває видимий та ІЧ-діапазон аж до мікрометричного.

Показник заломлення у видимій області змінюється від 2,6 до 2,3, виявляючи поблизу краю поглинання сильну дисперсію. В ІЧ-області показник заломлення таких покриттів становить приблизно 2...3.

Плівки мають високу відносну щільність. Стабільність плівок  $\text{ZnS}$  залежить від чистоти і способу попередньої обробки підкладки.

Плівка  $\text{ZnS}$  випаровується при температурі 1200 °С. При нагріванні  $\text{ZnS}$  дисоціює на  $\text{Zn}$  і  $\text{S}$ . При конденсації  $\text{Zn}$  і  $\text{S}$  знову асоціюють в  $\text{ZnS}$ .

Цим пояснюється сильна залежність коефіцієнта конденсації від температури підкладки навіть в області 20...300 °С.  $\text{ZnS}$  випаровують з

молібденових і вольфрамових човників. Плівки ZnSe багато в чому аналогічні плівкам ZnS, які використовують у виробництві лазерних дзеркал.

Недоліком цих плівок є наявність поглинання в короткохвильовій частині видимого діапазону (до 0,46 мкм), а перевагою - високий показник заломлення (2,65 при 550 нм).

Плівка  $Sb_2S_3$  має високий показник заломлення в червоній частині видимого діапазону. У більш короткохвильовій області вона має значну поглинальну здатність. Показник заломлення плівки  $Sb_2S_3$  становить значення близьке до 2,35 при довжині світлової хвилі 600 нм.

*Оксиди.* Оксиди мають високу механічну міцність і хімічну стабільність. Показники заломлення оксидів перебивають широкий діапазон. Для покриттів з низьким показником заломлення використовують плівки  $SiO_2$  і  $Si_2O_3$ .

Проміжні значення показників заломлення мають плівки  $SiO$ ,  $Al_2O_3$ ,  $MgO$ ,  $ThO_2$ ,  $ZrO_2$  і рідкоземельні оксиди. Плівки  $CeO_2$  і  $TiO_2$  мають високі показники заломлення.

Плівки  $SiO_2$  краще всього отримувати електронно-променевим способом. При цьому для отримання щільних і стабільних плівок підкладинку необхідно нагрівати до 150 °C. Плівки  $SiO_2$  отримують також реактивним випаром  $SiO$  в йонізованому кисні. Плівки  $SiO_2$  прозорі в області 0,2-9 мкм,  $n = 1,46$  при 550 нм. Плівки, осаджені на гарячі підкладинки, мають високу відносну щільність, хорошу адгезію і дуже високу хімічну і механічну стабільність.

Плівки  $Si_2O_3$  утворюються при випарі монооксиду кремнію в атмосфері кисню. Ці плівки мають показник заломлення 1,55 і мають значну поглинальну здатність в УФ-області. Також плівки  $SiO$  утворюються при випарі  $SiO$  без кисню. Вони поглинають світло у видимій області, але прозорі в ІЧ-діапазоні аж до 8 мкм.

Плівки  $SiO$  мають показник заломлення  $\sim 2$  у видимій області та  $\sim 1,8$  в інфрачервоній. Вони мають високу хімічну і механічну стабільність і є прекрасними покриттями для ІЧ-діапазону.

Плівки  $Al_2O_3$  отримують тільки електронно-променевим випаром.

При ретельному приготуванні плівки мають смугу пропускання від 0,2 аж до 7 мкм. Плівки аморфні і мають дуже високу твердість і адгезію.

Показник заломлення плівок  $\text{Al}_2\text{O}_3 \sim 1,6$  у видимому діапазоні.

Плівки  $\text{MgO}$  можна отримувати випаром електронним променем. Смуга пропускання таких плівок лежить в області 0,22-8 мкм.

Вони мають полікристалічну структуру; розмір кристалітів збільшується при підвищенні температури підкладки.

При тривалій витримці на повітрі поверхня плівок  $\text{MgO}$  покривається каламутним блакитнуватим розсіювальним нальотом. Тому плівки  $\text{MgO}$  не можна використати в оптичних покриттях в якості зовнішнього шару. Крім того, плівки  $\text{MgO}$  не знайшли широкого застосування внаслідок обмеженої стабільності.

$\text{ThO}_2$  випаровують електронним променем. Плівки діоксиду торію прозорі в УФ-області і мають показник заломлення, що змінюється від  $n = 2,1$  при товщині покриття 0,2 мкм до  $n = 1,95$  при товщині покриття 0,3 мкм. Плівки  $\text{ThO}_2$  використовують в комбінації з  $\text{SiO}_2$  для багат шарових покриттів УФ-діапазону і для посилення віддзеркалення покриттів на алюмінії.

Окисел  $\text{ThO}_2$  радіоактивний, і тому необхідно дотримуватися таких же запобіжних заходів, як і при роботі з  $\text{ThF}_4$ .

Плівки  $\text{ZrO}_2$  зазвичай отримують електронно-променевим випаром. Смуга пропускання лежить в області 0,34-12 мкм.

Показник заломлення плівок міри залежить від температури підкладки (при кімнатній температурі показник заломлення  $n = 1,97$ , а вже при температурі  $200\text{ }^\circ\text{C} - n = 2,05$ ).

Плівки  $\text{ZrO}_2$  мають прекрасні механічні і хімічні властивості і легко сумісні з плівками інших оксидів та з  $\text{MgF}_2$ , але при використанні  $\text{ZrO}_2$  виникає проблема, пов'язана з утворенням неоднорідних плівок, що, ймовірно, обумовлено структурними дефектами.

Оксиди рідкоземельних елементів ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ,  $\text{Nd}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) утворюють плівки з показниками заломлення від 1,9 до 2,1. Вони маю достатню



прозорість у видимій області і у ближній УФ-області спектру.

Усі ці оксиди випаровують з вольфрамових човників. Реактивний випар і висока температура підкладки підвищує однорідність плівок і відтворюваність їх властивостей.

Усі плівки рідкоземельних елементів мають досить високу стабільність, за винятком  $\text{La}_2\text{O}_3$ , які чутливі до вологи. Плівки  $\text{Sc}_2\text{O}_3$  і  $\text{Y}_2\text{O}_3$  – найбільш перспективні матеріали, оскільки вони поєднують високу стабільність при середніх значеннях показника заломлення ( $\sim 1,9$ ) з широкою смугою пропускання.

Плівки  $\text{CeO}_2$  отримують термічним резистивним і електронно-променевим випаром. Смуга їх пропускання лежить від видимої області до ІЧ-діапазону аж до 12 мкм.

Плівки  $\text{CeO}_2$ , що нанесені на більш нагріті підкладки, проявляють слабке поглинання в області 0,4...0,5 мкм. Товсті плівки сильно розсіюють світло, що обмежує їх застосування в ІЧ-діапазоні. Показник заломлення плівок  $\text{CeO}_2$  сильно залежить від температури підкладки.

Плівки мають полікристалічну структуру при будь-яких температурах підкладки, а відмінність в показниках заломлення обумовлена різною концентрацією меж зерен, оскільки при підвищенні температури підкладки, розмір кристаліту збільшується а, отже, зменшується вплив міжзеренних меж.

Плівки  $\text{CeO}_2$  дуже стабільні, тверді і мають високу адгезію. Разом з плівками  $\text{MgF}_2$  або  $\text{SiO}_2$  вони використовуються у багат шарових покриттях, що мають значну величину коефіцієнта віддзеркалення.

Плівки  $\text{TiO}_2$  тверді, мають високу адгезію і хімічну стійкість. Високоякісні плівки  $\text{TiO}_2$  можна отримати лише методом реактивного випару  $\text{TiO}$ . Плівки прозорі у видимій і ближній ІЧ областях.

Товсті плівки  $\text{TiO}_2$  здійснюють розсіяння світла в ІЧ-діапазоні близько  $\sim 3$  мкм, що обмежує їх застосування в цьому діапазоні.

Показник заломлення плівок  $\text{TiO}_2$  дуже сильно залежить від температури підкладки (при зміні температури спостерігається перехід від аморфних

плівки до плівок із структурою анатазу або рутилу), а також від умов напилювання: швидкості конденсації і тиску залишкової атмосфери.

Тому значення показника заломлення  $\text{TiO}_2$  коливаються від 1,9 до 2,6.

У плівках  $\text{TiO}_2$ , отриманих реактивним випаром в йонізованому кисні, залежно від товщини плівки спостерігаються високі розтягуючі напруження (2,2...3,6 ГПа). Плівки  $\text{TiO}_2$  застосовуються в інтерференційних дзеркалах зазвичай в комбінації з  $\text{SiO}_2$ .

*Керамічні покриття.* Застосування кераміки у приладобудуванні, окрім її специфічних функціональних властивостей обумовлене також інертністю при контакті з чорними металами та агресивними середовищами і сполуками.

Захисна дія багатьох систем керамічних покриттів ґрунтується на формуванні оксидних плівок  $\text{Al}_2\text{O}_3$  або  $\text{SiO}_2$ , проте останніми роками все більшу увагу привертають корозійностійкість багат шарових покриттів, в яких ускладнена взаємна дифузія елементів, покриттів із складними оксидами, теплозахисних покриттів і способи модифікації поверхні для утворення щільного скла або введення дисперсних оксидів тощо [1].

До числа вимог, які висуваються до елементів приладів, що працюють в умовах високих або низьких температур є необхідність високої термоізоляції.

Наприклад, керамічні елементи мають перевагу перед металевими аналогами, внаслідок меншої ваги вони викликають менше зношення деталей.

Так, дослідження плазмових покриттів  $\text{ZrO}_2$ , вкладишів з  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{ZrO}_2$ , вихідного вікна з титанату, оксиду алюмінію і керамічних підшипникових вкладишів, дозволили встановити високі трибологічні характеристики саме покриття  $\text{Si}_3\text{N}_4$  [5, 6].

*Загальна характеристика керамічних покриттів.* Керамічні покриття зазвичай є досить тонкими і крихкими шарами; вони також можуть мати тенденцію до вітрифікації. В умовах термоцикування вони схильні до відшарування. Але в той же час керамічні покриття мають прекрасний опір окисленню і корозії, і кераміка є прекрасним матеріалом для деталей,

працюючих при статичних навантаженнях, проте використання кераміки в деталях, що обертаються, вимагає додаткового дослідження.

Керамічні покриття найчастіше є складними силікатами з добавками  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $Al_2O_3$ ,  $CeO_2$  і так далі, здатні забезпечити захист матеріалу підкладинки до температур 1260 °С.

В приладобудуванні часто застосовують покриття Ni-Cr-Si, а для герметизації тріщин і розломів в пористих силіцидних покриттях на молібденових і ніобієвих сплавах використовують рідку Si-Al-фазу.

Для збільшення опору утворенню і поширенню тріщин застосовується легування покриттів.

Мабуть, першою системою покриття "кераміка на метали" була емальована сталь, яка входить до числа систем покриттів, найстійкіших до високотемпературної корозії в газових середовищах. Поверхня скловидної емалі не пориста, має високу міцність і зносостійкість, і таке покриття забезпечує хороший захист до 6000 °С.

Проте через значні відмінності реакції матеріалу покриття і підкладинки при термічних і механічних ударах, в емалі можлива поява тріщин.

Тому рекомендується використовувати їх для покриття досить масивних деталей з плавними закругленнями (щоб уникнути концентраторів напруження) з маловуглецевих (чим менше вуглецю, тим краще) жароміцних сталей.

Залізні сплави для роботи в печах методом термічного напилювання покриваються оксидом алюмінію або алюмінідом нікелю.

На деталі приладів, що працюють в лініях термообробки, плазмовим напилюванням наносяться покриття NiCr. Термопари, наприклад, хромель-алюмель, для захисту від окислення також покривають скляними емальми [8].

#### 1.2.2.2 Покриття стійкі до окислення

До керамічних покриттів стійких до окислення відносяться силіцидні покриття. Силіціювання дає добрі результати при використанні для захисту тугоплавких металів і сплавів, оскільки силіциди  $MoSi_2$ ,  $WSi_2$  і  $VSi_2$  мають

високу стійкість до окислення.

При використанні стабілізованої ніобієм нержавіючої сталі 20Cr25Ni як матеріалу елементів паливних оболонок ТВЕЛів газоохолоджуваних ядерних реакторів в результаті взаємодії з теплоносієм на основі CO<sub>2</sub> сталь окислюється і можливе відшарування високорадіоактивного оксиду.

Осадження вуглецю з CO<sub>2</sub> погіршує теплопередачу і, отже, умови охолодження оболонок.

Застосування таких покриттів має запобігти окисленню та відшаруванню радіоактивного осаду при одночасному збереженні високого значення коефіцієнта теплообміну (що накладає обмеження на товщину керамічних покриттів), незначному захопленні нейтронів і відсутності хімічної взаємодії між матеріалом покриття і підкладкою.

Для захисту від окислення хромистих сталей, працюючих в газоохолоджуваних реакторах при високому тиску теплоносія CO<sub>2</sub>, використовують покриття SiO<sub>2</sub>, нанесене методом хімічного осадження з газової фази (Chemical vapor deposition, CVD), проте слід уникати появи тріщин в покритті при теплових ударах.

Покриття ZrC<sub>x</sub>N<sub>y</sub>, отримані методом CVD, широко застосовуються в елементах конструкції сонячних батарей, в зносостійких твердосплавних елементах гіроскопів і в якості захисних тугоплавких покриттів для паливних елементів ядерних реакторів.

Покриття Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, що наносяться тим же методом, застосовують для захисту Мо. Та ж методика дозволяє створювати хімічно стійкі покриття TiB, з високою стійкістю до окислення і значно уповільнювати швидкість окислення титану при використанні покриття Ti<sub>5</sub>Si<sub>3</sub>, хоча при тривалій експлуатації в покритті можуть з'являтися тріщини.

Нанесення покриттів SiO<sub>2</sub> методом CVD на чисту або кородовану поверхню сталі значно знижує швидкість окислення.

Для сталі 20Cr25NiNb швидкість окислення в атмосфері CO<sub>2</sub> при 825 °C знижується в п'ять разів.

Хороша адгезія покриття  $\text{SiO}_2$  виключає його відшарування, що важливо, наприклад, при використанні такого покриття для захисту паливних оболонок в газоохолоджуваних ядерних реакторах, оскільки частинки оксиду, що відшарувалися, будуть радіоактивними.

В даному випадку перспективним є метод нанесення покриттів – імплантація йонів Се або суміші йонів Се і Y.

*Діелектричні і зносостійкі покриття.* Діелектричні покриття, що наносяться плазмовим напилюванням, особливо оксиди тугоплавких металів, - гарні високотемпературні ізолятори. Зазвичай зчеплення плазмових керамічних покриттів з металами досить погане, але воно може бути значно поліпшене, якщо напилюванням або яким-небудь іншим способом створити проміжний єднальний шар, наприклад, NiAl або Mo.

Тугоплавкі метали для аерокосмічної промисловості покривають силіцидами ( $\text{MeSi}_2$ ,  $\text{Me}_5\text{Si}_3$ ), алюмінідами, боридом ( $\text{HfB}_2$ ,  $\text{ZrB}_2$ ,  $\text{TiB}_2$ ) і оксидами ( $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{HfO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$  і  $\text{ThO}_2$ ).  $\text{AlB}_{12}$ -покриття на дротах з Mo і W, що використовуються як елементи термоелектричного перетворювача ядерних реакторів, витримує температури до 18000 °C.

Захист Nb і Ta від вуглецювання забезпечується покриттями  $\text{NbB}_2$  і  $\text{TaB}_2$ .

Широке поширення отримали зносостійкі покриття, що наносяться методами CVD, наприклад, такими, як вуглецювання, азотування, ціанування, силіціювання і хромування. Для цієї ж мети використовують також борування і азотування методом йонної імплантації.

Хімічне осадження покриттів TiC, TiN і  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , з парової фази робиться при температурах вище 800 °C, і така температура обробки занадто висока для звичайних сталей і мідних сплавів.

Для подолання існуючих обмежень потрібні подальші дослідження в цій галузі .

Число можливих зносостійких покриттів, що наносяться методом CVD при температурах нижче 800 °C, нині дуже обмежене.

Для звичайних сталей можна рекомендувати лише покриття  $\text{W}_2\text{C}$ ,

температура нанесення яких лежить в інтервалі 300-700 °С, проте їх зносостійкість помітно нижча, ніж у TiC.

*Бажані властивості покриттів.* Для боротьби з відшаруванням керамічних покриттів при термоцикуванні бажано, щоб ці покриття були досить еластичними.

Еластичність кераміки зростає зі збільшенням пористості, але пористість погана з точки зору корозійної стійкості.

На рис.1.5 показане співвідношення між цими двома характеристиками, а на рис.1.6 проілюстроване можливе рішення цієї проблеми за допомогою керамічних покриттів, що самостійно ущільнюються, поверхневий шар яких досить пористий, але усі пори замкнуті, не пов'язані між собою, що не дає можливості газу або якій-небудь іншій речовині поширюватися через них.

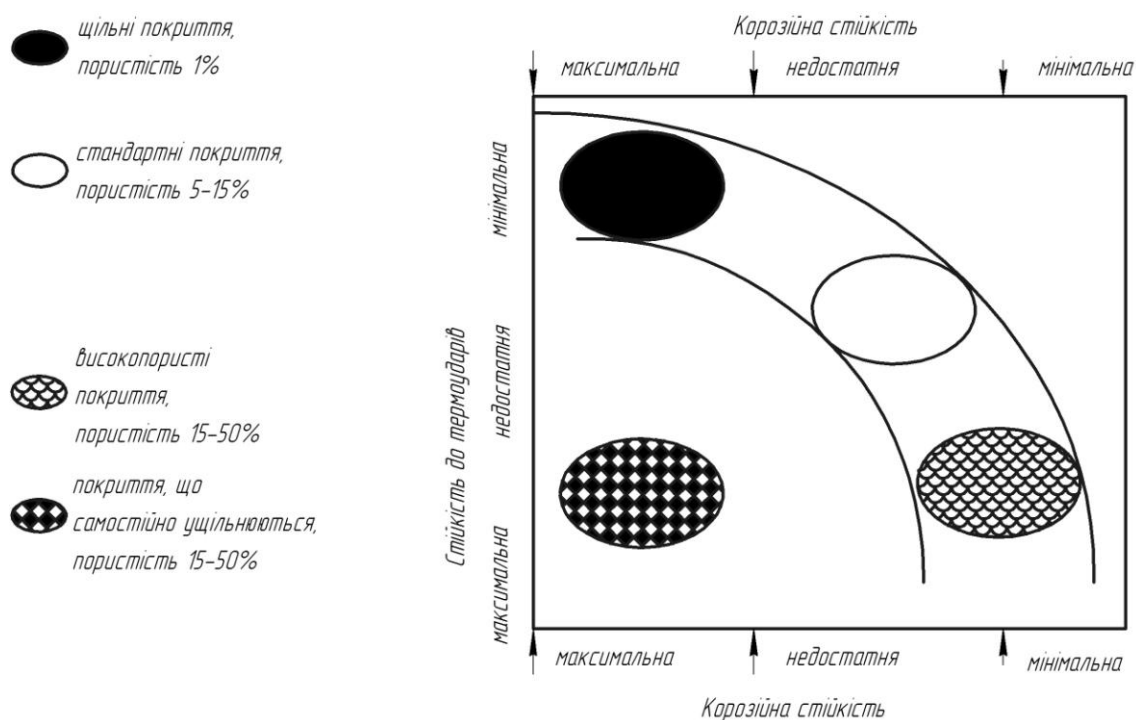


Рис. 1.5 – Вплив пористості покриття на стійкість до термоударів і корозійну стійкість

Спочатку після напилювання структура покриття характеризується відкритою пористістю, але в результаті

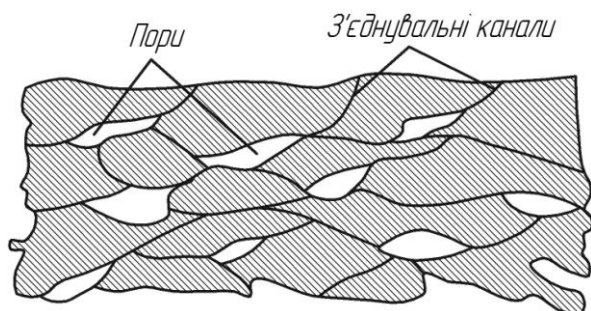


Рис. 1.6 – Пориста структура покриттів, що самостійно ущільнюється

протікання топохімічних реакцій пори закриваються.

Для металів важливою особливістю технології покриття їх керамікою є поступова зміна характеру зв'язку; так, наприклад, перший, самий нижній шар Ni або його сплав (температура плавлення від 800 до 1350 °C) утворює металевий зв'язок з металевою підкладкою, далі йде шар хрому, який зв'язується з нікелем і, окислюючись, ущільнює міжпорові канали у верхньому керамічному покритті.

Між хромом і керамікою зазвичай наносять тонкий шар стабілізованого діоксиду цирконію.

Самий нижній шар, що йде за ним, може включати і третій у вигляді кермету.

Теплопровідність і теплоємність покриття зменшуються від внутрішнього до зовнішнього шару, тоді як пружні модулі і температура плавлення зростають.

Самостійне ущільнення покриття забезпечує його здатність до заліковування тріщин.

### 1.2.2.3 Багатопроменева інтерференція в тонких діелектричних шарах

Цікавим явищем, зокрема в оптиці, при нанесенні діелектричних покриттів на оптичне скло є явище багатопроменевої інтерференції. Так, при накладенні двох когерентних світлових пучків утворюються інтерференційні смуги, в яких максимумами і мінімумами інтенсивності, тобто світлі і темні смуги, в двопроменевій інтерференційній картині мають однакову ширину.

При накладенні великого числа пучків розподіл інтенсивності в інтерференційній картині істотно відрізняється.

Зміна характеру інтерференційних смуг при збільшенні числа  $N$  пучків якісно можна передбачити на основі закону збереження енергії.

Амплітуда світлових коливань в максимумах інтенсивності, де складання коливань відбувається в однаковій фазі, в  $N$  разів більше, а інтенсивність в  $N^2$  разів більша, ніж від одного пучка (за умови, що когерентні пучки мають

однакову або майже однакову інтенсивність).

Але повна енергія, що доводиться на одну інтерференційну смугу, лише в  $N$  разів більше, ніж в одному пучку.

Збільшення інтенсивності в максимумах в  $N^2$  разів можливо тільки у разі істотного перерозподілу потоку енергії в просторі: при колишній відстані між світлими смугами їх ширина має бути приблизно в  $N$  разів менше цієї відстані.

Завдяки утворенню вузьких максимумів, тобто різких світлих смуг, розділених широкими темними проміжками, багатопротенева інтерференція отримала важливе практичне застосування в просвітленні оптики, оптичних фільтрах і багатошарових діелектричних покриттях.

Зокрема, на інтерференції при багатократних віддзеркаленнях світла від двох паралельних поверхонь (метод ділення амплітуди) заснований принцип дії інтерферометра Фабрі-Перо, широко використовуваного в спектроскопії високого розділення і в метрології [9, 10].

Розглянемо багатопротеневу інтерференцію, що виникає при проходженні світлової хвилі через плоскопаралельний діелектричний шар завтовшки  $d$  і показником заломлення  $n$ .

Багатопротенева інтерференційна картина у світлі, що пройшла має вигляд вузьких світлих смуг на майже абсолютно темному фоні. У відбитому світлі спостерігається додаткова картина у вигляді вузьких темних смуг на майже рівномірному світлому фоні.

Подібний просторовий перерозподіл потоку енергії з концентрацією його в деяких переважних напрямках завжди виникає при інтерференції багатьох пучків.

Гострота інтерференційних максимумів характеризується шириною залежності інтенсивності від різниці фаз на напіввисоті (напівшириною), тобто відстанню між точками, що лежать по обидві сторони максимуму в тих місцях, де інтенсивність зменшується до половини максимального значення.

Розглянемо ідею отримання діелектричного дзеркала. Нехай на поверхню скла (чи кварцу), показник заломлення якого  $n_s$ , нанесений прозорий



(поглинання немає) діелектричний шар з показником заломлення  $n > n_s$ .

Товщина шару  $d$  вибрана так, щоб його оптична товщина  $n_d$  дорівнювала  $\lambda/4$ , тобто чверті довжини хвилі у вакуумі. При цьому збільшується коефіцієнт віддзеркалення поверхні.

Дійсно, хвилі, відбиті (при нормальному падінні) передньою і задньою межами шару, знаходяться у фазі, оскільки відставання фази другої хвилі, що накопичилося при її поширенні усередині плівки в обидва боки, компенсується зміною фази першої хвилі при її віддзеркаленні від оптично щільнішого середовища.

Іншими словами, на передній грані відбувається стрибок фази хвилі на таку ж зміну фази, що дає оптична різниця ходу променів.

На практиці високого коефіцієнта віддзеркалення домагаються шляхом застосування багат шарових покриттів з високим ( $n_B$ ) і низьким ( $n_H$ ) показником заломлення, що чергуються.

Якщо оптична товщина усіх шарів однакова і дорівнює  $\lambda/4$ , то відбиті їх межами хвилі знаходяться в однаковій фазі і в результаті інтерференції посилюють одна одну.

Такі багат шарові діелектричні покриття дають високу віддзеркалюючу здатність тільки в обмеженій області довжин хвиль поблизу значення  $\lambda$ , для якого оптична товщина шарів дорівнює  $\lambda/4$ .

Отже, амплітудні коефіцієнти віддзеркалення багат шарового дзеркала підраховуються шляхом складання амплітуд відбитих від кожного шару променів з урахуванням багатократних віддзеркалень всередині шарів і фазових зрушень при віддзеркаленнях.

### 1.2.3 Органічні покриття

Серед діелектриків особливе значення займають високомолекулярні органічні матеріали. Для того, щоб розібратися у властивостях і можливостях цих матеріалів, необхідно попередньо ознайомитись із загальними закономірностями, що стосуються їх будови і властивостей, а також встановити

деякі терміни і поняття, що неодноразово будуть використовуватись в подальшому викладі.

Органічними речовинами називають сполуки вуглецю з іншими елементами. Найбільше число органічних електроізоляційних матеріалів належить до високомолекулярних з'єднань, тобто до речовин з великими молекулами, що містять іноді тисячі атомів.

До високомолекулярних речовин належать деякі, що зустрічаються в природі речовини: целюлоза, шовк, білки, каучук. Отримані штучним шляхом високомолекулярні матеріали можуть бути розділені на два класи.

По-перше, сюди відносяться штучні матеріали, що виготовляються шляхом хімічної обробки природних високомолекулярних речовин: так, наприклад, при переробці целюлози отримуються ефіри целюлози.

Але найбільше значення як для електроізоляційної техніки так і інших галузей техніки має другий клас синтетичних високомолекулярних матеріалів, що виготовляються із низькомолекулярних речовин.

Багато з цих матеріалів характеризуються цінними технічними властивостями до того ж деякі з них можуть бути отримані із легкодоступної сировини (природний газ, нафта, корисні копалини).

Практично всі важливі високомолекулярні сполуки за своєю хімічною природою є полімерами, тобто речовинами, молекули яких представляють собою сукупність великого числа груп атомів, що мають однакові будови і отримуються в результаті об'єднання один з одним молекул порівняно простих за своїм складом речовин, так званих мономерів.

Реакція утворення полімеру із мономеру називається полімеризацією. При полімеризації зростає молекулярна маса, температура плавлення, підвищується в'язкість, зменшується розчинність.

В процесі полімеризації речовина може переходити із газоподібного і рідкого стану в стан досить густої рідини і далі в стан твердого тіла.

Приведемо простий приклад: стирол – рідкий ненасичений вуглеводень, що має елементарний склад  $C_8H_8$ . Завдяки наявності подвійного зв'язку між

двома сусідніми атомами вуглеводню він має властивість легко полімеризуватись. Утворений в результаті полімеризації із стиrolу (мономеру) полімер полістирол – є вже твердою речовиною. Тут важливим показником полімеризації є степінь полімеризації –  $n$ , тобто число молекул мономеру, що об'єднались в одну молекулу полімеру. Для полістиролу степінь  $n$  може досягати 6000.

Температура плавлення стиrolу дорівнює  $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ , а температура пом'якшення полістиролу  $70\text{-}80\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Процес полімеризації протікає при різних умовах з різною швидкістю. Наприклад: стиrol не втрачає своїх властивостей на холоді довгий час, однак підвищення температури, додавання каталізаторів дозволяють різко прискорити перехід від рідкого стиrolу в твердий полістирол.

Таким чином швидкість полімеризації можна регулювати, змінюючи умови в яких протікає процес полімеризації.

Полімери поділяються на дві групи: лінійні і поверхневі. Молекули перших мають вид ланцюжків або ниток.

Молекули поверхневих полімерів розміщені в просторі в різних напрямках більш рівномірно. Легко зрозуміти закономірність утворення лінійних або поверхневих полімерів.

Якщо молекули мономеру мають тільки дві реактивні точки (дві валентності), то вони здатні розщеплюватись і з'єднуватись з іншими молекулами, то в результаті полімеризації отримується лінійний полімер – ланка, що не має ніяких розгалужень.

Між властивостями лінійних і поверхневих полімерів є дуже суттєві відмінності.

Як правило, лінійні полімери відносно гнучкі та еластичні і багато з них при повільному підвищенні температури пом'якшуються, а потім розплавляються.

Поверхневі полімери мають більшу жорсткість; їх розм'якшування проходить лише при досить високих температурах, а багато з них ще до досягнення температури пом'якшення хімічно руйнуються.

Лінійні полімери здатні розчинятись в розчинниках, поверхневі – важкорозчинні або практично нерозчинні. На практиці за тепловими властивостями полімери поділяються на термопластичні та термореактивні.

Термопластичні матеріали при низьких температурах тверді, але при нагріванні пом'якшуються і легко деформуються.

Характерною особливістю термопластичних матеріалів є те, що нагрівання до температури, що відповідає їх пластичному стану, не викликає необоротних змін їх властивостей. Після охолодження ці матеріали зберігають здатність розчинятись і при новому підйомі температури пом'якшуватись.

У протилежність матеріалам цієї групи термореактивні матеріали (реактопласти) при нагріванні зазнають необоротну зміну властивостей, тобто вони запікаються, набуваючи при цьому значну механічну міцність і твердість.

Термореактивні матеріали – нерозчинні.

Отже, термопластичні матеріали – це лінійні полімери, що зберігають лінійну будову молекул і при нагріванні (полістирол).

Термореактивними є матеріали, які при нагріванні набувають будову, що властива поверхневим полімерам.

Якщо електрична ізоляція в процесі експлуатації повинна витримувати дію підвищених температур, не пом'якшуючись, не деформуючись і зберігати високу механічну міцність, або вона повинна бути стійкою до розчинників, що дотикаються до неї (ізоляція обмоток мастилонаповненого трансформатора), то для такої ізоляції більш придатні термореактивні матеріали.

Полімерні покриття не лише захищають метали від впливу агресивних середовищ, але й підвищують їх зносостійкість, знижуючи прилипання різних речовин до робочих поверхонь, дозволяють економити кольорові метали й інші дефіцитні матеріали.

#### 1.2.4 Лакофарбові покриття

Лакофарбові матеріали – це речовини, що наносяться на поверхню, що захищається, тонкими шарами і що утворюють після висихання і затвердіння тверду, щільну і міцно зчеплену з поверхнею плівку.

Вони складаються з основних матеріалів (єднальні – плівкоутворювальні речовини, пігменти, наповнювачі) і допоміжних (пластифікатори, затверджувачі, розчинники тощо).

Плівкоутворення при формуванні лакофарбового покриття відбувається наступними способами: випаром розчинників (наприклад, для полівінілхлоридних покриттів); взаємодією з затверджувачами (для епоксидних покриттів); поліконденсацією (для фенольних покриттів); окисленням (для олійних покриттів); розплавленням і напилюванням (для поліетилену).

Системою лакофарбового покриття називають поєднання шарів лакофарбових матеріалів, послідовно нанесених на поверхню, що захищається, рис.1.7.

Усі лакофарбові матеріали за своїм видом (грунтовки, емалі, фарби, лаки) залежно від роду основної плівкоутворювальної речовини підрозділяються:

- за складом на групи:

- КО кремнійорганічні
- ХС сополімерно-вінілхлоридні
- ЕП епоксидні
- ПФ пентафталеві

- за переважним призначенням:

- 1 – атмосферостійкі; 2 – обмежено атмосферостійкі; 3 – консерваційні;
- 4 – водостійкі; 5 – спеціальні; 6 – мастилобензостійкі; 7 – хімічностійкі;
- 8 – термостійкі; 9 – електроізоляційні; 0 – грунтовки; 00 – шпаклівки.

Грунтовки – це пігментовані розчини плівкоутворювачів в органічних

розчинниках. Вони служать для створення на поверхні антикорозійного шару і забезпечення високої міцності зчеплення, що захищається, як з поверхнею, так і з подальшими покривними шарами.

У системі поверхня-грунтовка-покривний склад (емаль) грунтовка виконує роль "хімічного містка".

Емалі (покривні шари) – це пігментовані і наповнені лаки, призначені для забезпечення захисту металу від корозії спільно з грунтовками і надання об'єкту необхідного естетичного вигляду.

Як правило, їх наносять на заздалегідь заґрунтовані поверхні.

У різних галузях промисловості лакофарбові композиції часто виготовляють на місці на основі таких єднальних речовинах, як епоксидні, кремнійорганічні, поліуретанові, сополімерно-вінілхлоридні смоли.

У них додають пігменти і наповнювачі, а також допоміжні матеріали (пластифікатори, розчинники, затверджувачі).

Усі компоненти перемішують, перетирають і фільтрують до отримання готових до використання речовин.

Пігменти – це тонкоподрібнені кольорові природні і синтетичні неорганічні оксиди, солі металів, органічні або металеві речовини (порошки), не розчинні в дисперсних середовищах, воді і здатні створювати з плівкоутворювальним покриттям захисне покриття.

Багато пігментів мають високі протикорозійні властивості. Вони призначені для отримання забарвлених покриттів, забезпечують твердість, знижують набряки водної плівки.

Наповнювачі – це дисперсні неорганічні природні або синтетичні речовини, не розчинні в розчинниках, воді і дисперсійних середовищах.

Вони призначені для підвищення адгезії, модуля пружності, твердості, міцності, тепло-, вогне-, кислото-, луго- і атмосферостійкості покриттів, зниження вартості покриття, надання композиції необхідної теплопровідності, зниження температурного коефіцієнта розширення покриттів до значень, характерних для металів.

Їх додають до 25 % від кількості пігментів, що вводяться.

Пластифікатори – це низьколеткі розчинники, що змінюють в'язкість системи і підвищують еластичність, призначені для полегшення умов плівкоутворення, підвищення стійкості до розтріскування при циклі нагрівання-охолодження, регулювання таких фізико-механічних властивостей, як крихкість, підвищення подовження, опір удару, еластичність.

Розчинники – це органічні рідини, однокомпонентні розчинники або їх суміші.

Вони призначені для розведення лакофарбних матеріалів до робочої в'язкості і поліпшення їх технологічних властивостей.

Розчинники повинні мати високу розчинювальну здатність, оптимальну температуру кипіння і мінімальну токсичність.

Затверджувачі – це хімічні сполуки, що додаються до складу тільки певних лакофарбових матеріалів (епоксидних, уретанових тощо) для їх затвердіння.

### 1.2.5 Мультифункціональні багат шарові покриття

Високі функціональні можливості у деталей приладобудування проявляються через утворення на їх поверхнях не одного, а багатьох тонких покриттів, сумісний вплив яких викликає певний синергетичний ефект, чим значно підвищує ефективність та продуктивність таких покриттів, рис.1.8.

Найчастіше використання таких мультифункціональних багат шарових покриттів відбувається в оптичному приладобудуванні.

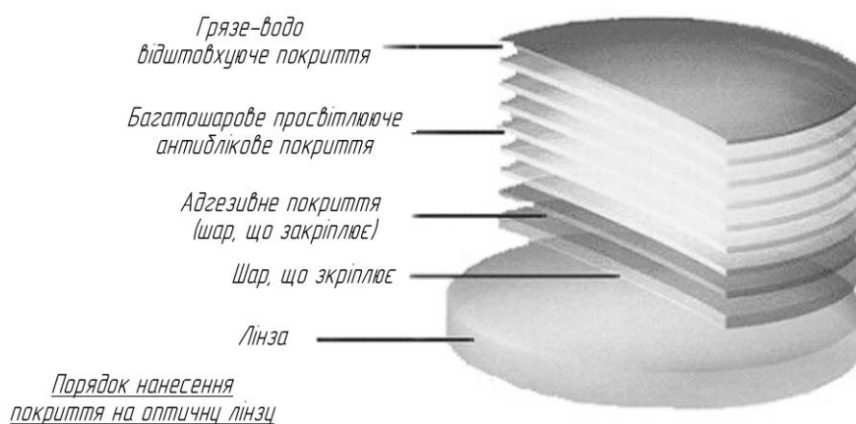


Рисунок 1.8 – Схематичне зображення лінзи  
з мультифункціональним багатошаровим покриттям

Розглянемо окремі властивості таких покриттів.

*Антиблікові покриття.* Найбільше антиблікові покриття знайшли своє застосування в медичній оптиці, рис.1.9.

Все більше людей віддає перевагу окулярним лінзам з покриттям анти відблиску, які дозволяють почувати себе впевненіше і комфортно завдяки ряду своїх переваг.

Переваги лінз з покриттям антивідблиску: зменшується напруження очей; збільшується світлопроникність лінзи; чіткіший і контрастніший зір; очі людини в окулярах краще видно; естетичніший зовнішній вигляд;



Рисунок 1.9 – Приклад застосування  
Рисунок 1.9 – Приклад застосування  
антиблікового покриття на окулярах

*Антирефлексні або просвітлюючі покриття.* При проходженні світлового потоку через лінзу відбувається його часткове поглинання і віддзеркалення. Віддзеркалення світлового потоку відбувається на межі розділу двох оптично прозорих середовищ: повітря і матеріалу лінзи, що мають різний показник заломлення.

Віддзеркалення світла може походити як від задньої, так і від передньої поверхні лінзи. При цьому віддзеркалені промені, викликають погіршення якості зображення об'єкту.

Для зниження цього ефекту в сучасній оптиці застосовують просвітлюючі, або антирефлексні покриття (antireflection coating).

Механізм дії просвітлюючого покриття, що складається з одного дуже тонкого шару спеціальних оптично прозорих речовин, полягає в заміні однієї межі розділу повітря – лінза двома: повітря – просвітлюючий шар – лінза.

Товщина шару і його властивості підібрані так, щоб відбиті від цих двох меж розділу матеріалів світлові промені гасили один одного (за рахунок ефекту



інтерференції).

Просвітлююче покриття, що складається з одного шару, зменшує віддзеркалення світлових променів лише в одній обмеженій частині видимого діапазону світла.

Для досягнення ефекту в усьому діапазоні видимого світла застосовують багатошарові просвітлюючі покриття (з числом просвітлюючих шарів від 3 до 7 і більше).

Завдяки таким багатошаровим просвітлюючим покриттям віддзеркалення світла від лінзи може бути зменшене до 1% і навіть менше, тоді як в звичайній лінзі втрати світла на віддзеркалення можуть досягати 10...15%.

Залишкове віддзеркалення світла від поверхні лінзи (його називають залишковим рефлексом) залежить від якості вживаного покриття і має для кожного фірмового покриття свій характерний колір (зелений, блакитний, бузковий, зеленувато-жовтий, золотий).

Найбільш технологічно складні і високоякісні просвітлюючі покриття – ахроматичні. Залишковий рефлекс для таких багатошарових покриттів дуже слабкий (віддзеркалення складає приблизно 0,5%) і має сіруватий відтінок.

Деякі лінзи, вироблені в країнах Південно-східної Азії, мають просвітлюючі покриття з яскравим інтенсивним кольором залишкового рефлексу. Це говорить про неоднорідність віддзеркалення світла в усьому видимому діапазоні світла (через мале число просвітлюючих шарів).

Багатофункціональне покриття органічної лінзи складається, як правило, з декількох просвітлюючих шарів і зміцнюючого шару.

Ці шари покриття повинні мати достатнє зчеплення між собою, і, крім того, зміцнююче покриття повинно мати хороше зчеплення з матеріалом лінзи.

Високоякісні фірмові багатофункціональні покриття забезпечують не лише високу якість, але й тривалий термін використання лінз.

Сучасні багатофункціональні покриття отримують так. На лінзи наносять різними методами молекули речовин – в основному, це оксиди кремнію, алюмінію, цирконію, танталу тощо.

Для цього застосовують різні технології: випаровування, йонне бомбардування, плазмова обробка та інше.

Усі ці методи забезпечують приблизно однакові оптичні характеристики покриттів, проте отримані покриття можуть значно відрізнятися за механічними властивостями.

Лінзи з високоякісними просвітлюючими покриттями практично не віддзеркалюють світло, що падає на них.

Залишкове віддзеркалення у таких лінз дуже слабе і зазвичай має зеленуватий відтінок.

Покриття Neva Secret компанії BBGR не має ніякого відтінку – воно повністю безбарвне.

Метод та режими нанесення покриттів значно впливають на ударну міцність лінзи. Причина цього в тому, що покриття складаються з неорганічних матеріалів, а базовий матеріал лінзи, як правило, органічний.

Оскільки у них різні коефіцієнти теплового і механічного розширення, то покриття і сама лінза при нагріванні або при механічному навантаженні розширюватимуться різною мірою.

Це може призводити до розтріскування покриттів і руйнування лінзи в цілому.

Оригінальне рішення цієї проблеми запропонувала компанія Seiko, що випустила першу у світі повністю органічну лінзу Orgatech. Ця лінза складається тільки з органічних матеріалів, тому розширення покриття і базового матеріалу лінзи будуть близькими.

В результаті лінзи набагато стійкіше до нагрівання і витримують більший тиск (наприклад, при закріпленні лінзи в затиску верстату).

Багатошарове просвітлююче покриття є послідовність з не менше ніж трьома шарами матеріалів, що чергуються, з різними показниками заломлення. Раніше вважалося, що для видимої області спектру вистачає 3-4 шарів.

Сучасні багатошарові просвітлюючі покриття практично усіх виробників мають 6-8 шарів, і характеризуються низькими втратами на віддзеркалення в

усій видимій області спектру. Основна перевага багатошарового просвітлення оптики для фотографічної техніки та приладів спостереження – незначна залежність відбивної здатності від довжини хвилі в межах видимого спектру.

Віддзеркалення від поверхні лінз з багатошаровим просвітленням, викликані віддзеркаленням на спектральних межах просвітленої області, мають різні відтінки зеленого і фіолетового кольору, аж до дуже слабких сіро-зеленуватих у об'єктивів останніх років випуску.

Але це не є показником якості просвітлюючої системи.

Оптика з багатошаровим просвітленням раніше маркувалася буквами МС – багатошарове, MultiCoating (наприклад, МС Мир-47М 2,5/20).

Як правило, аббревіатура "МС" має на увазі тришарове просвітлення. Нині спеціальне позначення багатошарового просвітлення зустрічається рідко, оскільки його використання стало стандартом.

Іноді зустрічаються "фірмові" позначення особливих його різновидів SMC (Super Multi Coating, Pentax), HMC (Hyper Multi Coating, Hoya), MRC (Multi – Resistant Coating, B+W), SSC (Super Spectra Coating, Canon), SIC (Super Integrated Coating), Nano (Nikon), EBC (Electron Beam Coating, Fujinon/Fujifilm), T\* (Zeiss), "мультипросвітлення" (Leica), "ахроматичне покриття" (Minolta) тощо.

До складу багатошарового просвітлюючого покриття, окрім власне просвітлюючих шарів, зазвичай входять допоміжні шари – що покращують зчеплення із склом, захисні, гідрофобні та інші.

*Гідрофобні покриття.* Вважається, що лінзи з просвітлюючим покриттям швидше піддаються забрудненню. Насправді, бруд стає просто помітнішим на просвітленій лінзі, оскільки жирові плями порушують роботу багатошарової системи просвітлюючого покриття.

Важливою властивістю лінз є їх здатність залишатися чистими, щоб максимально пропускати світло.

Для підвищення стійкості лінзи до забруднення застосовують спеціальні гідрофобні покриття, що надають поверхні лінзи властивості до

відштовхування води і бруду за рахунок зменшення змочуваності поверхні лінзи, рис.1.10.

Такі покриття роблять поверхню лінзи гладкішою, перешкоджаючи закріпленню на ній забруднюючих речовин.

Деякі виробники відмічають також антистатичні властивості гідрофобних



покриттів, сприяючі стійкості поверхні лінзи до забруднення.

Так, лінза з CR-39 відбиває від однієї поверхні приблизно 4% світла (всього близько 8%), що падає на неї.

Це розсіяне світло маскує і забруднення, і подряпини на лінзі.

Рисунок 1.10 – Приклад застосування

Для усунення цих негативних явищ застосовують гідрофобні покриття ("гідрофобний" означає "водовідштовхувальний").

Механізм дії гідрофобних покриттів двоякий.

По-перше, це поліпшення мікроструктури поверхні лінзи. Гладка поверхня лінзи під мікроскопом виглядає нерівною – зі списами і провалами, які затримують краплі рідини.

Дуже тонкі силіконові плівки заповнюють ці нерівності, і на поверхні лінзи не залишається пасток для крапель. Краплі рідини легко скачуються з поверхні лінзи.

По-друге, гідрофобне покриття, окрім вирівнювання поверхні лінзи, зменшує поверхневе натягнення. Форма краплі води на поверхнях з різних матеріалів різна. На змочуваних поверхнях крапля розпливається, на гідрофобних – не розтікається, зменшуючи площу контакту води і поверхні.

Гідрофобні властивості поверхні характеризуються кутом змочування – кутом між поверхнею лінзи і краплею в місці контакту. Чим більше кут змочування, тим менше змочуваність поверхні, і тим легше краплям води з неї скачуватися.

Відмітимо також, що на гідрофобній поверхні воді легше збиратися в

краплі, і тому на них вода легше конденсується. Такі поверхні легше очищаються від сконденсованої на них води при різких перепадах температури (особливо, коли взимку в окулярах входиш в приміщення з вулиці).

Тому гідрофобні покриття окулярних лінз іноді називають такими, що мають властивість проти запотівання.

Основна мета при нанесенні гідрофобного покриття полягає в тому, щоб зменшити поверхнєве натягнення поверхні, що приведе до збільшення кута змочування. Гідрофобне покриття входить до складу ряду багатофункціональних покриттів і є самим останнім зовнішнім шаром, що оберігає поверхню лінзи від забруднень.

Останнім часом деякі виробники, характеризуючи властивості своїх багатофункціональних покриттів, вказують підвищену стійкість лінз до запітніння при низькій зміні температури.

Цей ефект досягається також в результаті отримання гладкішої поверхні, на якій важче утримуватися краплям води. Крім того, покриття сприяють збільшенню терміну служби лінз, що нині грає важливу роль, оскільки фірмові лінзи досить дорогі. Багатофункціональні покриття все більше стають невід'ємною частиною лінз.

Покриття значно збільшують споживчі властивості лінз – лінзи можна довше використовувати, вони забезпечують більш високу якість, менше брудняться, їх легше очищати.

Мультифункціональні покриття лінз складаються з декількох шарів (покриттів), що виконують свої специфічні функції. Загальна кількість шарів в таких покриттях буває більше десяти; покриття наносяться на одну або обидві поверхні лінзи.

За останні роки з'явилися нові покриття на основі фторсиліконів, у яких кут змочування для води збільшився до  $112...115^\circ$ , а для жиру – до  $70^\circ$ . Поверхня лінзи з такими покриттями стає не лише високогідрофобною, але й ліпофобною (відштовхує жири).

Це досягнуто за рахунок подовження гідрофобних груп у молекул

покриття. Крім того, ці покриття набагато стійкіші до ультрафіолетового випромінювання і механічного стирання.

Нині випускаються установки, що дозволяють наносити гідрофобне покриття як останній етап нанесення просвітлюючого покриття. Можна наносити гідрофобні покриття в окремій вакуумній камері після нанесення просвітлюючого покриття.

Гідрофобні покриття можна отримувати і методом занурення лінз в спеціальний розчин. Отримувані таким методом покриття дуже ефективні, але менш довговічні, ніж покриття, що наносяться у вакуумній камері.

У більшості сучасних гідрофобних покриттів приблизно однакові значення кута змочування для води і жиру.

Проте, якщо ми протremo лінзу з такими покриттями, то кут змочування залишиться вище  $100^\circ$  тільки у деяких.

Високоякісні гідрофобні покриття роблять лінзи настільки слизькими, що їх буває важко закріпити для обробки по краю без спеціальних хитрощів. Різні виробники лінз вирішують цю проблему по-різному.

Деякі компанії наносять згори спеціальний додатковий шар у рамках єдиного циклу нанесення багатофункціонального покриття.

Після обробки лінзи по краю цей шар легко змивається. Інші фірми для цієї ж мети пропонують спеціальні липкі наклейки на поверхню лінз.

*Зміцнюючі покриття.* Зміцнюючі покриття наносяться на скляні та органічні лінзи для збільшення їх стійкості до стирання (на практиці це означає підвищення опірності лінзи до утворення подряпин). Лінзи з найпоширенішого полімеру CR-39 самі по собі досить тверді, і їх можна використати без додаткового зміцнюючого покриття.

Проте високозаломлюючі полімери і полікарбонат м'якші, і на виготовлені з них лінзи слід наносити зміцнюючі покриття, які захистять їх від утворення подряпин і значно збільшать термін їх служби.

Для отримання зміцнюючих покриттів найчастіше застосовують

спеціальні лаки, які наносять на лінзу методом занурення або центрифугування з подальшим нагріванням. При масовому виробництві лінз методом литва іноді зміцнюючий шар отримують одночасно з литвом самої лінзи – при полімеризації мономеру усередині форми. Цей метод дає стійкіші до стирання покриття, але одночасно створює труднощі для фарбування лінзи.

Зміцнюючі покриття можна отримати усередині вакуумної установки для нанесення просвітлюючого покриття. Зміцнюючий шар наноситься на поверхню лінзи першим. Отримуване у такий спосіб покриття дуже міцне, але має ряд недоліків і застосовується зазвичай тільки для CR-39 лінз.

Для лінз з різних матеріалів виробники використовують лаки, що мають відповідні показники заломлення. Слід також відмітити, що нанесення зміцнюючих покриттів знижує міцність на удар лінзи. Для підвищення ударної міцності, особливо високозаломлюючих лінз, деякі виробники наносять спеціальне покриття. Цей "удароміцний" шар розташовується між лінзою і зміцнюючим покриттям.

### **1.2.6 Ультратонкі та субатомні покриття для нанотехнологій**

Тонкими плівками називають шар речовини завтовшки до 1 мкм нанесений на підкладинку. Склад, структура і властивості тонких плівок можуть відрізнятися від об'ємної фази, з якої утворилася тонка плівка. Струмопровідні плівки, мають напівкристалічну або аморфну структуру.

До твердих тонких плівок відносяться оксидні плівки на поверхні металів і штучні плівкові покриття, що формуються на різних матеріалах з метою створення приладів мікроелектроніки, запобігання корозії, поліпшення зовнішнього вигляду тощо.

Властивості плівок істотно відрізняються від властивостей об'ємних тіл. Головною причиною цього є велика роль поверхонь плівки, як верхньої, так і нижньої. Для тонкої плівки справедливе співвідношення:

$$S_n/V_n \gg S_0/V_0,$$

де  $S_n, S_0$  – площа поверхні плівки об'ємного тіла;  $V_n, V_0$  – об'єм плівки і тіла.

Необхідно пам'ятати, що поверхня плівки є двовимірним дефектом структури і внаслідок цього сильно впливає на електричні, механічні й інші властивості.

У струмопровідних тонких плівках, що проводять існує залежність питомого опору від товщини  $d$ , при товщині плівки менше 100 нм. Плівка завтовшки близько 1 нм, незалежно від природи металу, має дуже великий питомий опір, який експоненціально зменшується з її потовщенням (рис.1.11).

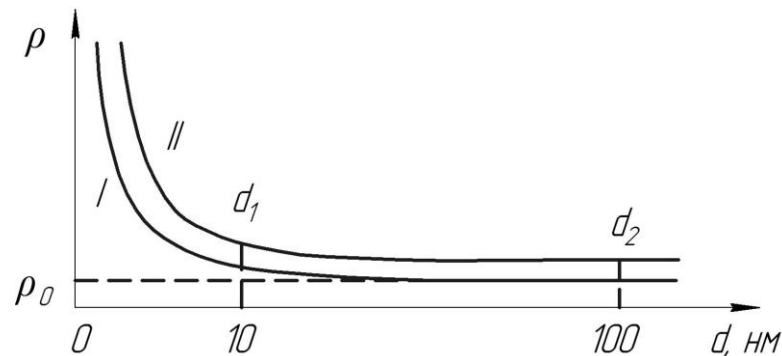


Рис. 1.11 – Залежність питомого опору від товщини плівки: 1 – теоретична залежність; 2 – експериментальна крива;  $d_1$  – перша критична товщина;  $d_2$  – друга критична товщина

Дж. Томсон перший вказав на такого роду залежність. Він дійшов висновку, що середня довжина пробігу електронів  $\lambda_0$  повинна зменшуватися, якщо  $d \leq \lambda_0$ . Це явище дістало назву класичного розмірного ефекту.

Внаслідок розсіювання електронів на поверхнях плівки питомий опір зростає.

Дж. Томсон постулював вирази:

$$\bar{\lambda} = \bar{\lambda}_0 \left( 1 - \frac{1}{4d} \right) \text{ при } d > \bar{\lambda}_0; \quad \bar{\lambda} = \frac{d}{2} \left( \frac{3}{2} + \ln \frac{\bar{\lambda}_0}{d} \right) \text{ при } d \leq \bar{\lambda}_0.$$

Залежність питомого опору від довжини вільного пробігу:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{m^*}{ne^2} \cdot \frac{\bar{\vartheta}}{\bar{\lambda}},$$

де  $e$  – заряд електрона;  $n$  – концентрація носіїв;  $m^*$  – ефективна маса електрона;  $\bar{\vartheta}$  – середня швидкість носіїв.

Проте, залежність  $\rho(d)$  з урахуванням співвідношень Дж. Томсона все ж



не узгоджується з експериментом (рис.1.11).

По-перше, питомий опір не прямує асимптотично до нескінченності, коли товщина наближається до нуля, але переходить в нескінченність при значно більшій товщині.

По-друге, при великій товщині шару питомий опір, хоча і стає постійним все ж виявляється більше питомого опору об'ємного зразка  $\rho_0$ . Очевидно в теорії Томсона не врахований стан реальної структури матеріалу плівки, а вона, як ми вже говорили, не є монокристалічною.

Електронно-мікроскопічні дослідження показали, що структура плівок є полікристалічною і має набагато більшу концентрацію дефектів – посилюючи розсіяння носіїв більше, ніж об'ємний провідник.

Крім того, надтонкі плівки ( $d < d_1$ ) не є суцільними і складаються з гранул, розділених проміжками шириною до 10 нм.

Можна припускати наявність принаймні трьох механізмів перенесення заряду через ці проміжки: тунелювання електронів; термоелектронна емісія; емісія Шоткі. Останній механізм вимагає сильних полів, тобто в звичайних умовах працюють два перші механізми.

В цьому випадку питома електропровідність описується виразом:

$$\sigma \approx \frac{d \cdot l^2 \cdot e^2 \cdot D}{r} \cdot \exp\left(-\frac{e^2}{rkT}\right),$$

де  $D$  – коефіцієнт прозорості бар'єру;  $l$  – ширина проміжку;  $r$  – радіус гранули.

Як видно з виразу струм має термоактиваційний характер, тобто струм в цьому випадку негативний.

При збільшенні товщини плівки (в діапазоні  $d_1 < d < d_2$ ) кількість провідних містків, між гранулами зростає.

Росте і внесення механізму провідності вільними електронами.

При  $d \geq d_2$  плівку можна вважати суцільною.

Окрім розглянутих класичних розмірних ефектів в тонких плівках можуть спостерігатися і квантові розмірні ефекти, якщо товщина плівки порівняна з ефективною довжиною хвилі носіїв заряду.

Якщо енергетичний спектр вільного електрона в об'ємному тілі суцільний  $E = \frac{\hbar^2}{2m^2}(k_1^2 + k_2^2 + k_3^2)$ , то в тонкій плівці значення хвильового вектору перпендикулярного поверхні стає дискретним:

$$E = \frac{\hbar^2}{2m^2} \left( \frac{\pi n^2}{d} + k_2^2 + k_3^2 \right),$$

де  $n$  – квантове число.

Спектр енергії електронів стає дискретним.

Одним з можливих проявів квантових розмірних ефектів є резонансне тунелювання електронів в структурі МДМ-структура або ПДП.

Ці ефекти можуть бути використані при побудові плівкових активних елементів.

*Ультратонкі покриття для імітації золота.* Зміна товщини покриття з германію на золотій пластині на кілька атомів приводить до зміни його кольору, рис.1.12.

Про це повідомляється на сайті Гарвардської школи інженерії та прикладних наук. Вчені проводили експеримент з покриттям з германію, який наносили на пластину за допомогою методів літографії та осадження з газової фази.

Виявилось, що зміна товщини надтонкого шару германію всього на 15 атомів достатньо для зміни кольору.

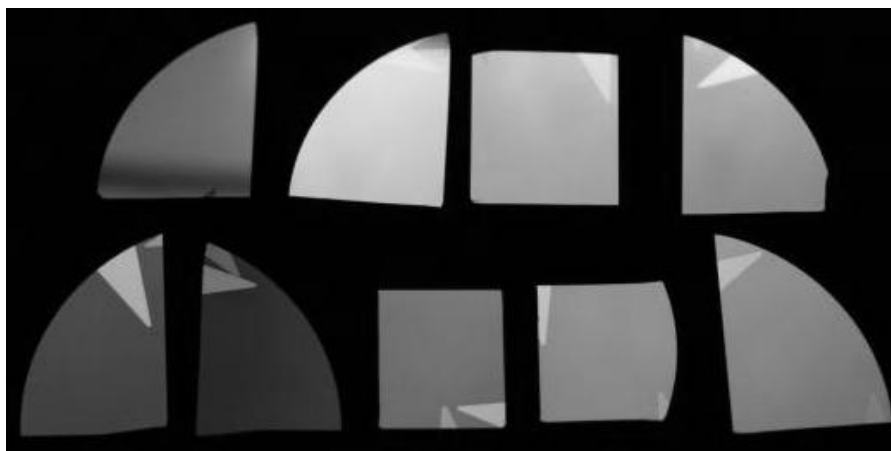


Рис. 1.12 – Зовнішній вигляд золотих пластин з нанесеним на них ультратонких покриттям германію

Протягом століть вважалося, що ефект інтерференції, який ми часто спостерігаємо у випадку з масляною плівкою, не проявляється в непрозорих матеріалах.

Фізики з Гарвардського університету продемонстрували, що навіть такі матеріали можна використовувати для зміни кольору матеріалу при застосуванні плівки товщиною кілька атомів.

Учені також провели схожий експеримент зі срібними пластинами, змінивши їх колір на золотий.

Визначення товщини тонких плівок часто проводять методами, основаними на вимірі інтенсивності віддзеркаленого світла, наприклад, за допомогою еліпсометрії; використовують також електричні методи, основані на визначенні ємності і провідності тонких плівок.

Для вивчення твердих тонких плівок застосовують електронну мікроскопію, рентгенівську спектроскопію й інші методи, розроблені для дослідження поверхні твердих тіл.

Отримання тонких плівок і тонкоплівкових покриттів лежить в основі ряду сучасних областей техніки, передусім мікроелектроніки.

### **1.3 Основні механізми та моделі формування тонких покриттів**

Формування тонких плівок включає такі процеси, як: адсорбцію, утворення зародків нової фази, їх росту і тому подібне. Кінетика кожного з цих процесів по-своєму впливає на структуру тонких плівок.

Отримання плівкових систем із заздалегідь заданими властивостями пов'язане з проблемою управління цими процесами.

Властивості оксидних покриттів визначаються методом їх нанесення, природою і матеріалом виробів на їх основі. Чинниками, які визначають експлуатаційні характеристики покриттів являються механічна міцність,

щільність, відсутність пористості.

Контроль технологічних параметрів і режимів нанесення шарів в процесі формування покриттів забезпечує високу продуктивність властивостей покриттів.

При аналізі процесу формування покриття, на основі необхідно виділити два аспекти – фізичний і технологічний.

Фізичний аспект виражає закономірності формування початкових шарів покриття, характер подовжньої та поперечної структури, рельєфу й тому подібне.

Процес конденсації і структура сформованої плівки істотно залежать від кінетичних параметрів конденсації, температури і потенційного рельєфу підкладки, щільності молекулярного потоку матеріалу, який наноситься, характеру взаємодії атомів, які осідають з матеріалом основи.

Формування тонких плівок на поверхні підкладок найчастіше відбувається в дві стадії [11]:

- стадія утворення зародків, на якій виникають критичні зародки, здібні до подальшого зростання;
- стадія зростання плівки, на якій критичні зародки розростаються і зливаються один з одним з утворенням суцільної плівки.

Найбільшого поширення отримали два механізми конденсації речовини на різноманітних підкладках – це механізм "пара – кристал" (МПК) і механізм "пара – рідина – кристал" (МПКР).

Коли реалізується МПК, частки, які конденсуються на початкових стадіях випару навішування мають кристалічну будову і надалі формується тільки кристалічна плівка. МПКР проявляється в тому, що утворення конденсованої фази на основі розпочинається з появи на ній рідкої фази у вигляді крапель, які тривалий час існують на основі.

Після цього починається процес кристалізації. Розглянуті механізми кристалізації визначають різноманітні характери формування і росту плівок з парової фази, що в кінцевому випадку визначає властивості плівок.

Якщо атоми, які конденсуються, пов'язані між собою сильніше, ніж з поверхнею нейтральної основи, вони інтенсивно мігрують з її поверхні.

Схематично механізми конденсації МПК і МПРК показані на рис.1.13.

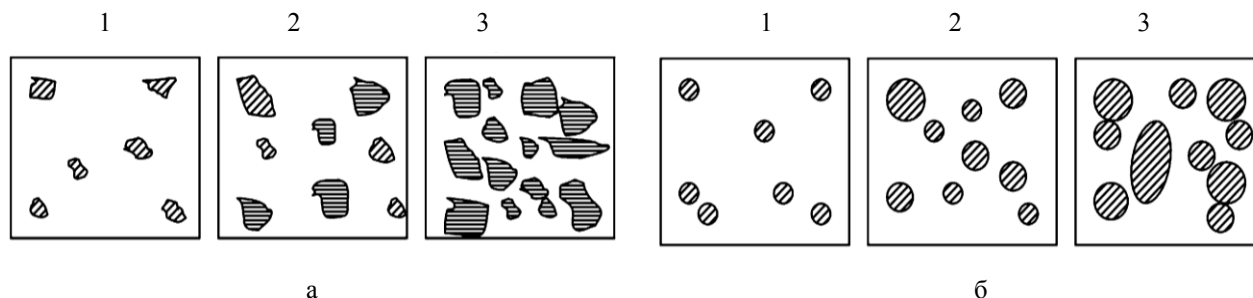


Рис. 1.13 – Схеми початкових стадій (1, 2, 3) росту конденсованої плівки згідно механізмів конденсації МПК (а) и МПРК (б)

При досить високій щільності потоку речовини, яка випаровується на поверхні підкладки утворюються зародки кристалічної фази або рідкої конденсованої фази, які спочатку розростаються в двох (рис.1.13.б, стадія 3), а потім в трьох напрямках.

Якщо сили взаємного зв'язку атомів або молекул речовини, що випаровуються, менші сил їх зв'язку з підкладкою, то різко зросте вплив кінетичних параметрів підкладки на процес формування плівки по МПК.

Проте зародковий механізм не є єдино можливим. На шорсткій або дефектній поверхні підкладок можуть працювати специфічні механізми зростання, що не вимагають початкового утворення зародків.

Коротко розглянемо специфічні особливості трьох механізмів зростання плівок, відомих як:

- зародковий механізм зростання Фольмера-Вебера;
- пошаровий механізм зростання Франка-Ван-дер-Мерве;
- спіральний механізм зростання Странські-Крастанова.

Зародковий механізм зростання Фольмера-Вебера реалізується на атомно-гладких щільноупакованих гранях досконалого кристала, якими є грані з малими індексами Міллера.

Зростання плівок в цьому випадку відбувається через початкове

утворення двовимірних або тривимірних зародків, що надалі розростаються в суцільну плівку на поверхні підкладки.

Вірогідність утворення зародків, а разом з нею і швидкість росту плівки, дуже малі аж до пересичення, що досягають одиниць і навіть десятків відсотків.

В основі утворення, розростання і злиття (коалесценції) зародків лежать наступні процеси:

- масоперенесення в первинній фазі (за допомогою атомно-молекулярного пучка, дифузійного або конвективного потоку), що визначає доставку речовини до поверхні підкладки і зростаючого шару;
- адсорбція частинок первинної фази на поверхні, що визначає процес утворення критичних зародків;
- поверхнева дифузія адсорбованих атомів, що визначає доставку частинок до критичних зародків з перетворенням їх в центри кристалізації.

Результуюча швидкість росту плівки лімітується найбільш повільним з цих трьох процесів. Встановлення рівноваги між фізично адсорбованими атомами і первинною фазою зазвичай відбувається достатньо швидко (протягом мікросекунд).

Тому в реальних умовах зростання плівок контролюється або процесами масоперенесення в первинній фазі (при кристалізації з рідкої фази і хімічному осадженні з газової фази), або поверхневою дифузією (при фізичному осадженні з атомно-молекулярних пучків).

Для зародкового механізму можна вказати наступну послідовність етапів зростання плівки.

1. Адатоми, розміщені на поверхні з концентрацією  $N_a$ , взаємодіють між собою, стикаючись в процесі дифузії, і утворюють кластери (скупчення атомів), що складаються з частинок.

Метастабільні кластери, що знаходяться в рівновазі з адсорбційним шаром, утворюють критичні зародки з енергією утворення  $\Delta G_{кр}$  концентрація яких дорівнює  $N_{кр} = N_a \exp(-\Delta G_{кр} / kT)$ .

2. Критичні зародки розростаються за рахунок сусідніх з ними адатомів,

що приєднуються в результаті дифузії. По мірі розростання зародки перетворюються в острівці, форми і розміри яких залежать від властивостей підложки, зародкової фази і умов зростання.

Окремі малі острівці можуть самі мігрувати по поверхні підкладинки. Енергія утворення орієнтованих зародків менша, ніж розорієнтованих, тому перші ростуть швидше.

В результаті цього великі острівці в середньому орієнтовані по відношенню до кристалографічних напрямів підкладинки правильніше, ніж острівці і зародки малих розмірів.

3. При зіткненні острівців відбувається їх коалесценція (злиття), внаслідок чого малі острівці, що вливаються у великі, приймають переважно епітаксіальну орієнтацію. Коалесценція сусідніх сильно розорієнтованих острівців може давати на їх межах дислокації невідповідності.

На етапі коалесценції острівців утворюється сітка зародкової фази на поверхні підкладинки з порожнечами, обмеженими кристалографічними гранями.

4. Остання стадія зростання забезпечує заповнення порожнеч острівкової сітки, внаслідок чого виникає суцільна плівка матеріалу, що осаджується.

При кристалізації з парогазової фази структурний порядок в плівках забезпечується в основному рухливістю адатомів по підкладинці. Їх висока рухливість сприяє переважному зростанню орієнтованих зародків.

Залежно від орієнтуючих властивостей підкладинки утворюються або монокристалічні епітаксіальні, або полікристалічні плівки.

Коли рухливість адатомів знижується настільки, що атоми конденсуються безпосередньо в точці їх падіння, практично не дифундує, виникає велике число зародків, що дають полікристалічну дрібнозернисту або навіть аморфну плівку.

Таке відбувається, по-перше, при низькій температурі і, по-друге, за наявності домішкових атомів на підкладинці, що стабілізують зародки і що знижують рухливість адатомів.

Відпалювання плівки при високій температурі перетворює її структуру на грубозернисту.

Разом з описаним вище механізмом конденсації «пара – кристал» (ПК-механізм), у ряді випадків експериментально спостерігається механізм конденсації «пара – рідина – кристал» (ПРК-механізм).

Цей механізм зазвичай працює при достатньо високих температурах підкладки:

$$T > (2/3) T_{пл}$$

де  $T_{пл}$  – температура плавлення об'ємного конденсованого матеріалу.

Це пояснюється тим, що температура плавлення малих зародків нижча за температуру плавлення об'ємної фази і наближається до неї у міру збільшення розмірів зародка.

Тому на початковій стадії конденсації фазою, рівноважною з паром, є рідина у формі острівців, які при розростанні тверднуть, утворюючи полікристалічну або аморфну плівку.

Теплота конденсації, що виділяється, підвищує температуру процесу, що сприяє здійсненню ПРК-механізму.

При двовимірному зростанні на ідеальній щільноупакованій грані у ряді випадків, особливо для неполярних кристалів, зародковий механізм може вироджуватися в пошаровий механізм.

В центрі досконалої грані при певному пересиченні виникає двомірний зародок, який розростається в моношар шляхом дифузійного приєднання адатомів до моноатомного ступеня.

Переміщення країв зародка у формі руху ступеня, що визначає швидкість заростання моношару, зазвичай відбувається досить швидко.

Швидкість росту плівки в цілому лімітується зародженням двомірного зародка на поверхні досконалої грані, що дає початок зростанню нового моношару.

Пошаровий механізм зростання (механізм Франка-Ван-дер-Мерве) реалізується за наявності на поверхні підкладки ступенів, джерелом яких є,



зокрема, природна шорсткість граней з великими індексами Міллера.

Ці грані представляються у вигляді сукупності атомних ступенів, утворених ділянками щільноупакованих площин з малими індексами Міллера, як показано на рис.1.14.

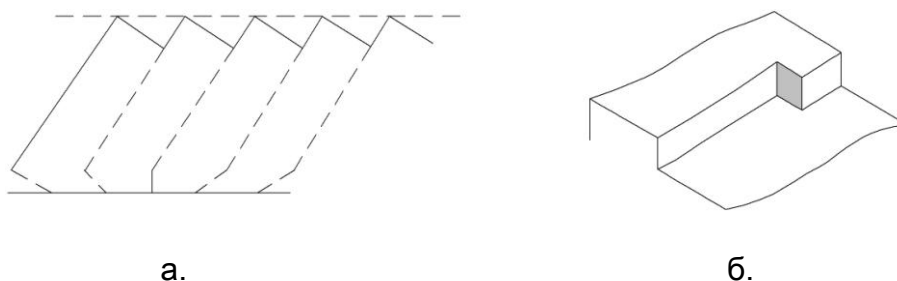


Рис. 1.14 – Сукупність моноатомних сходинок на межі кристала з великими індексами Міллера (а) і злам моноатомної сходинки (б)

При низькій температурі, близькій до  $T=0$  К, фронт ступенів є атомно-гладким.

Теплові флуктуації, що з'являються при кінцевих температурах, приводять до виникнення зламів в ступенях.

При пошаровому механізмі відсутня необхідність в утворенні зародків, оскільки процес зростання плівки складається з наступних послідовних стадій, схематично показаних на рис.1.15:

- адсорбція частинок первинної фази на поверхні підкладинки у вигляді адатомів;
- поверхнева дифузія адатомів до сходинки із закріпленням в її кутку;
- рух атомів уздовж ступеня з остаточним закріпленням їх в зламі.

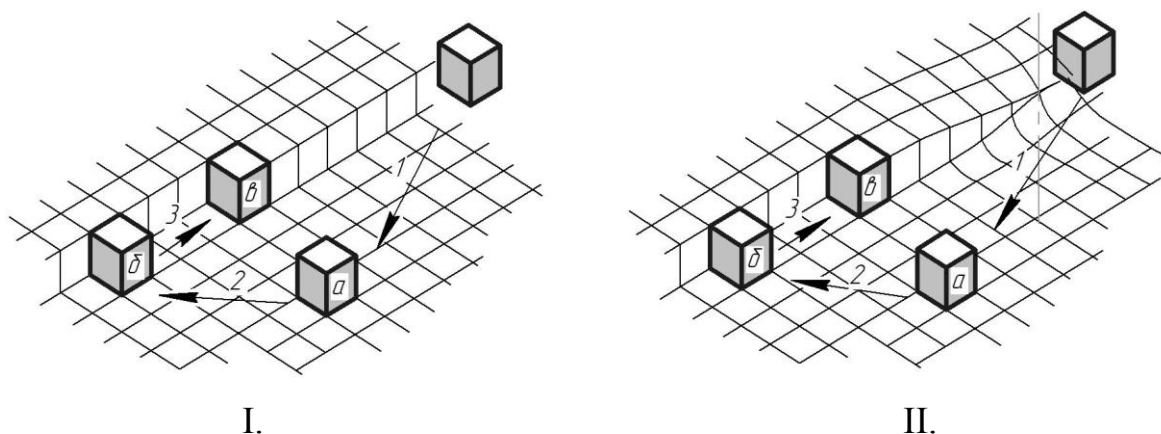


Рис. 1.15 – Схема осадження частинки первинної фази на підкладинку з моноатомною сходинкою (пошарове зростання) (I) і з гвинтовою дислокацією (спіральне зростання) (II):  
1 – адсорбція; 2 – поверхнева дифузія; 3 – рух уздовж ступеня; а – атомом на поверхні підкладинки, б – атом в кутку сходинки, в – атом в зламі сходинок

Оскільки сходинка утворює двогранний кут, а злам – тригранний, то атом, що знаходиться в зламі, сильніше пов'язаний з підкладинкою, ніж атом, розташований в кутку сходинки, а останній сильніше, ніж атом, адсорбований гладкою поверхнею.

В процесі осадження кожна сходинка на шорсткій поверхні підкладинки послідовно забудовується частинками, що безпосередньо поступають з первинної фази, минувши стадію зародкоутворення.

Результатом послідовного забудовування і переміщення сходинки, є новий атомний шар.

Перераховані послідовні стадії зростання плівки показані у вигляді стрілок 1, 2, 3 на рис.1.15.

Оскільки на гранях з великими індексами Міллера при будь-якій температурі існують сходинки, показані на рис.1.14, то всі вони повністю не заростають і процес зростання цих граней йде безперервно при будь-яких навіть дуже малих пересиченнях.

Більш того, коливання зовнішніх умов (температури або концентрації частинок, що осаджуються, в живлячій фазі) руйнують ідеальні атомно-гладкі грані, додаючи їм атомно-шорстку ступінчасту структуру.

Атомно-шорстка грань з великим числом рівномірно розподілених зламів на поверхні росте в перпендикулярному напрямі, оскільки осідаючі атоми приєднуються до атомів підложки практично в будь-якій точці свого падіння, знаходячи там енергетично вигідне місце для закріплення.

Такий механізм називається нормальним зростанням, оскільки забудовування всієї сукупності ступенів відбувається по нормалі до поверхні, на відміну від тангенціального руху ступеня при пошаровому механізмі зростання.

Різновидом пошарового механізму є спіральний механізм зростання, реалізується на підкладках, що мають на своїй поверхні виходи гвинтових дислокацій.

Як показали експерименти, у ряді випадків зростання плівок з парогазової фази навіть на гранях з малими індексами Міллера стає помітним вже при вельми малих пересиченнях (порядку одного відсотка), коли зародковий механізм практично виключений.

Дослідження підтвердили вирішальну роль гвинтових дислокацій в подібних експериментальних ситуаціях.

Як показано на рис.1.15, вихід гвинтової дислокації створює на поверхні підложки сходинку із зламом, який не зникає в процесі її спірального забудовування.

Наявність незникаючої сходинки робить непотрібною утворення зародків, так що зростання шарів відбувається при будь-яких навіть дуже малих пересиченнях.

Послідовні стадії дислокаційного зростання повністю співпадають з трьома розглянутими стадіями пошарового зростання (рис.1.15, а) і зображені на рис.1.15 такими ж стрілками з цифрами 1, 2, 3.

Проте, якщо при пошаровому зростанні сходинка переміщається паралельно самій собі, то при дислокаційному механізмі сходинка обертається навколо осі гвинтової дислокації, утворюючи спіральну поверхню зростання, звуження якої закінчується так званою пірамідою зростання.

Механізмом Странські-Крастанова є проміжний механізм зростання. Він полягає в тому, що спочатку на поверхні йде зростання по пошаровому механізму, потім після утворення змочуваного шару (завтовшки в один або декілька моноатомних шарів) відбувається перехід до острівцевого механізму зростання.

Умовою реалізації такого механізму є значне (у декілька відсотків) розузгодження постійної решітки матеріалу, що облягає, і матеріалу підложки. При цьому в змочуваному шарі виникає пружне напруження – шар

деформується так, щоб постійна його решітки відповідала постійній решітці підкладинки.

Якщо енергія деформації змочуючого шару нижча за поверхневу енергію, то очікується подальше пошарове зростання плівки.

Релаксація пружного напруження в цьому випадку відбувається в результаті утворення дислокацій невідповідності на межі розділу.

Якщо ж енергія деформації висока, то після утворення змочуючого шару, компенсація напружень призводить до утворення тривимірних острівців.

Технологічний аспект процесу конденсації освітлює характер розподілу товщини плівки уздовж поверхні основи і розглядає вплив геометричних параметрів випару (розмірів і форми випарника, основи, їх взаємного розташування) і режиму осадження на рівномірність товщини покриття.

Залежно від конкретних умов осадження плівки однієї й тієї ж речовини, можуть мати наступні основні структурні особливості: аморфну структуру, яка характеризується відсутністю кристалічних решіток; колоїдну (дрібнозернисту) структуру, яка характеризується наявністю дуже дрібних кристалів (менше 2-10 мкм); гранулярну (грубозернисту) структуру, яка має великі кристали (більше 1-10 мкм); монокристалічну структуру, коли уся плівка є суцільними кристалічними решітками атомів цього матеріалу.

#### **1.4 Стадії росту плівок**

Як впливає з теорії зародкоутворення і електронно-мікроскопічних спостережень [12], послідовність етапів утворення зародків і росту плівки аж до утворення безперервної плівки така:

- утворення адсорбованих атомів;
- утворення субкритичних утворень різного розміру;
- утворення зародків критичного розміру (етап утворення зародків);
- ріст цих зародків до надкритичних розмірів з результуючим збідненням адатомами зон захоплення навколо зародків;
- конкуруючим процесом на попередньому етапі є утворення критичних

зародків на площинах, не збіднених адатомами;

- зародки стикаються один з одним і зростаються, з тим щоб утворити новий острівцець, що займає площу менше, ніж сума площ двох початкових зародків;  
це призводить до збільшення вільної поверхні підкладинки;

- атоми адсорбуються на цих ділянках, що знову звільнилися, і настає процес "вторинного" утворення зародків;

- великі острівці зростаються, залишаючи канали або порожнини на підкладинці;

- канали і порожнини заповнюються в результаті вторинного зародкоутворення і врешті-решт утворюється безперервна плівка.

Деякі з цих етапів схематично показані на рис.1.16.

Пешлі [13] розрізняє чотири стадії процесу росту: утворення зародків і острівцевої структури, зрощення або коалесценція острівців, утворення каналів, утворення безперервної плівки.

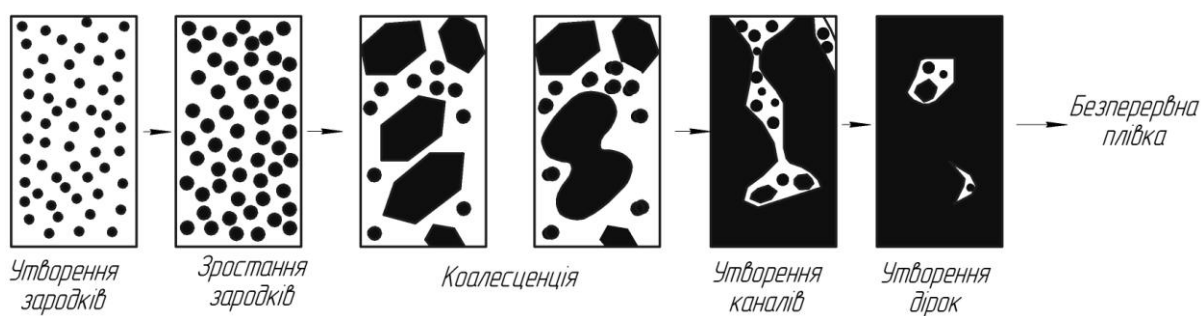


Рис. 1.16 – Схема стадій росту плівки

*Утворення острівцевої плівки.* Якщо спостерігати за підкладинкою, бомбардованою атомами конденсату, в електронному мікроскопі, першим доказом конденсації є раптова поява зародків приблизно однакового розміру.

Найменші зародки, які можна помітити, мають розмір від 20 до 30 Å.

Зародки ростуть в трьох вимірах, але ріст в напрямках, паралельних підкладинці, відбувається швидше, ніж по нормалі до неї.

Це, мабуть, пояснюється тим, що ріст відбувається, в основному, за рахунок поверхневої дифузії адсорбованих атомів по підкладинці, а не за рахунок прямого зіткнення з атомами в паровій фазі.

Для Ag або Au, що конденсуються на підкладинку MoS<sub>2</sub> при T = 400 °C, концентрація перших початкових зародків складає  $5 \cdot 10^{10}$  см<sup>-2</sup>, а мінімальна дифузійна довжина ~500.

*Коалесценція острівців.* На рис.1.17 показано, як відбувається коалесценція, або зрощення двох круглих зародків.

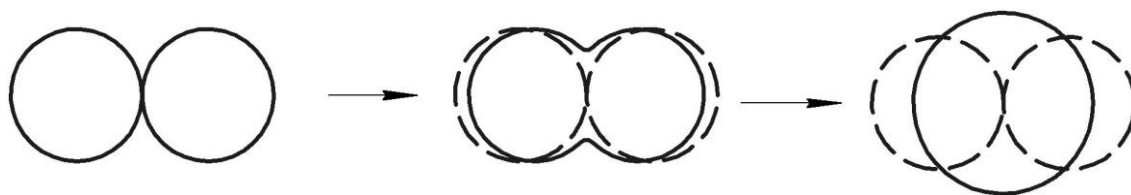


Рис. 1.17 – Схема зміни форми острівців в процесі їх коалесценції

Коалесценція триває менше 0,1 с для малих зародків і характеризується зменшенням повної площі проекції зародків на підкладинку (і збільшенням їх по висоті). Крім того, зародки з чітко вираженими, кристалографічними формами в процесі зрощення округлюються [14].

Острівець, що вийшов в результаті, знову набуває кристалографічної форми, якщо він досить довгий час не взаємодіє з сусідніми острівцями. На стадії зародкоутворення кристали, в основному, мають форму трикутника, після зростання острівці набувають форми шестикутника, але часто з дефектами.

Серія мікрофотографій, що ілюструють ці ефекти, показана на рис.1.18: острівці A і B, зростаючись, утворюють складений острівець, який поступово набуває кристалографічної форми.



I.

II.

III.

Рис. 1.18 – Електронні мікрофотографії послідовного росту плівки золота на  $\text{MoS}_2$  при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ; показана зміна форми острівців під час коалесценції і після неї:

I – довільний нуль відліку часу; II – через 1-2 с; III – через 60 с

Процес коалесценції подібний до процесів злиття капель в рідині; він призводить до збільшення вільної поверхні підкладки, і до утворення вторинних зародків між острівцями.

Цей ефект стає помітним, коли первинні острівці зростають до розмірів  $\sim 1000\text{ \AA}$ , і триває доти, поки в решті-решт не утворюється плівка без дірок.

Маленькі зародки, що оточують острівець  $B$  (рис.1.18, а), є прикладом таких вторинних зародків. Вторинний зародок росте до тих пір, поки не зіткнеться з сусідом, і якщо останній є острівцем набагато більшого розміру, вторинним зародок дуже швидко зливається з ним і повністю включається у великий острівець.

Для пояснення зміни форми зародків або коалесценції і рушійної сили цього процесу в [13] Пешлі із співробітниками використали теорію агломерації сферичних частинок.

Рушійною силою зміни конфігурації при утворенні агломератів є зменшення поверхневої енергії внаслідок того, що в місці з'єднання частинок утворюється область з великою кривизною поверхні.

Перенесення частинок під час агломерації можливе шляхом випару і конденсації, об'ємної і поверхневої дифузії.

Радіус шийки  $X$ , радіус острівця  $r$ , час  $t$  і температура  $T$  пов'язані співвідношенням:  $X^n/r^m = A(T)t$ , де  $n = 3$ ,  $m = 1$  при випарюванні-конденсації;  $n = 5$ ,  $m = 2$  при об'ємній дифузії;  $n \sim 7$ ,  $m = 3$  при поверхневій дифузії.

Величина  $A(T)$  є функцією температури і включає фізичні константи

матеріалу, що відповідає за цей механізм перенесення. Ці вирази справедливі тільки для початкових стадій росту шийки.

Можливими механізмами перенесення маси при коалесценції є об'ємна і поверхнева дифузії.

Проте, ґрунтуючись на експериментальних фактах, вважають, що основним механізмом є поверхнева дифузія, яка проявляється тим сильніше, чим менше частки.

Оскільки утворення шийок помітного розміру відбувається за короткий час (0,06 с), найбільш задовільно цей процес можна пояснити за допомогою поверхневої дифузії.

Рушійною силою усіх процесів, аналогічних рідинним, є результуюче зменшення поверхневої енергії.

Якщо поверхнева енергія не залежить від орієнтації кристала, площа поверхні прагнуче зменшиться до мінімуму.

Спостереження показують, що після того, як при коалесценції сталося основне зменшення поверхневої енергії, додаткове її зменшення відбувається за рахунок утворення граничних площин з кристалографічною орієнтацією, що призводить до утворення острівців з добре розвинутим кристалічним ограновуванням.

Якщо такий острівець знову прийме участь в коалесценції, кристалографічні форми миттєво округляються.

Це можна пояснити, якщо припустити, що конфігурація, що забезпечує мінімум енергії, порушується відразу, як тільки два сусідні острівці зіткнуться, і між ними стає можливим інтенсивний обмін атомами.

Можна також чекати, що кути трикутних і шестикутних острівців будуть найбільш ефективними джерелами рухомих атомів, так що вони повинні швидко округлятися. Попри те, що початкову стадію коалесценції, навіть великі острівці проходять за досить короткий час, острівець, який утворюється в результаті цього процесу, продовжує змінювати свою форму протягом досить тривалого часу.



Площа острівця також змінюється під час коалесценції і після неї. За декілька секунд відбувається різке зменшення площі підкладинки, покритої острівцями, а після цього починається її повільніше збільшення (рис.1.19).

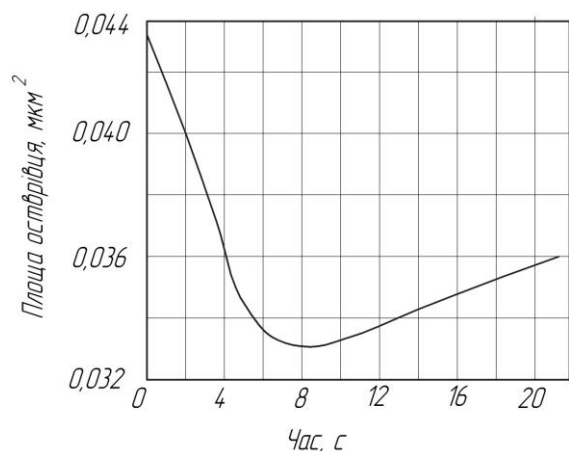


Рисунок 1.19 – Зміна площі складеного

Коли коалесценція тільки починається, зменшення площі острівців і збільшення їх висоти приводить до зниження повної поверхневої енергії.

Якщо врахувати відносну величину поверхневих енергій підкладинки і конденсату, а також енергію межі розділу, отримаємо, що мінімальній енергії острівця відповідає певна форма з певним відношенням висоти до діаметру.

На рис.1.19 показана зміна площі складеного острівця  $A_u$  па підкладинці  $MoS_2$  при  $400\text{ }^{\circ}C$  під час і після коалесценції, виміряне за допомогою електронного мікроскопу Пешлі із співробітниками [14].

Адамским і Ле Бланком було показано, що перед зрощенням між двома острівками утворюється місток. Проте це спостереження не було підтверджене іншими роботами, і є припущення, що цей ефект обумовлений забрудненнями.

*Утворення каналів.* У міру росту острівців тенденція до того, що після зрощення вони стають абсолютно круглими, зменшується. Великі зміни форми ще мають місце, але вони в основному обмежуються областями у безпосередній близькості від місця з'єднання острівців.

Острівці витягуються і прагнуть утворити безперервну сітчасту структуру, в якій конденсований матеріал розділений довгими, вузькими каналами неправильної форми, шириною від 50 до 200 Å (рис.1.20, а).

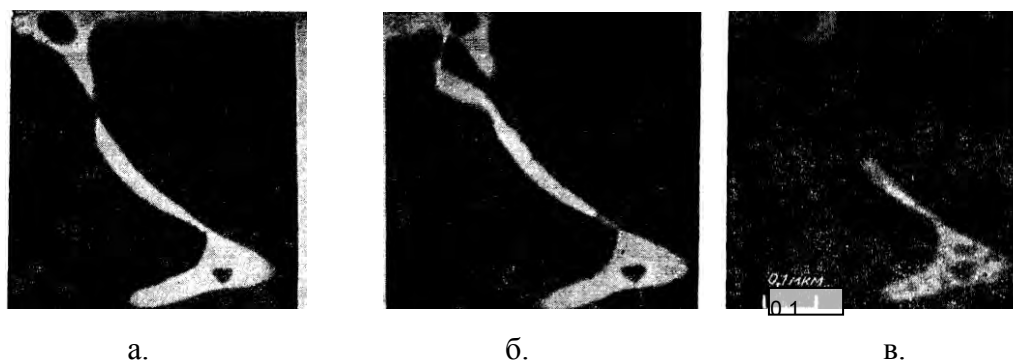


Рис. 1.20 – Електронні мікрофотографії послідовного росту плівки золота на  $\text{MoS}_2$  при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ ; показане заповнення каналів: а – початок відліку часу; б – через 0,06 с; в – після 4 с

Оскільки конденсація триває, в цих каналах відбуватиметься вторинне зародкоутворення і ці зародки об'єднуються з областями суцільної плівки, як тільки вони виростуть і торкнуться стінок каналу.

У цей момент в певних точках каналу виникнуть містки, і канали швидко заповняться подібно до того, як це відбувається в рідині. Послідовність цих процесів показана на рис.1.20.

Врешті-решт більшість каналів зникають, і плівка стає безперервною, проте вона містить багато дрібних, безладно розташованих дірок.

Усередині цих дірок по підкладинці утворюються вторинні зародки, і вони об'єднуються з областями безперервної плівки (як краплі в рідині). Дірка містить багато вторинних зародків, які зростаються один з одним і утворюють вторинні острівці, а вони вже досягають країв дірки і зростаються з основною плівкою, так що дірка стає чистою.

У ній знову утворюються вторинні зародки, і процес повторюється до тих пір, поки уся дірка не заповниться. Доти, поки не утворюється суцільна плівка, поведінка конденсату залишається аналогічною поведінці рідини. На стадії росту, що характеризується утворенням каналів і дірок, вторинні зародки

(острівці) об'єднуються з масивнішими областями плівки менш, ніж за 0,1 с.

Можна також спостерігати за процесом заповнення каналу, коли упоперек каналу утворюється місток конденсату, а фаза, що конденсується розтікається уздовж каналу зі швидкостями порядку  $I = 300$  А/с. Канал при цьому заповнюється не повністю і спочатку рухається лише дуже тонкий шар, а потовщення його відбувається за набагато більший час. Канали зазвичай бувають дуже нерегулярними, а граничні області мають кристалічне огранування.

Процеси зростання зародків з основною плівкою і швидким зникненням каналів аналогічні процесам, що відбуваються в рідині і є проявом одного і того ж фізичного ефекту, а саме, мінімізації повної поверхневої енергії матеріалу шляхом ліквідації областей з високою кривизною поверхні.

*Утворення суцільної плівки.* В процесі росту плівки, особливо при коалесценції, відбуваються помітні зміни орієнтації острівців. Це особливо важливо для епітаксiального росту плівок.

Загальний механізм росту полікристалічних шарів схожий на механізм росту епітаксiальних плівок, за винятком того, що острівці, що зростаються, і в цьому випадку мають довільну орієнтацію, що підкорюється випадковому закону розподілу. Виявлено, що під час зрощення відбувається рекристалізація, так що розмір зерен в готовій плівці набагато більше середньої відстані між початковими зародками.

Це ілюструє серія фотографій на рис.1.21, на яких показані різні етапи росту полікристалічної золотої плівки на вуглецевій підкладинці.

Для усіх чотирьох зразків осадження почалось одночасно; для того, щоб змінювати час осадження від зразка до зразка, використовувалася заслінка, що рухалася.

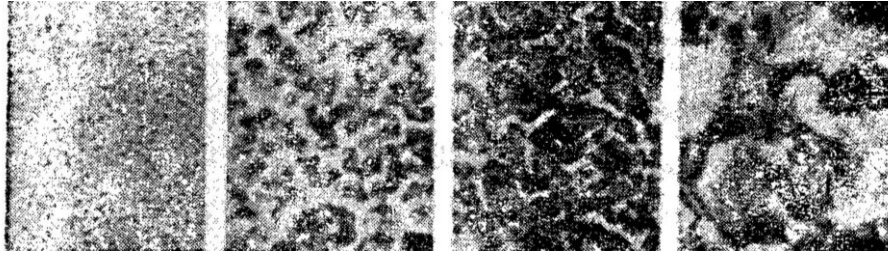


Рис. 1.21 – Послідовні етапи росту полікристалічної плівки золота на вуглецевій підкладинці при 20 °С

Істотна рекристалізація відбувається навіть якщо підкладинка знаходиться при кімнатній температурі; при цьому в кожному зерні об'єднуються 100 або більше первинних зародків. Таким чином, показником, що визначає розмір зерен в плівці, є не первинна концентрація зародків, а процес рекристалізації, що відбувається при коалесценції зародків.

*В цілому, в розділі розглянуті загальні відомості про покриття у приладобудуванні, основні типи покриттів, а також основні механізми та моделі формування тонких покриттів.*

*Встановлено, що незалежно від хімічного складу, функціональних особливостей та призначення покриттів, саме адгезійна та когезійна міцність є загальною вимогою до покриттів у приладобудуванні.*

*Показано, що покриття в приладобудуванні за ступенем використання поділяються за фізико-хімічними характеристиками на металеві (провідні), неметалеві (непровідні, діелектричні), органічні, а також за функціональним*

*призначенням на лакофарбові, багат шарові, тонкі тощо.*

Запропоновано основні механізми та моделі утворення, зростання і перебудови структури різноманітних за складом та призначенням матеріалів покриттів, як на металевих, так і на діелектричних підкладках. Відзначені основні стадії формування тонких та товстих плівок і можливі напрямки їх розвитку.

## **РОЗДІЛ 2**

### ***ОБЛАСТІ ЗАСТОСУВАННЯ ПОКРИТТІВ У ПРИЛАДОБУДУВАННІ***

Покриття, які використовуються в сучасному приладобудуванні, дуже різноманітні як за властивостями, так і за способами отримання.

Застосування захисних, захисно-декоративних та спеціальних функціональних покриттів дозволяє вирішувати багато технологічних та технічних завдань.

Обираючи матеріал покриттів, умови їх нанесення, комбінуючи металеві і неметалеві покриття, можна надавати поверхні виробів різний колір і фактуру, необхідні фізико-механічні та хімічні властивості: підвищену твердість і зносостійкість, високу віддзеркалюючу здатність, поліпшені антифрикційні властивості, поверхневу електропровідність тощо.

Але оптимальний вибір покриттів та областей застосування неможливий без всебічного врахування їх властивостей і особливостей отримання.

#### **2.1 Види покриттів**

Покриттям називається тонкий шар матеріалу або матеріалів (як хімічно чистого неорганічного, так і складного складу органічних сполук), нанесеного на поверхню елемента деталі приладу.

Залежно від характеристик та призначення приладів, їх функціональних особливостей, а також умов експлуатації покриття, останні поділяють на такі види: фільтруючі покриття, покриття, які змінюють показник заломлення, віддзеркалюючі, просвітлюючі, декоративно-захисні, покриття з високими механіко-експлуатаційними характеристиками, покриття стійкі до впливу агресивного середовища, електропровідні та напівпровідникові, покриття зі спеціальними функціональними властивостями, поляризаційні покриття тощо.

Усі ці види покриттів різняться як за своєю природою, так і за методами отримання і за сферами застосування.

В розділі розглянуто основні види покриттів, що знайшли застосування в точному приладобудуванні, наводяться їх основні властивості та особливості застосування, а також надається оцінка їх використанню в різних композиціях з іншими покриттями та за різних умов експлуатації елементів приладів, на поверхнях яких сформовані покриття.

### 2.1.1 Фільтруючі покриття

Світлофільтром вважають шар (зазвичай плоскопаралельний) будь-якої речовини, що має виборче пропускання світла. Світлофільтри змінюють спектральний склад або енергію світлової хвилі, що падає на них, не змінюючи (чи майже не змінюючи) форми її фронту.

Основна характеристика фільтру – його пропускання:

$$T = \Phi/\Phi_0,$$

де  $\Phi_0$  і  $\Phi$  – світловий потік, що падає і проходить через фільтр.

Разом з цим, фільтр часто характеризують оптичною щільністю  $D$ , яка визначається як:  $D = \lg T^{-1}$ .

Світлофільтри поділяються на наступні групи:

- світлофільтри зі скла, забарвленого в масі;
- желатинові світлофільтри;
- світлофільтри із забарвлених пластмас;
- рідкі світлофільтри, газові, поляризаційні та інтерференційні.

Світлофільтри змінюють як яскравість, так і колірні співвідношення між видимими об'єктами і зменшують хроматичну аберацию.

Використовуючи ці властивості, світлофільтрами користуються для поліпшення видимості (головним чином контрастності) за несприятливих умов (серпанок, туман, засліплююче світло, мала контрастність об'єктів).

Наприклад, жовті і помаранчеві світлофільтри застосовують за наявності повітряного серпанку, оскільки вони добре поглинають сині і фіолетові промені.

Поглинання синіх променів в ясний сонячний день призводить до збільшення контрастності між світлом і тінню, оскільки тіні завжди дають більше синіх променів, ніж ділянки, освітлені сонцем.

При тумані рекомендується застосовувати помаранчеві або червоні світлофільтри.

Прилади забезпечуються переважно набором змінних світлофільтрів.

У морських візирах або прицілах застосовується помаранчевий, жовтий і нейтральний світлофільтри (іноді зелений).

Взимку при яскравому сонячному освітленні користуються нейтральним або синім світлофільтром.

Селективні фільтри призначаються для відділення широкої області спектру, або для виділення вузької спектральної області.

Фільтри останнього типу називаються вузькосмуговими, іноді їх умовно називають монохроматичними.

Для зміни спектральних властивостей випромінювання або спектральної чутливості приймачів служать так звані корегуючі фільтри.

Найважливішою оптичною характеристикою селективного фільтру є спектральна крива пропускання або оптичної щільності:  $T(l)$  або  $D(l)$ .

Найширше вживаний клас фільтрів – абсорбційні.

Послаблення світла в них відбувається, головним чином, в результаті поглинання речовиною фільтру.

Часткове послаблення світла обумовлене також віддзеркаленням від

поверхонь фільтру, проте, у більшості випадків втрати на віддзеркалення невеликі, а головне – майже не селективні.

У більшості випадків необхідно, щоб уся поверхня фільтру мала однакове пропускання. Такі фільтри найчастіше виготовляють у вигляді плоскопаралельних пластинок або таких же кювет з поглинаючим розчином.

Іноді фільтри виготовляють у вигляді трубок, що охоплюють джерело світла або опромінюваний об'єкт (наприклад, фільтри для комбінаційного розсіяння і оптичного накачування).

В деяких випадках сама колба лампи має фільтруючі властивості (медичні сині лампи і тому подібне).

У ряді випадків необхідні фільтри, пропускання яких змінюється по поверхні.

Якщо виготовити клин з поглинаючої речовини, то легко можна побачити, що його оптична щільність лінійно залежить від відстані до ребра. Такі клини роблять із скла або забарвленого желатину.

Застосовують також осаджені на скло металеві плівки змінної товщини. Частково виготовляють фільтри змінної щільності у вигляді дисків (кругові клини), а також ступінчасті ослаблювачі – фільтри, пропускання яких стрибком змінюється при переході від однієї ділянки до іншої. Ступінчасті ослаблювачі широко застосовують в спектрофотометрії.

Найбільш споживаними світлофільтрами абсорбції є скляні. Скляні світлофільтри мають в порівнянні з іншими ряд переваг, до яких в першу чергу слід віднести стійкість до світлових і теплових дій, а також однорідність і високу оптичну якість.

Світлофільтри для чорно-білої фотографії загального призначення використовуються з метою правильного відтворення на знімках співвідношень візуальної яскравості об'єкту (компенсуючі світлофільтри) або зміни їх контрасту (контрастні світлофільтри).

Найчастіше застосовують світлофільтри ЖС12, ЖС17, ОС12, КС11, СЗС17, СС4, ЖЗС5, ЖЗС9, НС8 та інші.



Нейтральні світлофільтри НС1, НС2 і НС3 використовують для захисних окулярів від яскравого денного світла, інші НС використовуються у фотометрії, спектрофотометрії і в приладах спостереження.

Темне скло марки ТС3 застосовують для захисних окулярів при електрозварюванні, а ТС6 і ТС7 – від прямого сонячного світла.

Безбарвне скло БС3, БС4, БС7 і БС8 пропускають ультрафіолетові промені відповідно до області спектру 270, 290, 360 і 370 нм.

Світлофільтри ЖЗС1, ЖЗС5, ЖЗС6, ЖЗС12, ЖЗС13 і ЖЗС17 використовують у приладах спостереження.

Світлофільтри КС15, КС17 і КС18 виділяють відповідно до області спектру 670...2700 нм, 680...2800 нм, 800...2800 нм.

Точність виконання площин світлофільтру, а також допуск на клиновидність призначаються відповідно до вимог.

Наприклад, для фотографії площини світлофільтрів мають бути виконані з точністю до однієї – двох інтерференційних смуг.

Технічні вимоги на світлофільтри, що встановлюються усередині оптичної системи, визначаються при розрахунку останньої.

Технічні вимоги на світлофільтри, що встановлюються за окуляром (орієнтовно):  $N=10$ ,  $\Delta N=3$ ,  $q = 10'$ ,  $P=IV$ . Граничне відхилення товщини від номінального значення не має перевищувати 10%.

Товщину світлофільтру зі скла ОС17 не рекомендується робити більше 2 мм, оскільки в іншому випадку різко погіршується контрастність зображення.

Вимоги до скла:

- спектральна характеристика – 2;
- подвійне променезаломлення – 3;
- відсутність свільності – 2В;
- бульбашковість – 4.

Вимоги до обробки поверхонь:

- для  $D \leq 20$  мм, не більше  $N=10$ ,  $\Delta N=2$ ,  $q = 10'$ ;
- для  $D > 20$  мм, не більше  $N= 20$ ,  $\Delta N=3$ ,  $q \leq 15'$ .

Світлофільтри для виділення інфрачервоної області спектру застосовуються двох видів:

- абсорбційні (з кольорових стекол, германію, кремнію та іншого);
- інтерференційні, такі, що виготовляються шляхом нанесення тонких оптично однорідних шарів з діелектриків або напівпровідників на підкладинку, прозору в необхідній спектральній області.

Істотним недоліком фільтрів абсорбції є неможливість виділити з їх допомогою вузькі ділянки спектру з високим пропусканням  $t$ .

Від цього недоліку вільні інтерференційні світлофільтри.

*Світлофільтри для мікроскопії.* Сині світлофільтри застосовуються при макрофотографуванні з апохроматичними об'єктивами для посилення контрасту безбарвних препаратів.

Зелені світлофільтри збільшують контраст препаратів, що мають червоне забарвлення, і корисні при роботі з апохроматами, у яких недостатньо добре виправлений хроматизм для синіх променів.

Теплозахисні світлофільтри СЗС16 і СЗС24 (термічно стійкі) не пропускають інфрачервоних променів.

Світлофільтри УФС, ФС і СС служать для виділення збудливого світла із спектру джерела в люмінесцентній мікроскопії, а також для виділення вузької області спектру в ультрафіолетовій мікроскопії.

Для створення ясно-зеленого фону з метою зниження стомлення ока спостерігача, а також для підвищення контрасту штрихів сітки відносно поля зору, застосовують світлофільтри з кольорового скла марок ЗС2, ЗС3, ЗС8, ЖС12, ЖС5, ЖС6, ЖС9, ЖС13, ЖС18

В ІЧ-техніці актуальним є отримання багатошарових фільтрів на підкладинках різних напівпровідникових матеріалів, які відіграють роль абсорбційних фільтрів і розширюють інтервал фонового пригнічення.

З цією метою нами запропоновані інтерференційні фільтри на базі монокристалів CdSb з граничною довжиною хвилі  $\lambda_{\text{гр}}=2,5$  мкм і  $\lambda_{\text{гр}}=3,9$  мкм.

Водночас, з огляду на режим роботи матриці фотоприймачів, відповідних фільтрів, від останніх часто вимагається кріостійкість [15-17].

Створення фільтра, що працює при знижених температурах, вимагає особливої міцності плівкових покриттів і конструкції загалом.

Задачу отримання фільтрів стабільних механічно і за спектральними характеристиками розв'язують на стадії розрахунків інтерференційного покриття.

Вибір матеріалу підкладки та інтерференційного покриття визначає спектральні й експлуатаційні характеристики фільтра [17].

Технологічні режими виготовлення фільтрів коректують так, щоб зменшити основні причини деградації плівкових покриттів: внутрішні напруження, пористість плівок, адсорбування вологи у порах.

Як підкладки для інтерференційних фільтрів застосовують CdSb високої структурної упорядкованості. Це напівпровідниковий матеріал з граничною довжиною хвилі в області поглинання  $\lambda_{\text{гр}}=2,5$  мкм і теплопровідністю  $\chi=1,1 \cdot 10^{-2} \dots 1,2 \cdot 10^{-2}$  Вт/(см·К) має високий коефіцієнт заломлення  $n=4,3 \dots 5,5$ .

Мале значення теплопровідності  $\chi$  для CdSb забезпечує перевагу у фотоприймальних пристроях, в яких необхідно зменшити теплове навантаження на холодильник з боку фотоприймальної площадки.

Розроблені фільтруючі покриття для CdSb, мають специфічну особливість у конструкції – наявність не одного, а двох матеріалів з низьким показником заломлення на межі покриттів: монооксид силіцію SiO і сульфід цинку ZnS. Для фільтрів на CdSb з ряду плівкоутворювальних матеріалів обирають пару з високим і низьким показником заломлення: Ge, SiO.

Оптимізація оптичних характеристик фільтра досягається при включенні двох шарів ZnS – першого від підкладки, і останнього, що перекриває покриття на границі з повітрям. Спектральні характеристики інтерференційного фільтру, який створено на основі з монокристалів CdSb показано на рис.2.1.

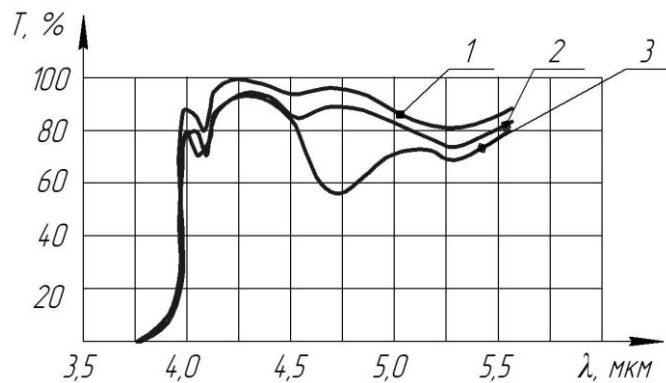


Рис. 2.1 – Спектральні характеристики пропускання інтерференційного фільтру на підкладинці з CdSb: розрахункова (1), експериментальна (2), після 5 років зберігання (3)

Така конструкція поліпшує стабільність фільтру, оскільки для плівок ZnS пористість менш характерна, вони мають щільноупаковану полікристалічну структуру [18].

Для зменшення поруватості плівок, яка у великій мірі визначає надійність і тривалість експлуатації інтерференційних покриттів, у технологічному процесі вживають такі заходи.

1. Ретельне попереднє очищення й усунення шорсткості підкладінок CdSb хіміко-механічним поліруванням. Хіміко-механічне полірування проводять композиціями колоїдного кремнезему. Швидкість травлення для отримання дзеркальної поверхні становить 0,2...0,5 мкм/хв. Перевага цього методу перед механічним і хімічним поліруванням полягає в тому, що відсутні подряпини (характерні для механічного полірування), нерівності рельєфу висотою до декілька мікрометрів (хімічне полірування). Все це виключається за рахунок одночасного проходження процесів окислення і полірування, оскільки дрібнодисперсний аміноетоксіяеросил виконує одразу дві функції – м'яких абразивних порошоків і комплексоутворювача, що усуває продукти окислення із зони реакції [19].

2. Йонне травлення безпосередньо перед напилюванням плівок, прогрівання підкладінок до 200 °С дозволяє вилучити з них адсорбовані поверхнею CdSb органічні речовини і гази.

3. Технологічний процес формування інтерференційних покриттів проводять у вакуумі не нижче за  $1,33 \cdot 10^{-4}$  Па і з високою швидкістю конденсації плівкоутворювальних матеріалів.

4. Охолодження фільтрів після напилювання проводять протягом 5 годин у високому вакуумі зі швидкістю 0,5...1 К/хв. Повільним охолодженням забезпечують зниження внутрішніх напружень на межі покриттів викликаних відмінністю коефіцієнтів розширення шарів і підкладинки, неоднорідною щільністю окремих ділянок шарів, їх реакціями із залишковими газами.

При самостійному охолодженні всієї установки, відразу після завершення процесу напилювання, на поверхні готових фільтрів спостерігаються мікроділянки відшарування у вигляді сітки здуття. Таке швидке охолодження приводить до виникнення значних внутрішніх напружень у покриттях, які залежать також і від швидкості напилювання.

У шарах ZnS при повільному напилюванні виникають розтягуючі напруження. Збільшення швидкості осадження знімає напруження у плівках ZnS, а у шарах SiO напруження змінюються від розтягуючих до стискуючих.

Використання в технології заходів, указаних вище, в тому числі відпал готових фільтрів у високому вакуумі у процесі повільного охолодження, веде до зменшення поруватості плівок і зниження та взаємної компенсації напружень у стопі.

Дослідження морфології поверхні плівок проводять на електронному растровому мікроскопі РЕМ-100У, при напрузі 15 кВ і струмі електронного зонду 10...11 А, зі збільшенням до 10000 разів.

Для зняття електростатичного заряду з діелектричних плівок SiO і ZnS застосовують напилювання на них провідного покриття з карбону й срібла [20].

Плівки з поруватою структурою одержують на етапі відпрацювання технології при низьких (до 127 °С) температурах підкладинки та при підготовці поверхні їх механічним поліруванням. Вони характеризуються неміцністю,

невідповідністю одержаних спектральних характеристик розрахунковим, зокрема, звужується інтервал фонового пригнічення.

Стабілізацію властивостей фільтрів досягають оптимізацією очистки підкладинок (хіміко-механічне полірування, йонне травлення) і температурних режимів процесу. При цьому спостерігається покращення морфології поверхні плівок, з яких складається фільтр (рис.2.2).

Конструктивно багатоканальний світлофільтр – матриця з фільтрів необхідних діапазонів геометрично відповідній матриці фотоприймачів.

Як діафрагму, яка задає геометрію світлових зон, використовують металеве покриття відповідної форми.

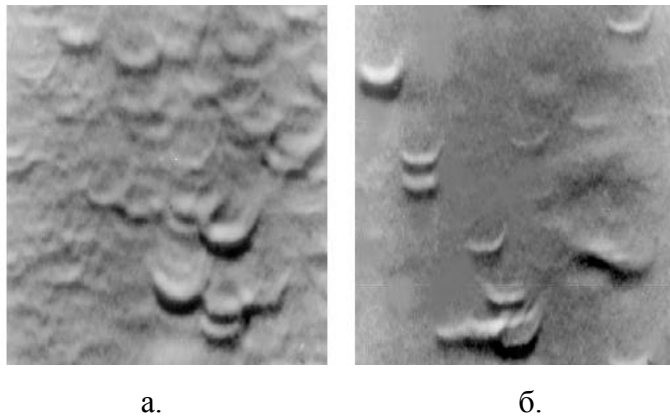


Рис. 2.2 – Морфологія поверхні плівок SiO<sub>2</sub> фільтра при підготовці підкладинки з оптичного скла К8: механічне полірування (а), хіміко-механічне полірування (б)

У зв'язку з цим нами відпрацьовані два способи нанесення металевих покриттів і визначена їх сумісність з шарами інтерференційного покриття, а також загальна міцність конструкції.

Випробуваним способом нанесення металевого покриття є метод осадження срібла з неціаністого електроліту.

Для цього методом фотолітографії формують вікна заданої форми, в які електролітично осаджується срібло. При цьому, швидкість осадження металу знаходиться в межах 10...20 мкм/год, а вихід по струму – в межах 90...100%.

Після завершення процесу сріблення залишки фоторезисту, що закривають світлові зони, змивали у розчині лугу і промивали дейонізованою водою.

Покриття зі срібла характеризувалися рівномірністю, відсутністю ділянок відшарування, надійною сумісністю з матеріалом інтерференційних шарів.

Однак цей метод має ряд істотних недоліків:

- забруднення оптичних вікон органічними речовинами (фоторезистом);
- труднощі нанесення малюнка при формуванні його з двох сторін.

Метод металізації напилюванням у високому вакуумі плівок різних металів на підкладинку з CdSb полягає в тому, що металеве покриття напиляють через суміщені з двох сторін підкладинки маски, зафіксовані на ній спеціальними пристроями.

Як матеріали для металевих покриттів використовують Ti або Al.

Надійна сумісністю з підкладинкою і плівками зарекомендувало металеве покриття з алюмінію, при цьому товщина плівки Al становить 60...80 нм.

Стійкість фільтрів до перепадів температур перевіряють термоциклюванням в інтервалі температур від -196 до +100 °C у режимі термоудару, кількість термоциклів – 1000.

Після термоциклювання на поверхні покриттів не спостерігаються ділянки деградації, спектральні характеристики змінюються незначно. Те ж відноситься до фільтрів після двох років зберігання на повітрі. Більш істотні зміни у спектральній характеристиці отримують після 5 років зберігання.

У цьому випадку при збереженні положення  $\lambda_{\text{гр}}$  і крутизни границі відрізання фільтра, знижується пропускання у довгохвильовій області робочого діапазону (рис.2.1).

Це можна пояснити ефектами старіння плівок – складових фільтра, розмиттям границь між плівками з високим і низьким показниками заломлення через взаємодифузію матеріалів.

Можна зробити висновок, що підбором матеріалів для фільтра, оптимізацією його конструкції і технологічних режимів, отримують стійкі у широкому діапазоні температур, механічно міцні, стабільні протягом багатьох років по відношенню до процесів старіння у плівках, двохканальні фільтри.

## 2.1.2 Покриття, що змінюють показник заломлення

Нанесення широкосмугового просвітлюючого покриття особливо важливо для лінз з високозаломлюючих матеріалів, у яких зі збільшенням показника заломлення втрати на віддзеркалення можуть значно зменшити світлопроникність. На рис. 2.3 показано спектральні характеристики коефіцієнта віддзеркалення лінз з різними значеннями показника заломлення.

Після нанесення широкосмугового просвітлюючого покриття спектральні характеристики і відтінки залишкового віддзеркалення лінз з різних матеріалів співпадають.

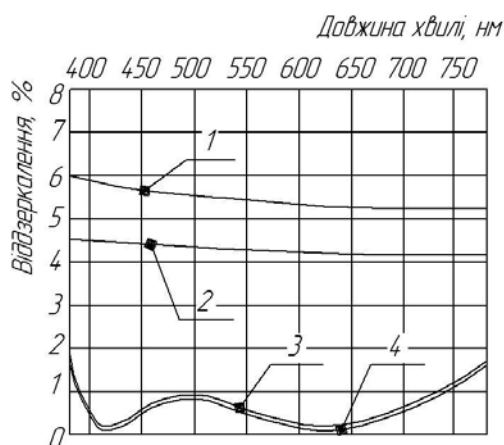


Рис. 2.3 – Залежність коефіцієнта віддзеркалення від показника заломлення: 1 – лінзи «Punktal 1,6»; 2 – «Punktal 1,5»; 3 – «Punktal 1,5 Super ET»; 4 – «Punktal 1,6 Super ET»

Усі просвітлюючі покриття характеризуються певним рівнем залишкового віддзеркалення, яке може складати менше 1%.

Колір залишкового віддзеркалення визначається тим, в якій області видимого спектру формується максимум віддзеркалення цього покриття. Більш ранні одношарові просвітлюючі покриття давали зниження віддзеркалення для випромінювання однієї довжини хвилі, як правило в центрі видимого спектру.

В результаті залишався деякий рівень залишкового віддзеркалення в крайових діапазонах, отримані покриття мали досить яскраві фіолетові або жовті відтінки.

Сучасні просвітлюючі покриття, що забезпечують зниження залишкового віддзеркалення для декількох значень довжин хвиль, дозволяють досягти



більшого зменшення коефіцієнта віддзеркалення.

Ці продукти, як правило, мають невеликий пік коефіцієнта віддзеркалення в центрі видимого спектру, в зеленій області приблизно на рівні 550 нм, що відповідає максимуму спектральної чутливості ока. Можливе нанесення просвітлюючих покриттів і з іншими кольорними відтінками, проте це завдання представляється складнішим з технічної точки зору, оскільки воно вимагає дуже ретельного контролю товщини і показника заломлення покриття.

На рис.2.4 показано спектральні характеристики лінз з просвітлюючими покриттями і з різними відтінками залишкового віддзеркалення.

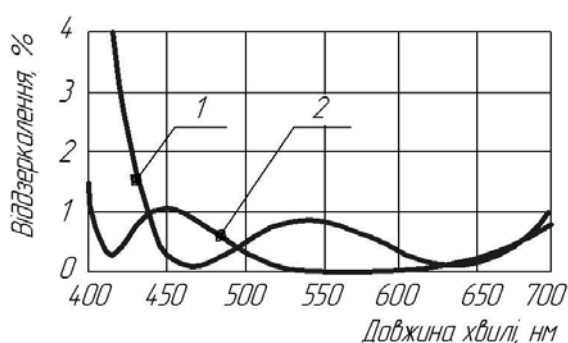


Рис. 2.4 – Спектральні характеристики лінз з різними відтінками залишкового віддзеркалення: 1 – зелений відтінок залишкового віддзеркалення; 2 – синій відтінок залишкового віддзеркалення

Лінза, що описується синьою лінією, має максимум при довжині хвилі 450 нм в синій області, що визначає синій відтінок залишкового віддзеркалення.

Лінза, що відповідає зеленій лінії, має максимум залишкового віддзеркалення, коли довжина хвилі складає 550 нм в зеленій області спектру і, відповідно, залишкове віддзеркалення зеленого відтінку.

У асортименті деяких компаній представлені безбарвні – ахроматичні просвітлюючі покриття, наприклад, "Neva Secret" ("BBGR") і "Color Free AR" ("Optima"), які не мають кольорового відтінку залишкового віддзеркалення.

Світлопоглинальні (чорні) матриці широко використовуються в сучасних дисплейних приладах, таких як електронно-променеві кінескопи, і в плоских дисплеях різних типів.

У таких матричних екранах проміжки між окремими пікселями, що формують зображення, заповнені чорним покриттям, яке поглинає зовнішнє світло і розсіяне випромінювання від сусідніх пікселів. Усунення світлового фону сприяє підвищенню контрастності зображення.

Покриття, з якого формується чорна матриця, повинно характеризуватися низьким значенням дифузного ( $Rd$ ) і дзеркального ( $R$ ) віддзеркалення світла в усій видимій області ( $R \leq 1\%$ ), бути практично непрозорим (оптична щільність  $D > 3 \dots 4$ ), мати достатню провідність.

Крім того, в сучасних плоских дисплеях бажано використати чорне покриття субмікронної товщини.

Поєднати низьке віддзеркалення, велику оптичну щільність і субмікронну товщину в однорідних покриттях не представляється можливим.

Для отримання невеликого віддзеркалення на межі покриття-екранне скло потрібно, щоб показник заломлення  $n$  покриття мало відрізнявся від  $n$  скла, а показник поглинання  $k$  був невеликим.

Проте, щоб отримати значну оптичну щільність на субмікронній товщині, потрібно велике значення  $k$ .

Розв'язати цю проблему можливо тільки з використанням багатошарових покриттів або градієнтних шарів, в яких склад і оптичні характеристики змінюються в перерізі шару перпендикулярно підкладинці.

### 2.1.3 Віддзеркалюючі покриття

Одним з найбільш поширених типів покриттів є віддзеркалююче діелектричне дзеркальне покриття для фіксованої довжини хвилі. Дзеркальні покриття виготовляють для різних довжин хвиль в діапазоні від 250 до 2000 нм.

Шари з оксиду цирконію, гафнію або ітрію та оксиду кремнію, що чергуються, дозволяють отримувати коефіцієнт віддзеркалення  $R > 99,5 \dots 99,9\%$ , з мінімальними втратами на поглинання і світлорозсіяння.

Спектральна характеристика  $ZrO_2 + HfO_2$  дзеркала на оптичному склі для довжини хвилі,  $\lambda = 1064$  нм, і кута падіння,  $\alpha = 0^\circ$  показана на рис. 2.5.

При цьому  $R > 99,8\%$ , променева міцність досягає  $20 \dots 25 \text{ Дж/см}^2$ .

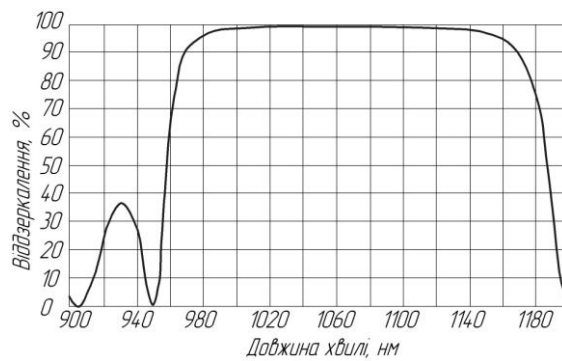


Рис. 2.5 – Спектральна характеристика дзеркального покриття  $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$  на оптичному склі для довжини хвилі  $\lambda = 1064 \text{ нм}$ , кута падіння  $\alpha = 0^\circ$ .

Спектральні характеристики  $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$  дзеркала на оптичному склі з робочою довжиною хвилі  $\lambda = 1550 \text{ нм}$  і кутами падіння  $\alpha = 0^\circ$  і  $\alpha = 45^\circ$  представлені на рис. 2.6 а, б.

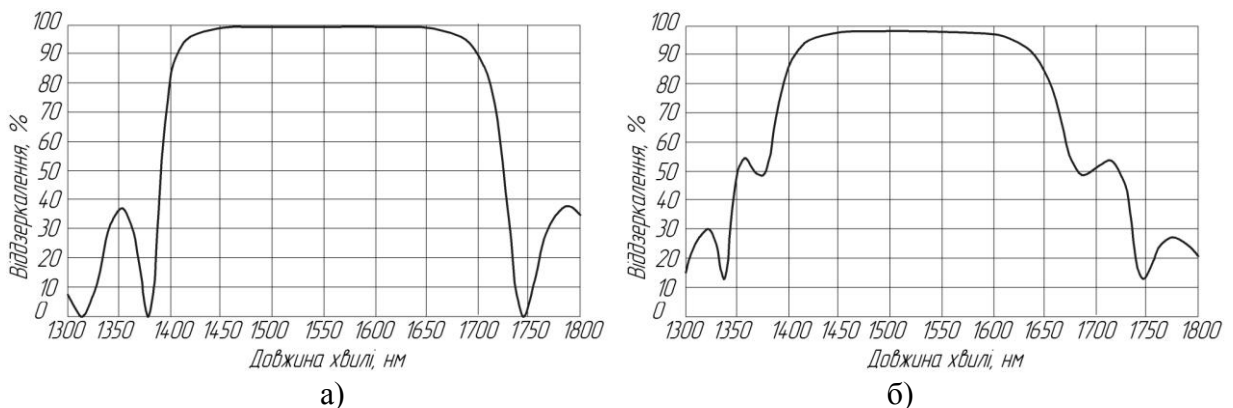


Рис. 2.6 – Спектральна характеристика дзеркального покриття  $\text{ZrO}_2+\text{HfO}_2$  на оптичному склі для довжини хвилі  $\lambda = 1550 \text{ нм}$ , кутів падіння  $\alpha = 0^\circ$  (а) і  $\alpha = 45^\circ$  (б).

Нині виготовляють діелектричні дзеркальні покриття для фемтосекундних лазерів з робочою довжиною хвилі  $\lambda = 800 \pm 50 \text{ нм}$ , при цьому високий коефіцієнт віддзеркалення  $R > 99,9\%$  забезпечується в усьому діапазоні довжин хвиль одним дзеркалом. Спектральні характеристики діелектричних дзеркал  $\text{SiO}_2$  для фемтосекундних лазерів (кут падіння  $\alpha = 0^\circ$  і  $\alpha = 45^\circ$ ) представлені на рис. 2.7 а, б.

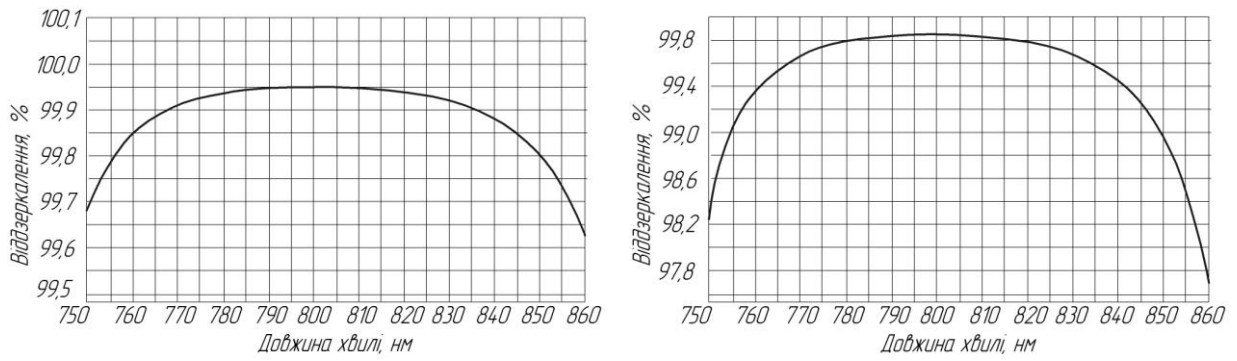


Рис. 2.7 – Спектральна характеристика дзеркального покриття SiO<sub>2</sub> для довжини хвилі  $\lambda = 800$  нм, кутів падіння  $\alpha = 0^\circ$  (а) і  $\alpha=45^\circ$  (б).

Розвиток лазерної техніки вимагає застосування дзеркальних покриттів для двох і більше довжин хвиль; дзеркал, працюючих під різними кутами і в діапазоні кутів.

На рис.2.8 показана спектральна характеристика SiO<sub>2</sub>-дзеркала з робочою довжиною хвилі  $\lambda = 650$  нм (1064 нм) і кутом падіння  $\alpha = 0^\circ$ .

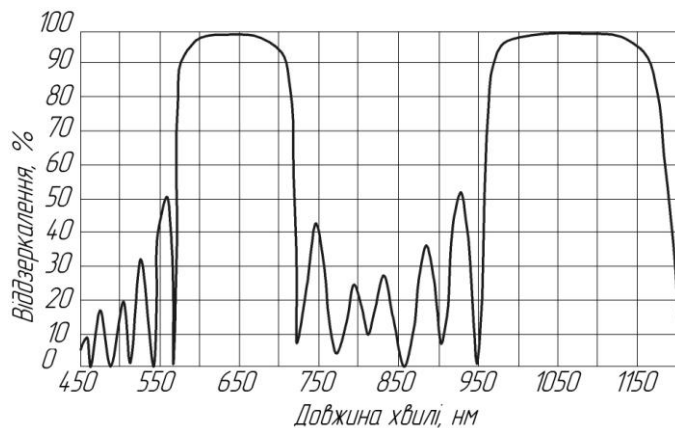


Рис. 2.8 – Спектральна характеристика дзеркального покриття SiO<sub>2</sub> з робочою довжиною хвилі  $\lambda = 650$  нм (1064 нм) і кутом падіння  $\alpha = 0^\circ$ .

Спектральні характеристики діелектричних дзеркальних покриттів ZrO<sub>2</sub>+HfO<sub>2</sub>+SiO<sub>2</sub> для  $\lambda = 1064$  нм ( $R>99\%$ ) з одночасним віддзеркаленням для  $\lambda = 650$  нм ( $R>80\%$ ), що працюють в діапазоні кутів падіння  $\alpha = 30^\circ \dots 50^\circ$  представлені на рис.2.9 а, б, в

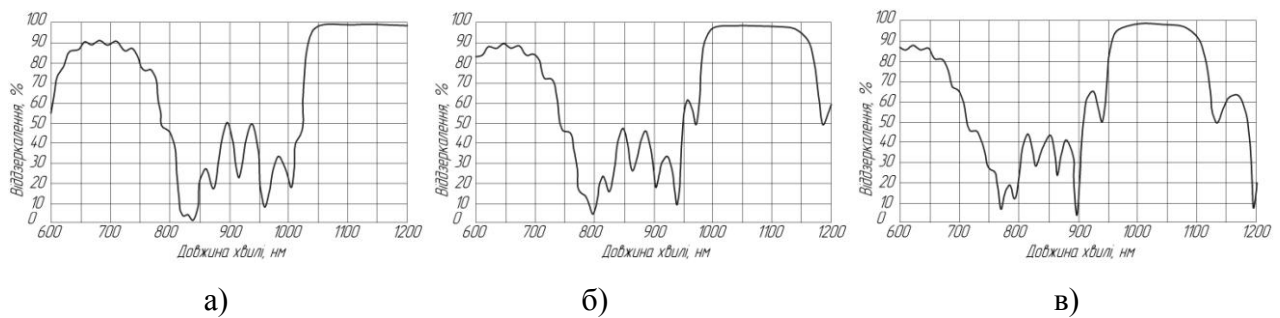


Рис.2.9 – Спектральні характеристики діелектричних дзеркальних покриттів  $ZrO_2+HfO_2+SiO_2$  з робочою довжиною хвилі  $\lambda = 1064$  нм (650 нм) для кутів падіння  $\alpha=30^\circ$  (а);  $\alpha=45^\circ$  (б);  $\alpha=55^\circ$  (в).

Існує певний досвід нанесення діелектричних дзеркальних покриттів на кристалічні середовища.

Так, на рис.2.10 показана спектральна характеристика  $ZrO_2+HfO_2$  дзеркального покриття на кристалі  $LiNbO_3$  для  $\lambda=1319$  нм з високим пропусканням для ряду довжин хвиль: 712 нм, 1060 нм, 1550 нм.

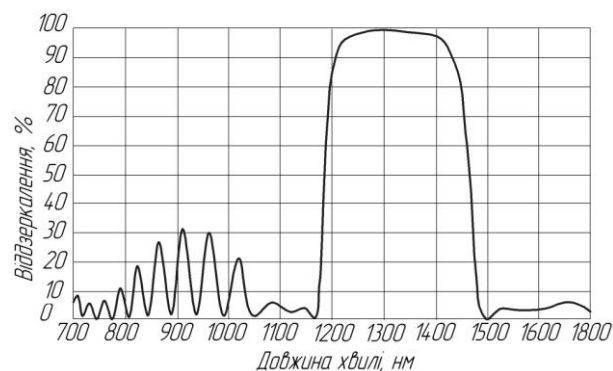


Рис. 2.10 – Спектральна характеристика дзеркального покриття  $ZrO_2+HfO_2$  на кристалі  $LiNbO_3$  з робочою довжиною хвилі  $\lambda = 1319$  нм та високим пропусканням для довжин хвиль 712 нм, 1060 нм, 1550 нм і кутом падіння  $\alpha=0^\circ$ .

Дзеркальні покриття знайшли застосування в офтальмологічній оптиці завдяки косметичним перевагам – вони змінюють зовнішній вигляд окулярних лінз, роблячи очі людини практично невидимими, а також захищають очі від надмірної яскравості сонячного випромінювання.

Дзеркальні покриття наносять на передню (опуклу) поверхню забарвлених окулярних лінз.

Як і сучасні просвітлюючі, дзеркальні покриття сьогодні є комбінацією шарів металів, їх оксидів й інших речовин, варіювання складу і товщини яких

дозволяє отримувати дзеркальні покриття з різноманітними коефіцієнтами віддзеркалення (від 10 до 50 відсотків) і різними колірними відтінками – жовтим, синім, зеленим, рожевим.

Існують також спеціальні дзеркальні покриття: градієнтні, з коефіцієнтом віддзеркалення, що плавно змінюється, по діаметру окулярної лінзи (згоридонізу), і веселкові, з різноманітними колірними відтінками.

Тривалий час дзеркальні покриття застосовувалися лише для нанесення на планові окулярні лінзи у сонцезахисних окулярах, проте вдосконалення технології сприяє збільшенню споживання рецептурних окулярних лінз з дзеркальними покриттями.

Проте слід враховувати, що дзеркальні покриття негативно впливають на зір. Покриття з високим коефіцієнтом віддзеркалення (50 відсотків) істотно знижують кількість видимого світла, що поступає в очі.

А у поєднанні з інтенсивним фарбуванням самої окулярної лінзи (залишкова світлопроникність якої може складати всього 10...20 відсотків) стає очевидним, що носіння подібних окулярів в умовах низької освітленості може створити серйозні проблеми. Такі окуляри рекомендуються для занять зимовими і гірськими видами спорту.

#### **2.1.4 Просвітлюючі покриття**

Світловий потік, який падає на лінзу, частково відбивається, велика його частина пропускається, а незначна кількість поглинається лінзою. Віддзеркалення променів світла від поверхні лінзи відбувається із-за різних коефіцієнтів заломлення скла і повітря.

Віддзеркалення відбувається, по-перше, з боку задньої поверхні окулярної лінзи, по-друге, від склери і рогівки, по-третє, з боку передньої поверхні окулярної лінзи.

Відбиті промені перешкоджають проходженню прямих променів від предмета, зменшуючи світлопроникність лінзи і знижуючи якість зображення

на сітківці ока, рис.2.11.

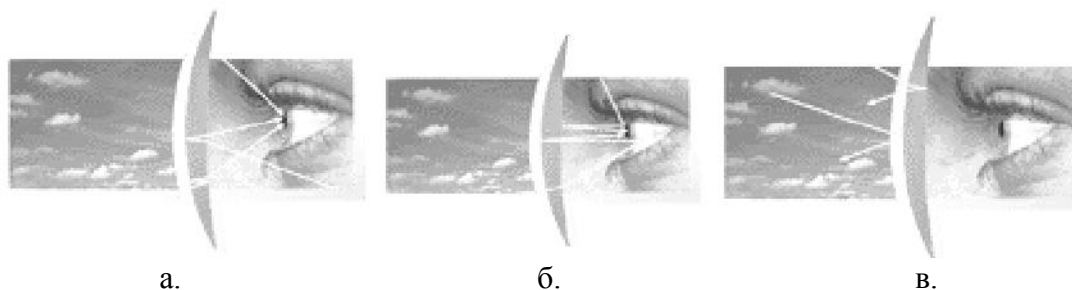


Рис. 2.11 – Приклади віддзеркалення від поверхні лінз: а, б – віддзеркалення від внутрішньої поверхні лінз, що сприймаються окулярами користувача (а) та від поверхні рогівки (б); в – віддзеркалення від поверхонь лінз, видимі стороннім спостерігачем

Віддзеркалення світла, що виникають на обох поверхнях окулярної лінзи, заподіюють немало незручностей тим, хто носить окуляри. При носінні лінз без покриттів людина стикається з проблемою паразитних зображень і віддзеркалень, що заважають, від задньої поверхні.

Паразитні зображення призводять до зменшення чіткості бачення об'єктів і можуть викликати серйозні проблеми, особливо при водінні автомобіля в нічний час.

Дратівливі віддзеркалення від задньої поверхні виникають, коли джерело світла знаходиться позаду людини, внаслідок чого він може бачити не лише віддзеркалення цього джерела, але і власного ока і вії.

Чим вище показник заломлення лінзи, тим більше втрати на віддзеркалення і менше світлопроникність.

Так, для лінз з матеріалу з показником заломлення 1,6, втрати на віддзеркалення від обох поверхонь складуть 5,33%, у лінз з показником заломлення 1,7 або 1,8, втрати збільшаться до 6,72 або 8,16% відповідно.

Для зменшення віддзеркалення від поверхонь окулярних лінз застосовуються просвітлюючі покриття.

Просвітлюючі покриття складаються з мікроскопічно тонких шарів неорганічних речовин з різними показниками заломлення.

Для їх нанесення застосовується спеціальна вакуумна техніка, в якій початкові речовини в умовах глибокого вакууму переводяться в газову фазу і

осідають на поверхні лінз.

Принцип дії просвітлюючих покриттів полягає в зменшенні відбитого світла і оснований на явищі інтерференції.

Відбиті від цих двох меж промені інтерферують і гасять один одного, тобто створюють такі умови, при яких накладення двох хвиль веде до заданого розподілу світлового потоку, посилення променя світла.

Конструкція покриття, тобто товщина і показники заломлення його шарів, підбираються так, щоб світлові хвилі, що віддзеркалюються від обох його поверхонь, мали різницю ходу в половину довжини хвилі; крім того, ці хвилі мають бути однаковими по амплітуді і довжині. У такому випадку відбиті хвилі інтерферують і гасять один одного (рис.2.12).

Правильно підібране просвітлююче покриття різко зменшує віддзеркалення від обох поверхонь лінзи і збільшує її світлопроникність.

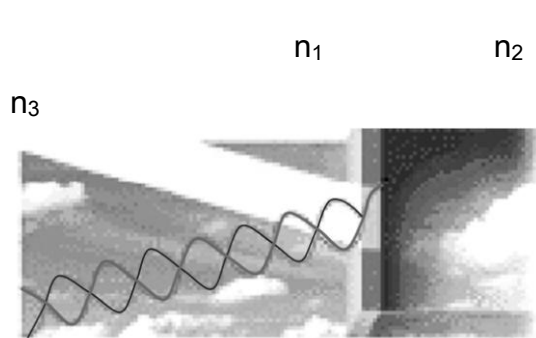


Рис. 2.12 – Гашення відбитого світлового потоку за допомогою просвітлюючого покриття:

Перші просвітлюючі покриття, які наносили на поверхню лінз з мінерального скла, склалися з одного, максимум двох шарів.

В результаті досягався мінімальний коефіцієнт віддзеркалення для випромінювання однієї або у кращому разі двох довжин хвиль.

Сучасні покриття складаються з більшого числа шарів, в результаті просвітлення працює для значнішої по охопленню області видимого спектру, а самі покриття називаються ширококуговими.



На рис.2.13 показані спектральні характеристики різних покриттів, що дозволяють оцінити, наскільки змінюється значення коефіцієнта віддзеркалення залежно від структури покриття.

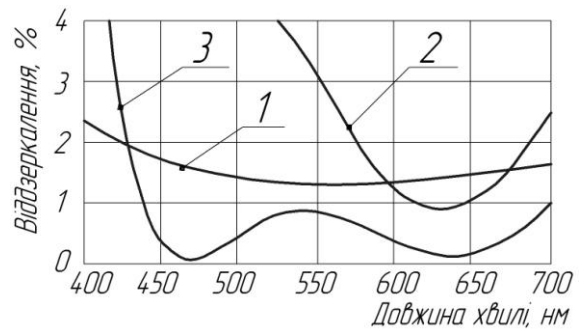


Рис. 2.13 – Характеристики різних покриттів, що просвітлюють: 1 – сучасне широкосмугове просвітлююче покриття;

Аналізуючи представлені дані, ми бачимо, як поліпшення технології нанесення просвітлюючих покриттів привело до значного зниження коефіцієнта віддзеркалення.

Товщина просвітлюючого шару 2 – перші покриття для органічних лінз; (наприклад, кремнієвої кислоти) дорівнює  $1/4$  довжини світлової хвилі.

В цьому випадку промені, відбиті від її зовнішньої і внутрішньої сторін, погасяться внаслідок інтерференції і їх інтенсивність стане рівною нулю.

Для найкращого ефекту показник заломлення просвітлюючої плівки повинен дорівнювати квадратному кореню показника заломлення оптичного скла лінзи.

Найбільш відповідним матеріалом для просвітлюючої плівки є фторид барію, що має дуже низький ( $n=1,38$ ) показник заломлення. Проте, фторид барію розчинний у воді і вимагає нанесення захисного покриття.

Відбивна здатність скла, просвітленого у такий спосіб, сильно залежить від довжини хвилі, що є основним недоліком одношарового просвітлення. Мінімум відбивної здатності відповідає довжині хвилі  $\lambda=4d \cdot n$ , де  $d$  – товщина плівки,  $n$  – її показник заломлення.

В перших просвітлених об'єктивах домагалися зниження коефіцієнта віддзеркалення для променів зеленої ділянки спектру (555 нм – область найбільшої чутливості людського ока), тому на віддзеркалення, скло таких об'єктивів мали синьо-фіолетове або блакитнувато-зелене забарвлення.

Навпаки, пропускання світла таким об'єктивом максимальне на цій

довжині хвилі, що призводило до помітного фарбування зображення.

Нині одношарове просвітлення часто використовується для лазерної оптики, розрахованої на роботу у вузькому спектральному діапазоні.

Використовуючи скло з відносно високим показником заломлення і напилюючи плівку фториду барії, вдається досягти мінімальної віддзеркалюючої здатності близько 1%. Головною перевагою такого просвітлення є його дешевизна.

Один з дуже важливих параметрів, які можна знайти в технічному описі біноклів, підзорних труб і телескопів – це просвітлення оптики.

Просвітлююче покриття лінз підвищує світлопропускну здатність оптичного приладу.

Так, щоб зменшити кількість розсіяного і віддзеркаленого світла від поверхні оптичних елементів конструкції біноклів, підзорних труб, телескопів, мікроскопів й інших оптичних приладів, на поверхню лінз і призм розділу повітря-скло, наносять спеціальні покриття – плівки.

Тому, вибираючи бінокль або підзорну трубу, необхідно враховувати, що якісний оптичний прилад обов'язково повинен мати хороше просвітлююче покриття, і при цьому не лише на зовнішніх елементах.

Якісне просвітлююче покриття сприяє корекції світлопередачі, підвищує яскравість і контрастність картинки, що особливо важливо при спостереженнях в умовах слабкої освітленості.

Розрізняють наступні типи просвітлення:

- одношарове просвітлення (Coated, C)
- повне одношарове просвітлення (Fully coated, FC)
- багатшарове просвітлення (Multi - coated, MC)
- повне багатшарове просвітлення (Fully multi - coated, FMC)

Недорогі біноклі і підзорні труби, як правило, мають одношарове просвітлення, а зовсім дешеві біноклі, можуть не мати просвітлюючого покриття взагалі.

Що ж до якісних біноклів і підзорних труб, що формують чітку і ясну

картинку, то вони обов'язково мають повне багат шарове просвітлення.

Основною властивістю просвітлюючих плівок є те, що їх показник заломлення менший, ніж показник заломлення лінз.

Багат шарове просвітлення є декількома шарами плівок з декількох матеріалів з різними показниками заломлення

*Багат шарове просвітлення.* Багат шарове просвітлююче покриття є послідовністю шарів (їх число досягає 15 і більше), що чергуються, з двох (чи більше) матеріалів з різними показниками заломлення.

Багат шарові просвітлюючі покриття характеризуються низькими витратами на віддзеркалення (вузькосмугові покриття для лазерної оптики з відбивною здатністю близько 0,2% і менш, широкосмугові – до 0,5%).

Основна перевага багат шарового просвітлення стосовно фотографічної і оптики для спостереження – незначна залежність відбивної здатності від довжини хвилі в межах видимого спектру (на графіці відбивної здатності від довжини хвилі спостерігаються два і більше мінімуми, розділених невеликими максимумами, а за межами робочої смуги спостерігається значне зростання відбивної здатності), що істотно зменшує спотворення кольору.

Віддзеркалення від поверхні лінз з багат шаровим просвітленням залежно від якості мають різні відтінки зеленого і фіолетового кольору, аж до дуже слабких сіро-зеленуватих у об'єктивів останніх років випуску.

Нині спеціальне позначення багат шарового просвітлення зустрічається рідко, оскільки його використання стало стандартом.

Іноді зустрічаються "фірмові" позначення особливих його різновидів SMC (Pentax), Super Integrated Coating, Nano (Nikon) й інші.

До складу багат шарового просвітлюючого покриття, окрім власне просвітлюючих шарів, зазвичай входять допоміжні шари – ті, що покращують зчеплення зі склом, захисні, гідрофобні тощо.

Основне завдання просвітлюючого покриття полягає у зменшенні кількості відбитого світла, і відповідно, у збільшенні коефіцієнта пропускання світла.

Коефіцієнт пропускання світла – це не що інше, як відношення кількості світла, що виходить з оптичної системи, до кількості світла, що входить в неї.

Якісне просвітлююче покриття дозволяє істотно зменшити кількість відбитого світла.

Так, для однієї лінзи коефіцієнт віддзеркалення при одношаровому просвітленні можна понизити з 5% (без просвітлення) до 1%, у разі ж багатошарового просвітлення в дорожчих моделях біноклів - навіть до 0,25%.

При цьому слід враховувати, що в конструкції оптичного приладу використовується не одна лінза, а системи з 6-ти і більше оптичних елементів, а це, відповідно, 12 і більше відзеркалювальних поверхонь.

Таким чином, для непросвітленої оптичної системи витрати світла складатимуть близько 40%, тоді як для оптичного приладу з повним багатошаровим просвітленням – усього 2,5% і менш.

Виробники оптики використовують різні технології для виготовлення і нанесення просвітлення на оптичні елементи біноклів, підзорних труб і телескопів, багато компаній також застосовують запатентовані просвітлюючі покриття.

Проте, не існує загальноприйнятих критеріїв для порівняння якості різних просвітлень, окрім такого показника, як коефіцієнт пропускання світла.

Якісне багатошарове просвітлююче покриття гарантує не лише отримання чіткішого, насиченого і контрастного зображення, але також дозволяє усунути небажані відблиски від прямого потрапляння сонячних променів.

Таке просвітлення, як правило, наноситься на оптичні поверхні хімічним способом у вигляді тонких плівок, і двома-трьома шаром спеціальної речовини. При цьому, найбільш поширена речовина, що використовується для просвітлення оптики, - фторид магнію.

Синє просвітлення відрізняється хорошою стійкістю до стирання і ушкодження.

Зелене просвітлення, що має також відтінки червоного і жовтого, істотно

дорожче у виробництві, що, відповідно, призводить до дорожчання і самої оптики.

Зелене просвітлення може досягати 15 шарів і навіть більше, наноситься у вакуумних камерах і тому має складнішу технологію нанесення. Зелене просвітлення оптики має кращі характеристики і забезпечує кращу якість зображення.

Що ж до рубінового просвітлення, то біноклі з подібним просвітленням рекомендуються лише для використання в дуже яскравий сонячний день.

Річ у тому, що рубінове просвітлення виконує зворотню дію, і працює як фільтр, також із-за рубінового просвітлення бінокль формує картинку з неприродним перенесенням кольорів, з переважанням синіх відтінків.

По-перше, якщо оптичний прилад має багатошарове просвітлення оптики, то, подивившись на лінзи, не повинні бачити свого чіткого віддзеркалення, а лише його контури.

Якщо ж виразно бачите своє віддзеркалення, то можна з упевненістю говорити про те, що ця лінза має одношарове просвітлення і відносно високий коефіцієнт віддзеркалення.

А, по-друге, якщо оптика має повне багатошарове просвітлення, то, обернувшись спиною до яскравого джерела світла, і упіймавши його віддзеркалення на лінзах об'єктиву, ці віддзеркалення мають бути різнокольоровими.

Якщо ж якесь з віддзеркалень буде білим, це означає, що не на всі оптичні поверхні нанесено просвітлююче покриття.

Також у багатьох біноклях з Roof призми, що мають високу якість та, відповідно, вартість використовується фазокорегуючі покриття призм.

Прилади з фазовою корекцією призм гарантують отримання ще контрастнішого і чіткішого зображення з правильним перенесенням кольорів і високим розділенням.

Застосування фазокорегуючого покриття потрібно тільки для біноклів з Roof призми, тоді як біноклі з призми Porro не мають фазових спотворень

і, тому не вимагають застосування фазокорегуючого покриття призм.

*Просвітлення для інфрачервоної оптики.* Деякі оптичні матеріали, використовувані в інфрачервоному діапазоні мають дуже великий показник заломлення.

Наприклад, у германію показник заломлення близький до 4. Такі матеріали вимагають обов'язкового просвітлення.

В промисловості відомо ряд способів для просвітлення інфрачервоної оптики.

Так, наприклад, відомий спосіб просвітлення та захисту елементів інфрачервоної оптики на основі йодиду цезію, що включає нанесення у вакуумі плівки фториду металу термічним напиленням на нагріту поверхню елемента.

Особливість даного способу полягає в тому, що на нагрів до 180...200°C поверхню зі швидкістю 0,20...0,25 мкм/хв наносять плівку фтористого натрію.

Інший відомий спосіб просвітлення та захисту кремнію, який широко використовується в інфрачервоній техніці для вікон та лінз, за допомогою плівки з окису кремнію.

Проте, окис кремнію прозорий лише в ближній ІЧ області спектру (до 4 мкм), що звужує спектральну область його застосування.

Ще один спосіб просвітлення поверхонь скла, зокрема крону, плівкою з фтористого магнію шляхом термічного розпилення у вакуумі зі швидкістю близько 0,12 мкм/хв на нагрів до температури біля 300 °С скляну підкладку.

Проте плівки фтористого магнію теж прозорі лише в ближній ІЧ області (до 6 мкм) і не можуть використовуватись для просвітлення елементів інфрачервоної оптики, що працюють в широкому ІЧ діапазоні спектру.

Основною ідеєю способу просвітлення та захисту елементів інфрачервоної оптики на основі йодиду цезію є підбір матеріалу плівки та технології її напилення, який би розширив робочий діапазон хвиль для оптичних елементів до 16 мкм.

Цей технічний результат досягається тим, що у способі просвітлення та захисту елементів інфрачервоної оптики на основі йодиду цезію, що включає

нанесення у вакуумі плівки фториду металу термічним напиленням на нагріту до 180...200 °С поверхню елемента зі швидкістю 0,20...0,25 мкм/хв наносять плівку фтористого натрію.

Нанесення на оптичну поверхню йодистого цезію, показник заломлення якого  $n=1,71$ , плівки фтористого натрію (з меншим показником заломлення  $n=1,32$ ) товщиною до 20 мкм зумовлює зменшення коефіцієнта відбивання світла в ІЧ діапазоні (до 1...6 мкм) через явище інтерференції світлових відбитих променів від поверхні плівки та від поверхні розділу плівка-елемент CsI.

За рахунок цього явища збільшується прозорість поверхні йодистого цезію у вибраному діапазоні довжин хвиль.

Мікроструктура нанесеної плівки і пов'язана з нею прозорість, а також адгезія плівки залежать від умов і нанесення температури елемента та швидкості нанесення плівки.

Пониження температури оптичного елемента нижче 180°C або підвищення швидкості росту товщини плівки вище 0,25 мкм/хв приводить до пониження оптичної досконалості плівки та адгезії, що погіршує якість елементів ІЧ оптики, на які наноситься плівка.

Підвищення температури оптичного елемента вище 200°C та зменшення швидкості росту плівки нижче 20 мкм/хв ведуть до збільшення часу виготовлення просвітлюючого покриття.

### **2.1.5 Декоративні та захисні покриття**

Декоративні та захисні покриття на органічній і неорганічній основі розподіляються на дві групи:

- до першої групи відносяться лакофарбові, полімерні і пластмасові.
- до другої групи відносять металеві, окисні, сольові.

Окрім покриттів, призначених для захисту основного металу від корозії, існують захисно-декоративні покриття.

Вони не лише захищають метал від корозії, але і надають його поверхні

гарний (часто блискучий) вигляд упродовж певного періоду експлуатації.

Досить широке поширення мають зносостійкі покриття, призначення яких – підвищення опірності поверхонь тертя, механічному зносу.

Вимоги до захисних покриттів, значною мірою забезпечуються при підготовці основного металу, правильному виборі типу електроліту і оптимальної концентрації компонентів електроліту, а також оптимальному виборі режиму електролізу.

Проте, незалежно від призначення, загальною вимогою, якій повинні відповідати усі покриття, є міцне зчеплення з основою.

Іншими вимогами до покриттів, є дрібна структура осаду, а при нанесенні блискучих покриттів, вони повинні блищати без полірування.

Покриття повинні мати максимально рівномірну товщину на різних ділянках (виступах і поглибленнях), оскільки товщина є найважливішою характеристикою покриття, що визначає термін його захисної дії.

Крім того, надійні покриття повинні мати мінімум пір (навіть мікроскопічних розмірів).

При виборі технології нанесення гальванічних покриттів необхідно враховувати призначення і захисні властивості покриттів, умови їх експлуатації і матеріал виробів.

Залежно від призначення і вимог гальванічні покриття ділять на три типи:  
– захисні, вживані для захисту від корозії виробів в різних атмосферних умовах; – захисно-декоративні, вживані для декоративної обробки виробів з одночасним захистом їх від корозії;  
– спеціальні, вживані для надання поверхні виробів спеціальних властивостей (здатність до паяння, зносостійкість, електроізоляція і магнітні властивостей).

Як захисні покриття, як правило, використовуються цинкові, кадмієві, олов'яні, свинцеві покриття, що наносяться анодним способом.

Захисні властивості металевих покриттів визначаються величиною електродного потенціалу металу покриття по відношенню до електродного потенціалу металу, що захищається, тобто чи буде метал покриття катодом або



анодом в гальванічній парі покриття – основний метал.

Кращі захисні властивості мають анодні покриття, які мають більш негативний потенціал по відношенню до основного металу, внаслідок чого забезпечується електрохімічний захист його поверхні від корозії. При корозійному процесі анодному розчиненню піддається покриття, а поверхня основного металу не руйнується.

При виборі виду захисного покриття слід враховувати поведінку цинкових і кадмієвих покриттів в різних агресивних середовищах.

Цинкові покриття в порівнянні з кадмієвими більш корозійностійкі в промисловій атмосфері, але кадмієві покриття стійкіші до дій морського і вологого тропічного клімату.

Катодні захисні покриття не захищають основний метал електрохімічно, а захищають тільки механічно, тому для надійного захисту від корозії ці покриття повинні повністю ізолювати основний метал від впливу довкілля.

Це може бути забезпечено тільки за відсутності пір в захисних покриттях. Поруватість покриття, у свою чергу, залежить від технології його нанесення.

Як захисно-декоративні використовують мідні, нікелеві, хромові й інші покриття. Окрім захисту основного металу від корозії захисно-декоративні покриття повинні надавати поверхні красивий зовнішній вигляд.

Ці види покриттів є катодами по відношенню до основного металу, захищають його тільки механічно.

Підвищення захисних властивостей таких покриттів може бути здійснене застосуванням багат шарових покриттів з певним поєднанням шарів металів з різними фізико-механічними властивостями.

До таких процесів відносяться двошарові і тришарові нікелеві покриття, наприклад, тришарове покриття мідь – нікель – хром, нікель – нікель – хром тощо.

Наприклад, підвищена корозійна стійкість двошарових і тришарових покриттів пояснюється зменшенням сумарної поруватості покриття взаємним перекриванням пір в шарах і різними структурами шарів.

## 2.1.6 Покриття з високими механіко-експлуатаційними характеристиками

*Надтверді покриття.* Як відомо, до категорії надтвердих відносяться покриття з матеріалів, що мають твердість в діапазоні 40...80 ГПа.

Більшість же вивчених і широко вживаних на практиці матеріалів, синтезованих у вигляді покриттів, мають твердість в діапазоні 20...40 ГПа. Покриття цього класу називаються надтвердими.

У виробничу практику такі наноструктурні покриття впроваджені вже на початку 80-х років минулого століття. До них відносяться покриття, які отримуються відомою технологією "Булат", уперше розробленою в Харківському фізико-технічному інституті.

Отримані також покриття з твердістю вище 80 ГПа, які класифікуються як ультратверді.

Нині вони є об'єктом наукових досліджень. Їх практичне використання – справа найближчого майбутнього. Найбільший ефект очікується від застосування наноструктурних покриттів з твердістю в діапазоні 40...80 ГПа.

Таким чином, нова технологія синтезу надтвердих покриттів припускає виконання як мінімум двох основних вимог

– перша – розмірність структурних елементів (середній розмір зерен, товщина окремих шарів у багат шаровому покритті тощо) повинні знаходитися в наномасштабному діапазоні (менше 100 нм);

– друга – матеріал покриття повинен мати гранично високу щільність міжзеренних або міжфазних меж, що набагато перевищує щільність в мікрокристалічному матеріалі.

*Однофазні надтверді наноструктурні покриття.* Подібні покриття слід розглядати як двокомпонентні структури, оскільки в них властивості нанокристалів відрізняються від властивостей матеріалу, що формує межу фази, а зменшення розмірів зерен призводить до збільшення об'ємної доли атомів, розміщених на міжзеренній межі. Кількість таких атомів складає приблизно 87,5% для наноструктурних покриттів з розміром зерен 2 нм; близько 50% для зерен 3 нм; 30 % для зерен розміром 10 нм, і тільки близько

3% для зерен розміром 100 нм.

Таким чином, залежно від співвідношення двох структурних компонентів (нанокристали та матеріал, що формує межу фази) можна синтезувати надтверді покриття на основі однофазних матеріалів, наприклад, нітриду тугоплавких металів.

Нова технологія синтезу надтвердих наноструктурних покриттів нітриду титану методом плазмової йонної імплантації і осадження розроблена в Національному науковому центрі "Харківський фізико-технічний інститут" [6].

Значний приріст по відношенню до максимальної твердості зразків з масивного нітриду титану (менше 25 ГПа) вказує на існування деяких структурних особливостей в покриттях при їх синтезі по механізму "плазма – тверде тіло".

Такою особливістю структури надтвердих покриттів є ниткоподібна будова кристалітів нітриду титану.

Наноструктура покриття, що складається з кристалітів ниткоподібної форми, як правило, утворюється в процесі синтезу на усю товщину покриття (7 мкм). Кристалічні зерна розділені між собою, в основному, вертикальними межами розділу двох типів: двійниковими і малокутовими.

Унікальність структури полягає в тому, що один лінійний розмір кристалітів в умовах низькотемпературного синтезу практично співпадає з товщиною покриття, а лінійні розміри в поперечному перерізі кристаліту (середній діаметр) знаходяться в нанорозмірному діапазоні.

Такі ниткоподібні кристаліти є в деякому розумінні аналогом ізольованих ниткоподібних кристалів. Таким чином, з аналізу форми кристалітів виходить, що наноструктурні покриття нітриду титану, що отримуються методом плазмової йонної імплантації, можна вважати консолідованою системою ниткоподібних кристалів, які, як відомо, мають міцність, близьку до теоретичної.

Сучасні нанотехнології дозволяють істотно понизити температуру синтезу TiN-покриттів – до 100...150 °С.

Покриття нітриду титану можна наносити на усі типи конструкційних та інструментальних сталей з низькими температурами відпустки, а також на сплави з низькими температурами зміцнення (наприклад, термічно зміцнювані сплави алюмінію) або плавлення.

Ця технологія забезпечує ефективну адгезію між матеріалом підкладки і покриттям такого високого рівня, що її можна назвати суперадгезією.

Причому для досягнення суперадгезії не потрібно створення спеціального проміжного підшару.

Метод плазмової йонної імплантації і осадження забезпечує найвищу адгезію з усіх нині відомих технологій осадження покриттів. Висока адгезія забезпечується за рахунок формування тонкого перехідного шару між підкладкою і поверхнею.

Міжфазні межі розділу між покриттям і перехідною зоною, а також між підкладкою і перехідною зоною рівні і плоскі.

Геометрична товщина перехідної зони – не більше 100 нм, а товщина дифузійної перевищує 200 нм. Більший розмір дифузійної зони, ніж перехідної, говорить про те, що природа міжфазних меж є дифузійною.

Через міжфазну межу розділу "TiN покриття – перехідна зона" дифундує хром з утворенням твердого розчину заміщення в підгратці титану (Ti, Cr) N. Через міжфазну межу розділу "перехідна зона – підкладка" дифундує титан з утворенням твердого розчину заміщення в металевій матриці підкладки.

Як відомо, дифузійна межа має підвищену адгезійну міцність, що узгоджується з характером відшарування TiN покриття від підкладки в процесі руйнування.

В'язкий злам в зоні відриву покриття від підкладки свідчить про високу адгезійну міцність міжфазної межі. Відрив відбувається в прикордонній області між покриттям і поверхнею підкладки через її тіло.

Таким чином, висока міра адгезії приводить в процесі руйнування системи до когезійного типу відриву за матеріалом підкладки, що пластично деформується.

Мікрорельєф поверхні зламу говорить про інтеркристалітне поширення тріщини при крихкому руйнуванні зразка і ниткоподібній формі його кристалічних зерен.

Подібний характер руйнування покриття без видимих слідів пластичної деформації також говорить про надзвичайно високу механічну міцність ниткоподібних кристалітів нітриду титану.

Нова нанотехнологія використовується для зміцнення поверхонь матриць і пуансонів для холодного штампування на підприємствах серійного і масового виробництва. Особливості нанотехнологій полягають в забезпеченні наноструктурного стану у вигляді ниткоподібних кристалітів; низькій температурі осадження; суперадгезії покриття нітриду титану до поверхні оброблюваного виробу.

*Надтверді наноконпозиційні покриття.* Однофазні покриття нітриду титану, будучи нанодисперсними в напрямі, перпендикулярному росту, мають волокнисту будову кристалів і мікронні розміри у напрямі росту.

Ефективним способом управління розміром кристалічних зерен у напрямі росту покриття є отримання наношаруватих композиційних покриттів. Наношарувата будова в композиційних покриттях методом плазмової йонної імплантації і осадження формується періодичним послідовним осадженням індивідуальних тонких шарів заданої товщини двох різних нітридних фаз тугоплавких металів.

Наприклад, наноконпозиційні покриття TiN-CrN по твердості і зносостійкості можуть перевищувати характеристики однофазних з TiN або CrN. Таким чином, на практиці наношаруваті покриття є двофазними наноконпозитами, що складаються з шарів двох різних матеріалів, що чергуються.

Метод їх отримання аналогічний, що і для однофазних з нітриду титану. Товщина наношарів в композиті коливається в межах декількох десятків нанометрів.

Загальна товщина двох різних шарів (в даному випадку 80 нм)

називається періодичним бішаром. Він може також називатися періодом надструктури або періодом модуляції. Два інші виміри (довжина і ширина) не лімітуються. Структура кожного наночару полікристалічна.

Декілька сотень таких наночарів двох матеріалів, що чергуються, формують композиційне покриття, твердість якого значно збільшиться, внаслідок підбору оптимального значення товщини бішару.

Синтез наноструктурних однофазних і нанокомпозитних надтвердих покриттів здійснюється емпірично, хоча є різні теоретичні підходи для пояснення в них ефекту надтвердості.

Такі покриття можна отримувати різними нанотехнологічними методами: способом синтезу на основі вакуумного дугового розряду, магнетронного розпилення, різними видами хімічного осадження з газової фази.

Проте найкращі характеристики з надтвердості і швидкості зростання покриттів отримують методом плазмової йонної імплантації і осадження.

*Зміцнюючі покриття.* Оптичні матеріали з різних полімерів, вживані для виготовлення покриттів лінз мають високі оптичні властивості, малу питому вагу, стійкі до ударних дій, проте в порівнянні з мінеральним склом мають низьку стійкість до подряпин і мікроушкоджень поверхні.

Виправити цей недолік допомагають зміцнюючі покриття, найсучасніші з яких підвищують абразивостійкість органічних лінз до рівня мінеральних.

Зміцнюючі покриття значно підвищують стійкість лінзи до механічного впливу і подовжують термін її служби. Вони наносяться як на внутрішню, так і на зовнішню сторону органічної лінзи.

Покриття наносять методом занурення – лінзи занурюють в розчин спеціального лаку, який за показником заломлення відповідає матеріалу лінзи; або ж центрифугування – розчин лаку наносять на поверхню лінзи, що обертається. Потім покриття твердіє під впливом ультрафіолетового випромінювання або високої температури.

Кожен вид затвердіння має свої переваги і недоліки.

Вибір методу затвердіння залежить від хімічного складу лаку для

нанесення покриттів – покриття, які твердіють під дією температури, як правило, застосовуються виробниками лінз на заводах при багатосерійному виробництві.

Їх нерідко називають заводськими зміцнюючими покриттями, оскільки вони наносяться на передню поверхню заготовок для захисту від механічних ушкоджень.

Покриття цього типу відрізняються високою стійкістю до абразивного зносу, вони сумісні з просвітлюючими і дзеркальними оптичними покриттями.

Такі покриття дозволяють застосовувати первинні покриття для забезпечення інтенсивного фарбування, поліпшення адгезії і міцності на удар.

Як правило, конкретний вид таких покриттів розробляється для забезпечення адгезії до певного субстрату – матеріалу лінз.

Покриття, що тверднуть під дією УФ-випромінювання в основному використовують при виготовленні лінз в лабораторіях, а також на деяких серійних виробництвах.

Перевагами покриттів цього виду є швидкість нанесення і затвердіння, а також краща сумісність з матеріалами різного хімічного складу.

Саме ці характеристики роблять такі покриття незамінними для працівників оптичної лабораторії, які мають справу з лінзами з різних матеріалів, а час виконання замовлення має бути мінімальним.

Вважається, що такі покриття мають погану абразивостійкість і погану сумісність з просвітлюючими та дзеркальними покриттями.

*Гібридні покриття* – це нова категорія зміцнюючих покриттів, що дозволила об'єднати переваги покриттів, що твердіють під дією температури і УФ-випромінювання. Гібридні покриття спочатку твердіють під впливом УФ-випромінювання, а потім короткий час витримуються в термокамерах.

В результаті отримують покриття, які стійкі до абразивного зносу і сумісні з просвітлюючими шарами, як у покриттів, що твердіють під дією температури, притому що час затвердіння у них практично такий же, як у покриття, що твердіє під дією УФ-випромінювання.

*Зносостійкі покриття.* Однією з необхідних умов при виборі матеріалів для покриттів є висока зносостійкість захисних покриттів. Полімерні покриття є ефективним способом підвищення зносостійкості.

Довговічність покриттів залежить від щільності матеріалів, з яких вони виготовлені, їх адгезійної здатності до підкладки, трибологічних властивостей, рівномірності розподілу в них модифікаторів і наповнювачів.

Більшість полімерних матеріалів характеризуються високою зносостійкістю. Використання тонких полімерних шарів у поєднанні з теплостійкістю металевої основи дозволяє створювати надійно працюючі зносостійкі покриття.

З підвищенням молекулярної маси і регулярності макромолекул у ряді одного типу полімеру зносостійкість покриттів збільшується.

Властивості зносостійких покриттів багато в чому визначаються складом композиції, змінюючи який можна регулювати зносостійкі характеристики в широких межах і отримувати покриття різного призначення як з низьким, так і з високим коефіцієнтом тертя.

Частіше за інші полімери для зносостійких покриттів використовуються поліуретани, пентапласт, політетрафторетилен, поліаміди, епоксидні композиції.

Полімерні покриття добре протистоять абразивному зносу, наприклад, трубчасті конструкції, покриті зсередини поліуретаном.

Покриття на основі ненаповнених поліуретанових еластомерів по стійкості до абразивної ерозії перевершують ряд марок нержавіючих сталей.

Одним з перспективних зносостійких полімерних матеріалів є полівінілденфторид (ПВДФ).

Він застосовується як покриття і футерування елементів насосних агрегатів, так і для виготовлення насосів для перекачування агресивних середовищ.

Раціональним способом підвищення зносостійкості покриттів є модифікування полімерних композицій неорганічними і мінеральними



наповнювачами, наприклад, дисульфідом молібдену, тальком, аморфним бором, корундом, оксидом цинку, карбідом кремнію тощо.

Зменшенню зносу покриттів сприяє наповнення полімерних композицій скловолокном, графітом, цементом, азбестом, маршалітом, що підвищують міцність, теплостійкість й інші характеристики полімерів.

Перспективне використання полімерного зносостійкого покриття на основі епоксидної смоли і шламів – відходів підприємств чорної металургії з вмістом загального заліза більше 60%.

Використання шламів розширює сировинну базу, здешевлює вартість покриття і підвищує його фізико-механічні властивості в умовах дії корозійно-ерозійних середовищ.

### **2.1.7 Покриття стійкі до агресивної дії середовища**

*Антикорозійні покриття.* Антикорозійний захист – нанесення на поверхню конструкцій шарів захисних покриттів на основі органічних і неорганічних матеріалів, зокрема, лакофарбових матеріалів, металів і сплавів. Незахищена сталь, знаходячись в повітряному середовищі або ґрунті, піддається впливу корозії, що може привести до її руйнування.

Втрати металу від корозії можуть складати до 10% річного виробництва сталі. Щоб уникнути корозійного руйнування сталеві конструкції часто захищають так, щоб вони могли витримувати корозійне напруження упродовж терміну служби, обумовленого технічними умовами.

Існують різні методи захисту від корозії, які залежать від особливостей матеріалу, який необхідно захищати і особливостей його експлуатації, а також і від агресивності оточуючого середовища. Найчастіше антикорозійний захист полягає в нанесенні на поверхню конструкцій, шарів захисних покриттів на основі органічних і неорганічних матеріалів (бар'єрний метод захисту).

Товщина сухого шару важливий параметр в антикорозійному захисті металів, що впливає на термін служби покриття.

Нанесення фарби з товщиною більше необхідного не лише призводить до перевитрати і значного збільшення часу сушіння, а також може стати причиною руйнування покриття в процесі висихання.

Контроль якості робіт з підготовки поверхні і нанесення захисних покриттів на суднові конструкції й інші металеві споруди (морські платформи, нафто- і газопроводи, мости, причали і тому подібне) здійснюється відповідно до вимог національних і/або міжнародних стандартів.

Нанесення фарби занадто тонким шаром призводить до неефективного захисту підкладинки, внаслідок недостатнього покриття поверхні.

В технологічній карті на конкретний лакофарбовий матеріал наводяться відомості, необхідні для нанесення фарби, у тому числі рекомендовані величини товщини мокрого і сухого шарів покриття, об'ємного вмісту нелетких речовин, граничні величини розбавлення тощо.

Серед способів антикорозійного захисту від атмосферної дії, слід відмітити наступні: цинкування; покриття порошковою фарбою; легування металів; термообробка; інгібування металеві основи; деаерація середовища; створення мікроклімату і захисної атмосфери; фаолітування, тощо.

### **2.1.8 Електропровідні та напівпровідникові покриття**

*Електроізоляційні покриття.* Такі покриття повинні мати високі електроізоляційні властивості, які зберігаються в процесі експлуатації в різних умовах. Залежно від призначення покриттів переважає роль тих або інших властивостей.

Наприклад, для покриттів, призначених для захисту радіотехнічних виробів (магнітопроводи, п'єзокерамічні елементи, конденсатори тощо), необхідно мати низьку електричну провідність і малі діелектричні витрати в широкому діапазоні частот; при ізоляції кабелів, дротів, трансформаторів, обмоток електричних машин особлива увага разом з електричним опором привертається електричній міцності.

*Електропровідні покриття.* Призначення електропровідних покриттів –

забезпечити проходження електричного струму або відведення з поверхні статичної електрики, що виникає на ній. Електропровідними вважаються покриття, у яких питомий опір менше за  $10^{-5}$  Ом·м.

Підвищена електрична провідність покриттів досягається:

- застосуванням плівкоутворювачів з великою електронною (напівпровідники) або йонною (поліелектроліти) провідністю;
- використанням електропровідних наповнювачів;
- введенням в склад покриттів поверхнево-активних речовин (ПАР) або спеціальною обробкою їх поверхні.

До плівкоутворювачів-напівпровідників відносяться з'єднання з системою зв'язаних подвійних або потрійних зв'язків (полііміди, полібензimidазоли, полібензоксазоли та інші), а також полімерні комплекси з перенесенням заряду (галогеновані полістирол, полі-а-метилстирол, полівінілнафталін тощо).

Отримані з них покриття мають підвищені значення електро- і фотопровідності:  $10^3$ - $10^9$  См/м.

З поліелектролітів (полійономерів) застосовуються полівінілімідазол, сульфований полістирол, поліакриламід, поліакрилова і поліметакрилова кислоти та їх солі, поліетиленсульфонат натрію тощо.

Зокрема, поєднанням сульфованного полістиролу з поліметакриловою кислотою (1:3) отримане прозоре антистатичне покриття для пластмас з питомим опором  $5 \cdot 10^8$  Ом.

Найширше застосовують як електропровідне покриття з металевими і вуглецевими наповнювачами: карбоніл нікелю, срібло, мідь, цинк, нержавіючу сталь, арсенід або фосфат галію, антимонід індію, технічний вуглець, графіт, графітоване волокном, "кern-пігменти" (посріблений нікель, вуглецеве залізо).

Електрична провідність наповнених покриттів визначається складом і електричними параметрами окремих компонентів (рис.2.14).

Особливо поширене застосування нонального і антраценового технічного вуглецю, що утворюють в плівці ланцюгові структури, а також колоїдний графіт. Оптимальна міра наповнення покриттів (залежно від типу наповнювача) складає 25...50% по об'єму або 45...85% по масі.

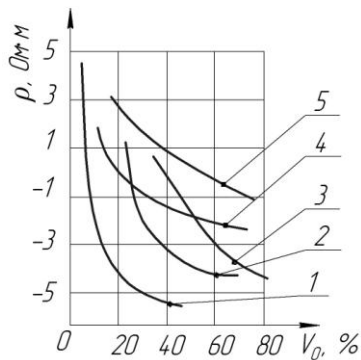


Рис. 2.14 – Залежність питомого об'ємного опору поліакрилатного покриття від об'ємної частки наповнювачів:

Провідність зростає при застосуванні колоїдних металів, і особливо металів в стані наночастинок.

Якщо використати феромагнітні наповнювачі, наприклад, карбоніл нікелю, а формування покриттів проводити в магнітному полі, то наповнювач розподіляється по силових лініях безперервними зонами; в результаті виходять покриття з особливо високими електропровідними властивостями.

Для усунення седиментації струмопровідних фарб замість металів широко застосовують керн-пігменти – частки мінеральних наповнювачів і скляних мікрокульок, покриті тонким шаром металу.

Підвищення електропровідності покриттів досягається при застосування ПАР, в першу чергу катіоноактивних. Особливо суттєве їх поєднання з сажею, враховуючи позитивний вплив поверхнево-активних речовин на її диспергування.

Різновидом струмопровідних покриттів є антистатичні. Їх основне призначення – зняття статичної електрики з поверхні діелектриків, якими є більшість полімерів і покриттів, і, нерідко, забезпечення електропровідності субстратів-діелектриків при нанесенні на них рідких або порошкових фарб в електричному полі високої напруги.

Для антистатичних покриттів найбільш важливим показником є питомий поверхневий опір, який має бути не більше  $10^{10}$  Ом, а також колір. В цьому відношенні багато електропровідних складів, в першу чергу з вуглецевими наповнювачами, не завжди виявляються придатними.

В основному використовується три способи отримання антистатичних покриттів: обробка поверхні розчинами ПАР; введення поверхнево-активних речовин до складу покриттів; застосування електропровідних наповнювачів.

Найменш стабільні результати дає перший спосіб. Протягом часу випару і міграції ПАР всередину плівки (чи субстрату) антистатичні властивості втрачаються, а опір зростає. Стабільнішими виходять покриття при введенні поверхнево-активних речовин у склад лакофарбових матеріалів.

Задовільні результати отримані при застосуванні катіоноактивних поверхнево-активних речовин (солі четвертинних амонієвих основ піридинію, амідазонію, алкамонів та інші) у кількості 0,3...0,5%.

Велику групу антистатиків представляють композиції з електропровідними наповнювачами – оксидами металів: олова, сурми, стронцію, індію, що є високодисперсними порошками або лусочками.

При їх введенні до складу плівкоутворювачів у кількості 0,5...5,0% утворюються прозорі (лакові) покриття з опором близько  $10^8$  Ом, так само як і пігментовані будь-якого кольору.

Плівкоутворювачами, для отримання електропровідних (у тому числі і антистатичних) покриттів, можуть служити різні полімери і олігомери – поліакрилатні, вінілові, епоксидні, кремнійорганічні, поліефірні, поліуретанові.

Зокрема, отримали поширення електропровідні емалі АК-5260, АС-588, ХВ-5211, ХВ-5235, В-АС-980 та інші.

Електропровідні покриття знайшли застосування для виготовлення друкованих плат, у виробництві термоелементів (для обігріву одягу, спального приладдя, стінних панелей та іншого), в якості підшару при металізації пластмас, для екранування апаратури і конструкцій від дії електромагнітних полів і захисту від випромінювань надвисоких частот.

Деталі з електропровідними покриттями легко зварюються. Але основне призначення антистатичних покриттів – захист пластмас й інших струмонепровідних матеріалів від виникнення статичної електрики (покриття на комінукаторах, елементах статичного накопичення інформації тощо).

*Трекінгостійкі покриття.* Під трекінгостійкістю розуміють здатність ізолятора протистояти дії поверхневих часткових електричних розрядів. З явищем трекінгу часто стикаються при експлуатації полімерної (наприклад, склопластикової) електроізоляції високовольтного устаткування, що працює при надвисокій напрузі.

При низькій трекінгостійкості ізоляція порушується, на поверхні утворюється вуглецевий слід (трек). Чим більший час до утворення треку, тим вища трекінгостійкість.

Застосування лакофарбових покриттів – один із шляхів підвищення трекінгостійкості ізоляції. Ефективність їх дії, однак, вибіркова.

Найкращими є покриття, що мають високу адгезію до підкладки і низькі значення водопоглинання і електричної провідності ( $10^{16} \dots 10^{17}$  Ом·м).

Так, по склопластику і склотекстоліту застосовуються покриття на основі поліуретанових лаків (УР-293, УР-1161), циклоаліфатичних епоксидних олігомерів і поліорганосилоксанів.

Трекінгостійкість підвищується при введенні деяких наповнювачів (наприклад, карбонату барію) і зі збільшенням товщини покриттів.

При товщині 100 мкм покриттів з лаку УР-1161 трекінгостійкість досягає 14 год, з лаку УР-293 (з наповнювачами) – 22...24 год; трекінгостійкість склопластику без покриттів – не більше 1,5 год.

Таке покриття може також включати введені в нього додаткові напівпровідники *n*-типу, наприклад, Sn/SnO. Крім того, таке покриття може бути леговане такими металами, як Al або Ga, з метою підвищення провідності покриття, або 1...5% Li з метою зниження провідності покриття.

Поверхня розділу метал/оксид металу (Zn/ZnO) в покритті діє як діод в електрохімічній системі.

Таким чином, покриття містить безліч мікродоменів, діючих як діоди. Через корозійний шум, генерований покриттям, діод періодично вмикається і вимикається внаслідок флуктуацій потенціалу провідних мікродоменів, в покритті [21-25].

Такі флуктуації потенціалу і перемикання діода викликають захисну корозію покриття. В результаті зниження провідності покриття за рахунок легування, наприклад, Li, потенціал перемикання діода може бути знижений до значення самої нижньої точки на кривій флуктуацій шуму.

Це зведе до мінімуму захисну корозію з витратами покриття при одночасному збереженні захисту провідного матеріалу конструкції.

В результаті правильного вибору матеріалу напівпровідникового органічного полімерного покриття для провідної поверхні, можуть бути реалізовані як традиційний пасивний, так і новий активний бар'єри.

Так, цинкове покриття утворює перехід метал-напівпровідник там, де контактують металевий цинк і оксид цинку, при цьому оксид цинку є напівпровідником *n*-типу.

Приклад напівпровідникового органічного полімерного покриття схематично представлений на рис.2.15, де показана пориста природа покриття (4) з цинку/оксиду цинку/полімеру. Цинкові частинки (1) покриті шаром оксиду цинку (2), причому різні покриті оксидом частинки оточені провідним органічним полімером (3).

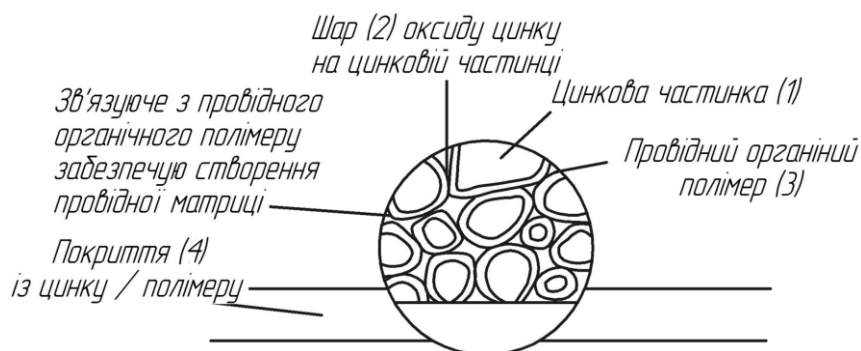


Рис. 2.15 – Схема переходу «метал-напівпровідник»

*Електрети.* До електретів відносяться сегнето- та п'єзоелектрики [26-28].

Сегнетоелектриками називаються речовини, що мають спонтанну електричну поляризацію, яка може бути обернена додатком електричного поля  $E$  відповідної величини і певного напрямку.

Цей процес, що називається переполяризацією, супроводжується діелектричним гістерезисом.

Сегнетоелектрики у багатьох відношеннях є електричними аналогами феромагнетиків, в яких намагніченість  $I$  може бути обернена магнітним полем  $H$ .

Проте по своїй мікроскопічній природі сегнетоелектрики і феромагнетики абсолютно різні.

Сегнетоелектрики відрізняються великою діелектричною проникністю, високим п'єзомодулем, наявністю петлі діелектричного гістерезису, цікавими електрооптичними властивостями, і тому широко застосовуються у багатьох областях сучасного приладобудування: радіотехніці, електроакустиці, квантовій електроніці і вимірювальній техніці.

Сегнетоелектрики мають цікаві електричні властивості; у багатьох твердих тілах сили зв'язку носять головним чином електричний характер, і той факт, що в сегнетоелектриках ці сили можуть проявлятися дуже яскраво, істотно полегшує їх вивчення.

У терміні "сегнетоелектрики" знайшов своє віддзеркалення той факт, що перші сегнетоелектричні властивості були виявлені у сегнетовій солі. Проте, з'ясували, що сегнетова сіль є нетиповим сегнетоелектричним кристалом.

Сегнетоелектрики є твердими тілами, причому усі вони неметали. Властивості сегнетоелектриків найпростіше вивчати, якщо речовина знаходиться в монокристалічному стані.

Вивчення властивостей феромагнетиків, відомих з глибокої старовини, почалося приблизно з 1600 року; надалі дослідження Вебера і Евінга привели вже в 1907 році до відомої теорії Вейса.

Сегнетоелектрика ж була відкрита лише в 1921 році Валашеком в



сегнетовій солі. Нині відомі вже більше 700 речовин, що мають сегнетоелектричні властивості.

Трьома найбільш яскравими особливостями сегнетоелектриків є оборотна поляризація, "аномальні" властивості і нелінійності.

Більшість сегнетоелектриків перестають бути сегнетоелектриками вище за деяку температуру  $T_K$ , що називається температурою переходу.

Аномальна поведінка поблизу  $T_K$ , ймовірно не менш важлива, ніж оборотна поляризація, але воно не є достатнім визначенням сегнетоелектрика. При температурі  $T_K$  діелектрична проникність різко зростає до дуже великих значень; саме ці великі значення порядку  $T_K$  називають аномальними значеннями.

Класифікувати сегнетоелектрики можна за різними ознаками. Найбільш поширена класифікація сегнетоелектриків відповідно до структури і пов'язаним з нею механізмом виникнення спонтанної поляризації при фазовому переході.

За цією ознакою вони підрозділяються на сегнетоелектрики типу "зміщення", у яких перехід в сегнетоелектричну фазу пов'язаний зі зміщенням йонів, і сегнетоелектрики типу "порядок-безлад", у яких при переході в сегнетоелектричну фазу відбувається впорядкування диполів, що були в початковій фазі.

Сегнетоелектрики типу "зміщення" підрозділяються на дві основні групи: групу перовскіту і групу псевдоільменіту.

Сегнетоелектрики групи перовскіту можуть існувати у вигляді монокристалів або кераміки.

Характерна особливість структури кристалів цієї групи – наявність кисневого октаедра, усередині якого розташовується 4- або 5-валентний йон Ti, Zr, Nb або інший йон з малим йонним радіусом.

У параелектричній фазі кристали цієї групи мають кубічну структуру. У вершинах куба розташовуються йони Ba, Pb, Cd та інші.

Йони кисню розміщуються в центрі граней кубу, утворюючи октаедр. Виникнення спонтанної поляризації в них пов'язане зі зміною йонів титану.

Важлива особливість таких сегнетоелектриків – здатність утворювати тверді розчини із з'єднаннями аналогічної структури, наприклад,  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{SrTiO}_3$ ,  $\text{PbTiO}_3$ - $\text{PbZrO}_3$ .

Це дозволяє створювати кераміку із заданими властивостями для численних пристроїв: п'єзоперетворювачів, п'єзоприводів, п'єзодвигунів, позисторів, варикондів тощо.

Сегнетоелектрики групи псевдоїльменіту мають ромбоедричну структуру. Характерна особливість кристалів групи псевдоїльменіту – висока температура Кюрі.

Ці кристали найширше застосовуються в акустичних пристроях на поверхневих об'ємних хвилях: п'єзоперетворювачах, смугових фільтрах, резонаторах, лініях затримки, ВЧ акустооптичних модуляторів; вони застосовуються також в нелінійній оптиці, електроніки та в піроприймачах як тонкі функціональні покриття.

Сегнетоелектрики типу "порядок – безлад" поділяються на три основні групи: групу дигідрофосфату калію (KDP) – дигідрофосфати і дигідроарсенати лужних металів ( $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{AsO}_4$ ,  $\text{CsH}_2\text{AsO}_4$ ) та їх дейтрієві аналоги; групу тригліцинсульфату (ТГС) –  $(\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH})_3 \times \text{H}_2\text{SO}_4$ ; рідкокристалічні сегнетоелектрики.

Елементами структури, що упорядковуються, в сегнетоелектриках групи KDP є протони (дейтрони) у водневих зв'язках.

Виникнення спонтанної поляризації пов'язане з тим, що положення усіх протонів стають впорядкованими.

Основні застосування цієї групи кристалів – в нелінійній оптиці і електрооптиці.

Сегнетоелектричні властивості кристалів групи ТГС обумовлені впорядкуванням протонів у водневих зв'язках, що призводить до виникнення диполів у молекул гліцину і сульфатіонів.

Застосовуються у піроприймачах і мішенях піровідиконів.

Рідкокристалічні сегнетоелектрики – широкий клас рідких кристалів, що містять полярні молекули, які упорядковуються.

Вони мають ряд електричних і оптичних властивостей, характерних для сегнетоелектриків: різким фазовим переходом, що супроводжується аномаліями теплових, діелектричних і оптичних властивостей; високими значеннями діелектричної проникності ( $\sim 10^2$ ) й іншими.

Деякі рідкокристалічні сегнетоелектрики виявляють петлі діелектричного гістерезису.

Оптичні властивості сильно залежать від температури і спрямованості зовнішнього електричного поля; на цьому засновані найбільш важливі застосування таких сегнетоелектриків: оптичні індикатори, транспаранти, дисплеї та інші.

Йонні і дипольні сегнетоелектрики істотно розрізняються за властивостями.

Так, усі з'єднання киснево-октаедричного типу нерозчинні у воді, мають значну механічну міцність, легко виходять у вигляді полікристалів за керамічною технологією.

Навпаки, дипольні сегнетоелектрики мають високу розчинність у воді і малу механічну міцність. Наприклад, розчинність сегнетової солі у воді така велика, що її кристали можна розпиляти за допомогою вологої нитки.

Завдяки високій розчинності у воді можна легко виростити великі монокристали цих з'єднань з водних розчинів.

У технічному застосуванні сегнетоелектриків намітилося декілька напрямів, найважливішими з яких слід вважати:

- виготовлення малогабаритних низькочастотних конденсаторів з великою питомою ємністю;
- використання матеріалів з великою нелінійністю поляризації для діелектричних підсилювачів, модуляторів й інших керованих пристроїв;
- використання сегнетоелементів в рахунково-обчислювальній техніці в якості елементів пам'яті;

- використання кристалів сегнето- і антисегнетоелектриків для модуляції і перетворення лазерного випромінювання;
- виготовлення п'єзоелектричних і піроелектричних перетворювачів.

Конденсаторна сегнетокераміка, як і будь-який діелектрик, для виробництва звичайних конденсаторів, повинна мати найбільшу величину діелектричної проникності з малою залежністю від температури, незначні витрати, найменшу залежність від напруженості електричного поля (малу нелінійність), високі значення питомого об'ємного і поверхневого опорів і електричної ємності.

Одним з найважливіших методів набуття оптимальних властивостей в заданому температурному інтервалі є використання твердих розчинів.

Зміною концентрації компонентів в твердому розчині можна регулювати значення діелектричної проникності, зміщувати температуру Кюрі, змінювати нелінійність поляризації тощо.

У твердих розчинах, в порівнянні з простими речовинами, можна отримати більш згладжені температурні залежності, що має важливе значення для виробництва конденсаторів. Проте випадків використання однофазних матеріалів, що навіть є твердими розчинами, не може забезпечити досить слабку температурну залежність діелектричної проникності.

Для послаблення температурних залежностей параметрів конденсаторів до складу сегнетокераміки вводять різні добавки, які "розмивають" сегнетоелектричний фазовий перехід.

У більшості випадків конденсаторні сегнетокерамічні матеріали містять декілька кристалічних фаз. При "розмитому" фазовому переході порівняно слабо виражені і нелінійні властивості діелектриків.

У промисловості використовують декілька сегнетокерамічних матеріалів, кожен з яких застосовують для певних типів конденсаторів, оскільки жоден матеріал не відповідає сукупності усіх перерахованих вимог.

Серед існуючої конденсаторної сегнетокераміки можна виділити:

- матеріали із слабо вираженою температурною залежністю діелектричної

проникності, наприклад, Т-900;

- матеріали із згладженою залежністю діелектричної проникності від температури, наприклад, СМ-1;

- матеріали з максимальним значенням діелектричної проникності в певному інтервалі температур, наприклад Т-8000.

У матеріалі Т-900 кристалічна фаза є твердим розчином титанатів стронцію ( $\text{SrTiO}_3$ ) і вісмуту ( $\text{Bi}_4\text{Ti}_3\text{O}_{12}$ ).

Максимум діелектричної проникності відповідає точці Кюрі  $T_K = -140$  °С.

Робочий діапазон температур розташований значно правіше  $T_K$ , тому температурна залежність діелектричної проникності падає.

Матеріал СМ-1 виготовляють на основі титанату барії з добавкою оксидів цирконію і вісмуту. Його застосовують для виробництва малогабаритних конденсаторів на низьку напругу.

Матеріал Т-8000 має кристалічну фазу, що є твердим розчином  $\text{BaTiO}_3$ - $\text{BaZrO}_3$ . Точка Кюрі цього матеріалу знаходиться в області кімнатної температури, тому поблизу неї діелектрична проникність має максимальне значення.

Цей матеріал використовують для виготовлення конденсаторів, працюючих при кімнатній температурі (у неширокому інтервалі температур), у тому числі і високовольтних.

Поширені й інші сегнетокерамічні матеріали для конденсаторів, що відрізняються більшою діелектричною проникністю і більше згладженою залежністю її від температури.

Матеріали для варикондів мають різко виражені нелінійні властивості; застосовуються для виготовлення нелінійних конденсаторів – варикондів.

Одна з основних характеристик варикондів – коефіцієнт нелінійності  $K$ , визначуваний як відношення максимального значення діелектричної проникності при деякій, максимальній для цього матеріалу, напруженості електричного поля до початкового значення діелектричної проникності. Чисельне значення коефіцієнта нелінійності для різних марок варикондів може

змінюватися від 4 до 50 (у змінному полі). Основною кристалічною фазою в таких матеріалах є тверді розчини системи  $Ba(Ti, Sn)O_3$  або  $Pb(Ti, Zr, Sn)O_3$ .

Варіконди призначені для управління параметрами електричних ланцюгів за рахунок зміни їх ємності при дії як постійної або змінної напруги, так і декількох напруг, прикладених одночасно і розрізняються за значенням і частотою.

У простому випадку їм доводиться працювати при одночасній дії змінного (синусоїдального) і постійного електричних полів, причому  $E_{\sim} \gg E_{\dots}$ . Як відзначалося, зміна поляризації сегнетоелектрика в цих умовах визначається реверсивною діелектричною проникністю.

Вона характеризує міру орієнтовності електричних моментів доменів змінним полем за наявності переважної спрямованості їх дією постійного поля.

Чим сильніше прикладене до сегнетоелектрика постійне поле, тим більша спрямованість електричних моментів доменів, тим менше вплив на сумарну електричну індукцію в сегнетоелектриці робить змінне поле.

Отже, при заданій амплітуді змінного поля реверсивна діелектрична проникність з ростом  $E_{\dots}$  зменшується.

Нелінійні діелектричні елементи, зазвичай в тонкоплівковому виконанні, є основою різноманітних радіотехнічних пристроїв – параметричних підсилювачів, низькочастотних підсилювачів потужності, фазообертачів, помножувачів частоти, модуляторів, керованих фільтрів тощо.

*Сегнетоелектрики з ППГ.* У адресних регістрах обчислювальних машин багаторазово використовуються перемикачі, за допомогою яких робиться вибір необхідного елементу пам'яті.

При розробці обчислювальних машин робляться заходи для зменшення часу спрацьовування цих перемикачів число необхідних селекторів.

У 1952 році Андерсон висловив припущення, що сегнетоелектрики з хорошою прямокутною петлею гістерезису можна використати в якості елементів пристроїв, що запам'ятовують, для обчислювальних машинах з

можливою матричною селекцією.

Для цих цілей потрібний матеріал з більш прямокутною петлею гістерезису (ППГ), що характерно для монокристалів (наприклад, тригліцинсульфату).

У відсутність зовнішнього поля сегнетоелектрик з ППГ має два стійкі стани, що відповідають різним напрямкам залишкової електричної індукції. Один з цих станів в основі, що запам'ятовує, означає зберігання одиниці, а інший – зберігання нуля. Подаючи зовнішню напругу різної полярності, сегнетоелектрик можна переводити з одного стану в інший. На цьому основанні записи, зчитування і стирання інформації.

Зчитування інформації можна здійснити без її руйнування, наприклад, оптичним методом або виміром опору тонкої напівпровідникової плівки, нанесеної на поверхні сегнетоелектрика.

Час перемикання осередку пропорційний товщині кристалу і при товщині в декілька десятих доль міліметра складає декілька мікросекунд.

У сегнетокераміці процес переполяризації в окремих зернах відбувається незалежно, і час проростання доменів визначається розмірами зерен, які можна зменшити до декількох мікрометрів.

В цьому випадку досягається більш висока швидкодія, ніж в монокристалах, хоча погіршується прямокутність петлі гістерезису.

*П'єзоелектричні і піроелектричні перетворювачі.* Найбільш широке застосування як п'єзоелектричний матеріал знаходить сегнетоелектрична кераміка. Полярну сегнетокераміку, призначену для використання в п'єзоелектричних перетворювачах, називають п'єзокерамікою.

Основним матеріалом для виготовлення п'єзокерамічних елементів є тверді розчини  $\text{PbZrO}_3\text{-PbTiO}_3$  (система ЦТС).

Ця кераміка широко використовується для створення потужних ультразвукових випромінювачів в широкому діапазоні частот для цілей гідроакустики, дефектоскопії, механічної обробки матеріалів.

Такі ультразвукові генератори застосовуються також в хімічній

промисловості для прискорення різних процесів і в напівпровідниковій технології для ефективного промивання і знежирення напівпровідникових пластин за допомогою ультразвукової ванни.

З п'єзокераміки роблять малогабаритні мікрофони, телефони, гучномовці, слухові апарати, детонатори, різні пристрої підпалу в газових системах.

П'єзокерамічні елементи можна використати як датчики тисків, деформацій, прискорень, вібрацій. Подвійне перетворення енергії покладене в основу роботи п'єзорезонансних фільтрів і п'єзотрансформаторів.

Піроелектричний ефект проявляється в поляризованій сегнетокераміці, хоча у піроелектричних зразках помітно гірше, ніж у монокристалів.

Для виготовлення фотоприймачів можна використати усі види п'єзокераміки, проте найбільш відповідним матеріалом для цих цілей є кераміка ЦТСЛ. Введення добавки окислу лантану дозволяє наблизити температуру Кюрі до кімнатної і отримати більш високі значення піроелектричних коефіцієнтів.

Таким чином, особливість сегнетоелектриків полягає в існуванні області однаково спрямованої спонтанної поляризації – сегнетоелектричних доменів. Під впливом зовнішніх дій сегнетоелектрики можуть переходити з багатодоменного стану в монодоменний.

Ця властивість сегнетоелектриків використовується для створення на їх основі запам'ятовуючих пристроїв ЕОМ.

Багато сегнетоелектриків мають аномально високі значення діелектричної проникності і п'єзоелектричних констант, сильну залежність фізичних властивостей від температури, чим досягають екстремальних значень і максимальної нелінійності в точки фазового переходу сегнетоелектрика в сегнетоелектричну фазу.

### **2.1.9 Покриття зі спеціальними функціональними властивостями**

*Текстуровані покриття.* Досягти віддзеркалення можна за допомогою текстурування поверхні, тобто створення на ній масиву з конусоподібних



розсіювачів або двовимірних канавок. Такий спосіб був уперше виявлений при вивченні структури ока деяких видів метеликів.

Зовнішня поверхня рогівки ока таких метеликів, що грає роль лінзи, покрита мережею конусоподібних виступів, що називаються сосками рогівок, зазвичай заввишки не більше 300 нм і приблизно з такою ж відстанню між ними.

Оскільки довжина хвилі видимого світла більше розміру виступів, їх оптичні властивості можуть описуватися за допомогою наближення ефективного середовища.

Згідно з цим наближенням світло поширюється через них так само, якби воно поширювалося через середовище з ефективною діелектричною проникністю, що безперервно змінюється.

Це у свою чергу призводить до зменшення коефіцієнта віддзеркалення, що дозволяє метеликам добре бачити у темряві, а також залишатися непоміченими для хижаків внаслідок зменшення відбивної здатності від очей.

Текстурована поверхня має антивідбиваючі властивості також і в короткохвильовому діапазоні, при довжинах хвиль набагато менших характерного розміру текстури. Це пов'язано з тим, що промені, що спочатку відбилися від текстурованої поверхні, мають шанс все ж проникнути в середу при подальших віддзеркаленнях.

При цьому текстурування поверхні створює умови, при яких промінь, що пройшов може відхилитися від нормалі, що веде до ефекту заплутування світла, що пройшло (англ. – light trapping), яке використовується, наприклад, в сонячних елементах.

У довгохвильовій межі (довжини хвилі більше розміру текстури) для розрахунку віддзеркалення можна використати наближення ефективного середовища.

У короткохвильовій межі (довжини хвилі менше розміру текстури) для розрахунку віддзеркалення можна використати метод трасування променів.

У разі, коли довжина хвилі порівнянна з розміром текстури,

віддзеркалення можна розрахувати тільки шляхом чисельного розв'язку рівнянь Максвелла.

*Антистатичні покриття.* Окулярні лінзи – це вироби оптичного призначення, що виготовляються на основі термореактивних матеріалів методом полімеризації у формі або вироблювані з термопластичних матеріалів методом литва під тиском.

Усі оптичні матеріали мають високі показники поверхневого і об'ємного опору, здатні накопичувати електричні заряди на своїй поверхні.

Статична електрика утворюється на поверхні лінз, коли їх поверхню очищують сухою серветкою.

Відомо, що деякі позитивно заряджені матеріали, до яких відноситься суха шкіра людини, нейлон, шовк та інші, при зіткненні з поверхнею лінз можуть взаємодіяти з речовинами з шарів просвітлюючого покриття, формуючи електричний заряд на поверхні лінз.

Після ретельного протирання серветкою або контакту із зарядженими матеріалами і предметами на поверхні лінз тривалий час зберігається електричний заряд, який притягує заряджені частки пилу з навколишнього повітря.

Наявність пилу призводить до погіршення оптичних властивостей лінз. До того ж у більшості промислових міст пил містить дрібнодисперсні частки кварцу (піску), твердість якого набагато перевищує твердість поверхні органічних лінз.

Осадження пилу на поверхні лінз, що електризується, і багатократні спроби її видалення призводять до утворення ще більшого електростатичного заряду, появи подряпин і зниження терміну експлуатації лінз.

Розв'язати проблему наелектризованості лінз та їх запиленості змогли компанії, які створили нові багатофункціональні покриття з антистатичними властивостями.

Сучасні технології нанесення таких покриттів дозволяють поєднати прекрасну абразивну стійкість із стійкістю до забруднень і запилювання, не

зменшуючи високі показники світлопроникності.

Надати покриттю лінз антистатичні властивості уперше вдалося компанії "SOLA" (США), яка запропонувала покриття "Teflon EasyCare". Тепер ця фірма входить до складу компанії "Carl Zeiss Vision" (Німеччина).

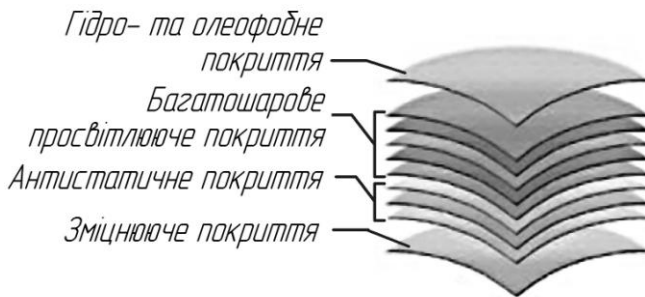


Рис. 2.16 – Структура

багатофункціонального покриття

У структуру багатослового покриття введені додаткові антистатичні шари з високою власною електропровідністю, які перешкоджають утворенню і накопиченню заряду статичної електрики і притягуванню частинок пилу з повітря (рис.2.16).

Порівняння антистатичних властивостей покриття "Teflon EasyCare" із звичайним просвітлюючим покриттям, що не має антистатичних властивостей, після багаторазового протирання сухою тканиною показано на рис.2.17.

У рамках експерименту на лінзи з покриттями і без них спеціально наносили забруднення різних видів, після чого проводили оцінку каламутності лінз в процесі очищення шляхом багаторазового протирання тканиною.

Експериментальні дані показали, що на першому етапі забрудненість лінз без покриттів або з покриттям без антистатичних властивостей навіть зростає із-за електризації, тоді як лінза з покриттям "Teflon EasyCare" легко і швидко піддається очищенню завдяки наявності антистатичних і гідроолеофобних властивостей поверхні.

Концерн "Essilor International" (Франція) розробив нове покриття "Crizal A2" яке має антистатичні

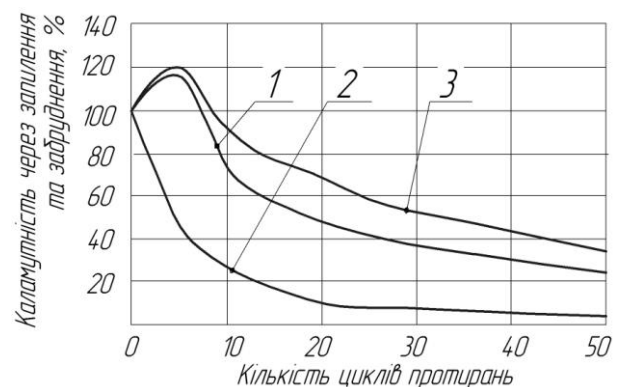


Рис.2.17 – Залежність каламутності

лінз від кількості циклів протирання: 1

– лінза із звичайним просвітлюючим

властивості, що перешкоджають електризації поверхні, а отже, осіданню пилу і забруднень на лінзі.

Для нанесення покриття створена сучасна технологія йонного напилювання, яка дозволяє збільшити адгезію між шарами багатофункціонального покриття і забезпечити кращу адгезію шарів до поверхні лінзи.

До складу нового покриття "Crizal A2" введені струмопровідні молекули, що перешкоджають утворенню заряду статичної електрики, пилу та бруду.

Багатофункціональні покриття з антистатичними властивостями представлені в асортименті наступних компаній: "Kodak CleAR" ("Signet Armorlite", США), "Solitaire Top Coat" ("Rodenstock", Німеччина), "Super HiVision" ("HOYA Vision Care", Японія) та інші.

*Гідрофобні покриття.* Назва цього виду покриттів означає «ті, що бояться води» – на відміну від гідрофільних матеріалів і покриттів.

Гідрофобні покриття є верхніми або завершальними шарами в складній багатошаровій структурі сучасних багатофункціональних покриттів, і допомагають зберігати чистоту і прозорість окулярних лінз при експлуатації.

Поверхні, на які необхідно наносити гідрофобні покриття, розрізняються хімічним складом і вільною поверхневою енергією, які обумовлені властивостями молекул речовини в зовнішньому шарі.

Мірою поверхневої енергії є контактний кут змочування водою  $\Theta$  величина якого визначається взаємодією рідини з твердою підкладкою при впливі газового доквілля – повітря (рис.2.18).



Рисунок 2.18 – Крайові кути змочування поверхонь

Якщо рідина розтікається по поверхні, а кут  $\Theta < 90^\circ$  - поверхня

гідрофільна. У тому випадку, якщо рідина зберігає форму кульки і не розтікається, а кут  $\Theta > 90^\circ$  - поверхня гідрофобна.

Кут змочування поверхні лінзи з просвітлюючим покриттям (без гідрофобного покриття) складає приблизно 20 градусів.

Органічні лінзи зі зміцнюючим покриттям мають кут змочування приблизно 40...60 градусів залежно від складу покриття.

Для формування гідрофобних покриттів можуть застосовуватися різні види полімерних матеріалів: вуглеводні, силікони, фторовмісні вуглеводні. Вуглеводневі з'єднання забезпечують кут змочування величиною приблизно  $90^\circ$ , силікони – більше  $100^\circ$ , а фторовмісні вуглеводні – більше  $110^\circ$ .

Нанесення завершальних гідрофобних покриттів виконують у вакуумній камері або спеціальній установці.

Гідрофобне покриття наносять поверх багат шарового просвітлюючого покриття; воно заповнює нерівності поверхні, згладжує їх, одночасно знижуючи коефіцієнт тертя, що полегшує очищення лінз.

Товщина гідрофобних шарів дуже мала – всього 20 нм, але ці надтонкі плівки роблять вплив на хімічні і фізико-хімічні властивості поверхні, істотно знижуючи її поверхневу енергію.

У результаті поверхня лінз стає водовідштовхувальною, а в деяких випадках і оліє- і жировідштовхувальною, оскільки збільшується і кут змочування поверхні оліями і жиром. Очищення лінз стає простішим, та і самі лінзи менше притягують і утримують бруд.

Ще однією перевагою гідрофобних покриттів є захист просвітлюючого покриття від проникнення вологи, що сприяє тривалішому збереженню його цілісності і адгезії до лінзи або зміцнюючого шару.

В сучасних нанотехнологіях широко використовується прийом, званий біоміметикою, суть якого полягає в тому, щоб "підглянути" і повторити успішне вирішення проблеми, яке використовує сама природа.

Так отримана тканина, що "самоочищується", секрет якої підказала квітка лотосу. Американські дослідники з університету Клемсона на основі детальних

досліджень структури листя лотоса створили покриття, що "самоочищується", яке відштовхує значно більше води і бруду, чим звичайні тканини.

За словами хіміка-текстильника Філа Брауна, покриття не очищає саме себе, воно просто відштовхує бруд краще, ніж будь-яка існуюча сьогодні тканина.

Принцип дії підглянуто у природи. Як було встановлено, листя лотоса мають властивість "самостійного очищення", їх поверхня відштовхує велику частину бруду і води.

Дивовижними властивостями листя лотоса відштовхувати краплі води захоплювалися поети і учені Сходу тисячі років назад.

У Китаї лотос символізує цнотливість, що не дивно – проростаючи у брудних мулких водоймах, лотос зберігає свою чистоту і чарівність.

Уся справа – в мікроскопічних горбках, якими покриті листя і квітка лотоса. А горбки, у свою чергу, покриті ще дрібнішими "нановолосками".

Крапля води, потрапляючи на таку горбисту поверхню, не може рівномірно розташуватися на ній, оскільки цьому заважають сили поверхневого натягнення.

Тому краплі скачуються з поверхні листа, не залишаючи сліду і змиваючи бруд, пил і бактерії.

Дослідники повторили цей механізм, наносячи розроблене покриття на волокна тканини.

Для цього тканину обробили спеціальним еднальним полімером (полігліцидилом метакрилатом), який потім покрили наночастинками срібла, зупинивши на них свій вибір через їх протимікробну дію.

Далі на поверхні наночастинок був вирощений ще один полімерний гідрофобний шар, який відштовхує краплі води, примушуючи їх котитися по тканині і збирати бруд, рис.2.19.

Покриття стійке і не руйнується при очищенні і механічній дії. Створена тканина, що використовує цей принцип, навіть якщо її намагатися сильно забруднити, відштовхуватимуть більшість мокрого бруду.

А той бруд, що залишився можна буде легко змити звичайною водою.

Використання різних наночастинок у складі нового покриття, нешкідливого для довкілля, дозволить тканині отримати ряд корисних властивостей: від поглинання неприємних запахів до знищення мікроорганізмів.

Його можна нанести практично на будь-яку тканину, включаючи шовк, поліефір і бавовну.

Тканини, що довго не забруднюються, знайдуть своє застосування, в першу чергу, при створенні лікарняної, спортивної, військово-рятувальної екіпіровки.

В швейцарському технологічному інституті в Цюріху створили біоматеріал, що поїдає бруд.

Прототип живої плівки показав, що здатний розкладати і поглинати речовини, що потрапили на поверхню.

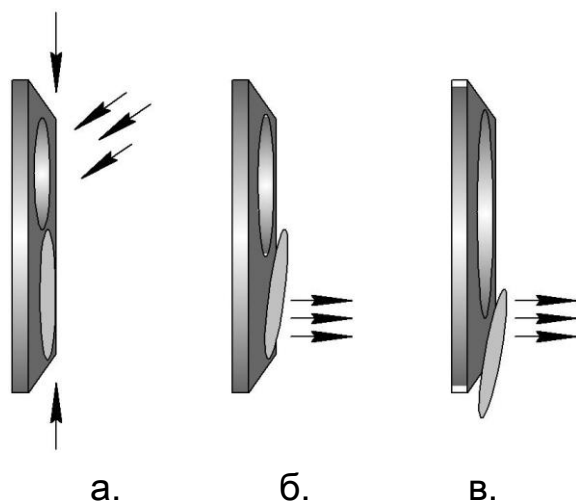


Рис. 2.19 – Схема дії ефекту «самоочищення»

для гідрофобного покриття: а – крапля води

сідає на плитку з покриттям "гідротект"; б –

краплі води з'єднуються і утворюють

Швейцарські учені розробили тонку полімерну плівку, що містить благородну плісняву.

Матеріал влаштований таким чином, що пліснява ця не може поширитися за межі плівки, але при цьому здатна усувати ряд органічних забрудників на поверхні, наприклад, залишки їжі на столі або плями від пролитого соку.

Як наповнювач для свого матеріалу дослідники використали грибок *Penicillium roqueforti*.

Він застосовується в харчовій промисловості, зокрема, при дозріванні сиру «Рокфор». Цей грибок експериментатори нанесли на тонку полімерну плівку, а згори прикрили іншим полімером, в якому виконали безліч нанорозмірних пір.

Останні занадто малі, щоб *P.roqueforti* міг би вибратися назовні, але досить великі для проходу всередину води, органіки і повітря.

Реакцію біоматеріалу учені перевірили за допомогою цукрового сиропу. За два тижні нова плівка з'їла його повністю, залишивши свою поверхню чистою. При цьому важливо, що як тільки цукор закінчився, ріст і розмноження грибка змінилися його сплячкою. А після додавання нової порції забрудника пліснява знову прокинулася.

Автори винаходу говорять, що в неактивному стані пліснява, замкнута між двох шарів полімерів, може знаходитися дуже і дуже довго.

Усе, що вимагається, щоб вона не померла, – трохи вологи в навколишньому повітрі.

Подібні багат шарові плівки, які містять усередині мікроорганізми, що знаходяться під повним контролем, можуть послужити основою для цілого класу біологічно активних матеріалів, прикладом, покриттів для медичних інструментів, упаковки харчових продуктів, оформлення інтер'єру будівель.

Хімічні нанотехнології оперують з добре відомими хімічними процесами, в яких беруть участь добре відомі органічні або неорганічні елементи і структури. Але беруть участь вони лише в "наноскопічних" кількостях.

Якщо порівняти середні розміри наноеlementу з розмірами звичайного футбольного м'яча, то їх співвідношення буде таким же, як у футбольного м'яча із земною кулею!

В результаті, акуратно вибудовувавши мініатюрні структури зі знайомих елементів таблиці періодичної системи, сьогодні можна отримати матеріали з дивовижними властивостями, які часом навіть суперечать здоровому глузду.



Деякі сучасні матеріали можуть проявляти активну здатність склеювання, являючись, проте, репелентами.

Інші демонструють найвищу твердість, але залишаються гнучкими. Покриття з таких щонайтонших матеріалів прозорі, стійкі до хімічної дії, стійкі до корозії, тому сфера застосування тут майже безмежна.

Один з секторів практичних досягнень нанотехнологій – це отримання міцних і стійких покриттів для кераміки.

Німецька компанія Nanogate Technologies GmbH з Саарбрюкена перемогла в тендері, оголошеному концерном Duravit AG, на розробку покриття для кераміки, що самоочищається, – WonderGliss.

На виставці CEVISAMA 2000 в Іспанії показаний ще один продукт – покриття, розроблене фірмою в результаті стратегічного партнерства з іспанським концерном Torrecid S.A. – одним зі світових лідерів у сфері керамічної промисловості.

Суть підходу Nanogate досить проста. Уявіть собі дощечку, з якої стирчить ліс гострих цвяхів, забитих зсередини. Чи масажну щітку. Уявіть собі клаптик паперу, який зображуватиме пляму бруду.

Сила прилипання бруду обумовлена площею поверхні їх взаємного контакту. Якби цвяхів не було і поверхня була б гладкою, то площа контакту виявилася б значною і бруд тримався б міцно.

Проте, із-за гострих кінчиків цвяхів площа контакту мінімальна, і бруд "парить на пуанті".

Теж саме відбувається і з краплею води. Вона не може "розтектися" по вістрях і тому згортається в кульку.

Тепер, якщо злегка нахилити дощечку, то кулька води покотиться по вістрях і зустрінеться з плямою бруду.

Перед плямою "встає проблема вибору": або продовжувати нестійке балансувати на вістрях, або "злитися" з гладкою рівною поверхнею водяної краплі, що котиться. Природно, вибір вирішується на користь другого варіанту.

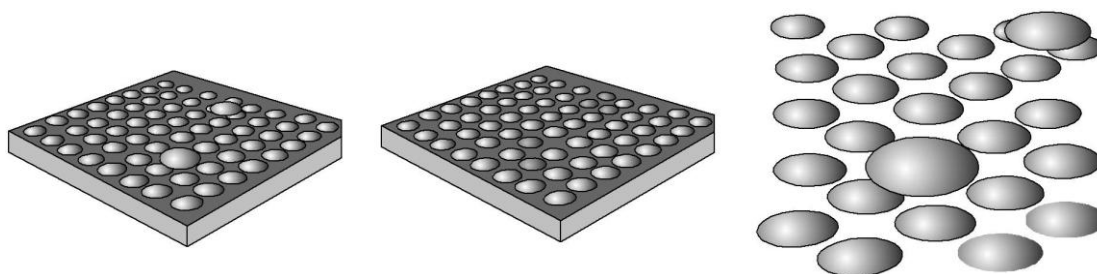
І краплі води, що контактують з плямами бруду, що зустрілися на шляху,

скачуються вниз, залишаючи за собою чисту суху поверхню.

Інший підхід застосували дослідники японського концерну ТОТО. Вони проводили експерименти з фотокаталізатором на основі двоокису титану.

Під впливом ультрафіолетових променів двоокис титану, модифікований розробниками на основі нанотехнологій, виділяє активний кисень з води або атмосферного кисню.

Цей процес подібний до фотосинтезу, в якому хлорофіл використовує сонячне світло, щоб перетворити воду і вуглекислий газ на кисень і глюкозу. Виділеного активного кисню цілком вистачає, щоб окислювати і розчленувати органічні матеріали або пахучий газ, вбивати бактерії, рис.2.20.



Бактерії на поверхні

"Гідротекст" (каталізатор)

Бактерії розкладаються

Рисунок 2.20 – Схема дії антисептичного покриття

В результаті досліджень створені покриття для керамічних матеріалів з принципово новими властивостями – стерилізації, деодорування приміщень, руйнування частинок бруду. Особливо актуально це для медичних установ або для приміщень, де готують їжу.

Подальші експерименти з фотокаталізатором дозволили відкрити ще одне незвичайне явище.

При дії світла кут контакту поверхні з водою починає поступово зменшуватися. І через деякий час поверхня починає проявляти властивості супергідрофільності.

Іншими словами, поверхня не відштовхує воду взагалі, вода не може існувати у формі краплі, вона повністю розтікається тонкою плівкою по усій поверхні, перетворюється на тонку прозору плівку.

Базові рішення знайдені японцями запатентовані в 1998 році (всього було зареєстровано більше 350 патентів) і дістали комерційну назву Hydrotect.

Ця технологія ліцензована германським концерном Deutsche Steinzeug, і в 2000 році на заводах AgrobBuchtal було почато серійне виробництво кераміки KerAion Hydrotect.

Будь-яка атмосферна волога – туман, ранішня роса, дощ – постійно утворює на поверхні KerAion Hydrotect тонку плівку води, яка, стікаючи з вертикальних або похилих площин фасаду, захоплює за собою бруд, не дає йому накопичуватися.

А активний кисень, що виділяється під впливом ультрафіолету, розщеплює органічні забрудники.

При цьому ліквідовуються і потенційні джерела біоруйнування будівель – пліснява, грибок, мох і лишайник.

Технологія нанесення покриття Hydrotect в шар кераміки дозволяє отримати зносостійку поверхню.

Слід відмітити один важливий момент. Поверхні, що самоочищаються, розглядаються передусім в загальному контексті боротьби за зниження витрат і робочого часу на обслуговування.

За даними ETCSC – японської комісії з вивчення поведінки покриттів – саме через поступове накопичення бруду витрати на чищення поверхні виробів від бруду, за перші вісім років щорічно зростають приблизно на 12,5%.

У подальші вісім років щорічний ріст витрат досягає 18% (з урахуванням появи витрат на ремонт).

У разі ж кераміки з поверхнею Hydrotect, що самоочищається, ці витрати так і залишаються на постійному рівні.

*Покриття з властивістю до протизапініння.* Запініння лінз – це проблема, з якою стикаються багато споживачів, і за результатами міжнародних досліджень в семи країнах світу із залученням 1493 учасників 75% з них хотіли б отримати оптимальний спосіб її вирішення.

Запініння призводить до різкого погіршення прозорості лінз при

переході від холоду до тепла, що може створювати для користувачів лінз незручні і потенційно небезпечні ситуації.

Сучасні багатофункціональні покриття менш схильні до запітніння, оскільки вода не розтікається по поверхні, а швидко скачується. Для зниження запітніння лінз застосовують різноманітні спреї і серветки, які забезпечують тимчасову стійкість лінз до запітніння.

У асортименті провідних виробників лінз з'явилися покриття, що властиві до протизапітніння. Компанія Essilor International розробила інноваційне гідрофільне покриття Optifog, яке у поєднанні із спеціальним складом Optifog Activator попереджає запітніння лінз.

Принцип дії досить простий: на кожену сторону лінзи з покриттям Optifog наноситься крапля Optifog Activator і акуратно розподіляється по усій поверхні за допомогою мікрофібрової серветки, після чого лінза стає стійкою до запітніння протягом як мінімум одного тижня при збереженні усіх переваг просвітлення.

Компанія SEIKO OPTICAL EUROPE має в асортименті своєї продукції покриття FogLessCoat, що уникає запітніння. В основі покриття є гідрофільний шар складного хімічного складу, який попереджає запітніння поверхні лінз.

В асортименті компанії Tokai Optecs NV представлені два різних види покриттів, що уникають запітнінню: тимчасове, таке, що наноситься на поверхні лінз за допомоги спеціального спрею No of fog, і постійне – Foggy Gard Coating (FGC), яке необхідно активувати раз в тиждень, використовуючи особливий реагент FGC.

Покриття FGC наноситься на просвітлюючий шар і має гідрофільну форму, яка сприяє дифузії тих, що утворюються на поверхні лінз дрібних краплин води, що не погіршують світлопроникність лінз.

Такі нанотехнології також використані для удосконалення покриттів «гідротект» та виробів з них.

В цьому випадку «гідротект» змінюють їх в мікронному і субмікронному діапазонах. Енергозощаджувана технологія фотокаталізу очищає поверхню

«гідротект» без додавання хімічних речовин і енергії, виключно під впливом нанокаталізатора, нанесення із застосуванням традиційного вакуумного устаткування, сонячного світла і води.

Гонконгські учені створили покриття на основі наночастинок, що запобігає забрудненню виробу, а також його знезараженню.

Це дезінфікуюче покриття створене на основі наночастинок срібла і окислу цинку, а також покриття, що створюють непроникний шар, який не пропускає ультрафіолет.

### **2.1.10 Поляризаційні покриття**

У ряді сучасних приладів використовується випромінювання як когерентних, так і некогерентних джерел з певним станом поляризації, що висуває додаткові вимоги до поляризації віддзеркаленого і заломленого потоків.

Якщо для лазерних джерел розбіжність випромінювання мала, то для ряду інших джерел розбіжність може досягати величини декількох десятків градусів. Для цих джерел не лише велика розбіжність, але й досить великий спектральний діапазон випромінювання.

Це істотно посилює вимоги до конструкції багатошарових систем, що віддзеркалюють або пропускають випромінювання з довільним, наперед заданим станом поляризації, розбіжності і спектральним діапазоном. Відтворюваність спектральних характеристик таких покриттів визначається точністю контролю і стабільністю режимів осадження.

Основна складність, яка виникає при виготовленні перелічених вище покриттів, полягає в нестабільності показників заломлення шарів, що входять до складу діелектричних і металодіелектричних систем, а також в недостатній точності контролю товщини шарів в процесі осадження.

Особливий тип покриттів складають покриття зі змінним по поверхні

елементу коефіцієнтом віддзеркалення або пропускання (топологічні покриття).

Однією з областей їх використання є лазерна техніка, в якій вони можуть застосовуватися як елементи резонаторів лазерів, що формують випромінювання з вузькою діаграмою спрямованості.

Конструкція таких систем (показники заломлення, оптична товщина шарів, розподіл товщини по поверхні оптичного елемента) визначається вимогами до форми хвильового фронту відбитого або прямого випромінювання і величиною максимального і мінімального коефіцієнтів віддзеркалення. Основна складність при виготовленні таких покриттів полягає у відтворенні розрахункового розподілу товщини шарів від поверхні елемента і їх контролю в процесі осадження, що вимагає проведення відповідних досліджень.

Особливий інтерес тут представляє дослідження оптичних параметрів плівок з великим градієнтом товщини, яка змінюється від нуля до чверті довжини хвилі, в часі.

## **2.2 Дефекти, що виникають в процесі формування плівки**

*Параметри якості плівок.* Залежно від області застосування плівок у приладобудуванні до їх параметрів якості пред'являються різні вимоги.

При використанні  $\text{SiO}_2$  як технологічної маски для її травлення зазвичай застосовуються розчини плавикової кислоти (HF) у воді з різними добавками.

Встановлено, що плівки, вирощені термічним окисленням, мають найменшу швидкість розчинення (як щільніші), а плівки, вирощені термовакуумним випаровуванням, - найбільшу (як менш щільні).

Якщо отримані піролізом плівки відпалювати при високих температурах, то можна досягти такої ж якості їх, як і при термічному окисненні.

Швидкість травлення плівок залежить від температури розчинення, мало залежить від швидкості перемішування розчинника і практично не залежить від того, чи піддавалися перед окисленням пластини механічній або хімічній поліровці і як проводилося вирощування діоксиду кремнію – в сухому або вологому кисні або в парах води.

Так, у технології виготовлення ІМС важливо, щоб швидкість розчинення мало залежала від концентрації розчинника. Для вирішення цього завдання були створені так звані буферні травники, до складу яких входить фтористий амоній  $\text{NH}_4\text{F}$ .

Наприклад, травник, що складається з  $10 \text{ см}^3$  48%-ного водного розчину  $\text{HF}$  і  $100 \text{ см}^3$  40%-ного водного розчину  $\text{NH}_4\text{F}$ , розчиняє термічно вирощений діоксид із швидкістю 20 нм/хв.

Наявність домішок підвищує швидкість травлення плівок  $\text{SiO}_2$ , особливо коли домішки потрапляють в  $\text{SiO}_2$  з газової фази.

В процесі обробки фотолітографії одночасно травляться ділянки діоксиду кремнію, що не містять і містять домішки. Неоднакова швидкість травлення цих ділянок може призводити до підтравлювання, що викликає значне розширення областей, з яких віддаляється оксид, за рахунок проникнення травника в бічному напрямі під шар резисту.

У технології ІМС часто хімічна обробка діоксиду проводиться на всій поверхні пластини без захисту окремих ділянок фоторезистом.

При цьому наявність в діоксиді домішок там, де їх не повинно бути, може привести до локального збільшення швидкості травлення, а отже, видаленню потрібної ділянки діоксиду, нехай навіть дуже невеликого розміру.

Це може стати надалі причиною виникнення браку.

В процесі створення шарів  $\text{SiO}_2$  на поверхні кремнієвих пластин в них можуть виникати різного роду дефекти, які надалі приводять до погіршення або нестабільності параметрів елементів ІМС.

*Основні види дефектів.* Дефекти можуть мати атомні або більші розміри.

Перші обумовлені недоліком або надлишком йонів кисню, наявністю в діоксиді атомом або йонів сторонніх домішок і утворенням ненасичених зв'язків на межі між кремнієвою підкладкою і шаром діоксиду.

Крупніші дефекти – це пори чи канали в оксидному шарі, мікротріщини або межі між кристалічними і аморфними ділянками шару.

Багато дефектів подібного роду виникають в оксидному шарі при

термічному окисленні підкладинок, що мають порушення на поверхні.

У місцях розташування цих порушень можуть утворитися дефекти типу токулярних проколів або ділянки з підвищеною швидкістю травлення. Такі дефекти і приводять згодом до погіршення параметрів ІМС. На підкладках достатньо високої якості можна виростити  $\text{SiO}_2$  без подібних дефектів.

Залежно від умов термічного окислення на поверхні кремнію може бути сформований не тільки аморфний, але й кристалічний діоксид кремнію (у модифікації крестобаліту).

Його поява пов'язана з вищою температурою окислення. Надалі при термообробках можуть з'являтися тріщини в кристалічних шарах  $\text{SiO}_2$  і на межах між кристалічними і аморфними ділянками. Одна з причин утворення дефектів в шарах  $\text{SiO}_2$  і на їх межі з кремнієм – механічне напруження.

Таке напруження з'являється в шарах, отриманих різними способами: термічним нарощуванням, піролізом  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$  і низькотемпературним окисленням силану. Напруження виникає із-за відмінності термічних коефіцієнтів, розширення підкладки і оксидного шару; змін, що відбуваються в шарах при подальших термообробках; деяких явищах, пов'язаних з характером зародження і зростання шару, але не пов'язаних з відмінністю коефіцієнтів розширення шару і підкладки (так звані «власні» напруження).

Напруження в шарі  $\text{SiO}_2$ , вирощеному на кремнієвій підкладці при високій температурі, є стискаючими, оскільки термічний коефіцієнт розширення кремнію в кілька разів вище, ніж у  $\text{SiO}_2$  і може досягати величин порядку  $10^8$  Па.

Очевидно, що значення напруження і її роль тим більше, чим більша товщина шару. Напруження в шарах призводить до появи в них тріщин і відшарування їх від підкладки.

Малі напруження можуть не викликати цих дефектів, але сприяти концентрації вакансій біля границі розділу з підкладкою, що приводить до зміни щільності енергетичних знаходжень на межі між оксидом і кремнієм. Вплив напруження в шарі  $\text{SiO}_2$  позначається при його обробці фотолітографією.



Неоднорідний розподіл напруження призводить до неоднорідного травлення шару, яке спостерігається як в місцях концентрації напруження, так і в місцях скупчення забруднення.

Забруднення можуть з'являтися на підкладинці перед окисленням або потрапляти на поверхню  $\text{SiO}_2$  в подальших технологічних операціях.

В результаті після часткового травлення в шарі  $\text{SiO}_2$  можуть утворитися токулярні отвори – проколи. Ці проколи – одні з серйозних джерел браку в приладобудування, що призводять до передчасного виходу приладів та систем.

З погляду дефектності найкращими є шари, вирощені термічним окисленням на вільних від дефектів підкладинках, найгіршими – отримані окисленням в розчинах електролітів без подальшої термічної обробки. Значення щільності плівок  $\text{SiO}_2$ , вирощених різними способами, практично мало відрізняються і складають  $2,2 \text{ г/см}^3$ .

Питомий електричний опір дуже сильно залежить від технології отримання плівок, особливо від концентрації домішок і дефектів в них. Кращі плівки мають питомий опір  $10^{15} \dots 10^{16} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ , гірші, -  $10^{12} \text{ Ом}\cdot\text{см}$ .

Діелектрична проникність складає від 3 до 3,8 залежно від методу вирощування плівок. Електрична міцність змінюється від  $10^6$  до  $10^7 \text{ В/см}$ , але може різко зменшуватися при появі в плівках дефектів.

Для плівок, що використовуються як підзатворні діелектрики в інтегральних мікросхемах, усі параметри повинні бути найкращими. При формуванні оксидних плівок важливо також брати до уваги зміну об'ємів, які зайняті оксидом і початковим кремнієм.

Коли на початкових стадіях росту плівки острівці ще досить малі, вони є монокристалічними [34-36].

Проте як тільки острівці стають досить великими, так що вони стикаються, в плівку вводяться межі зерен або дефекти кристалічної решітки, які існують до тих пір, поки не станеться коалесценція острівців в єдиний кристаліт. Це останнє явище дійсно часто спостерігається, навіть якщо два початкових зародки мають абсолютно різну орієнтацію.

Тому в полікристалічних плівках, принаймні, на ранніх стадіях утворення плівки, безперервно відбувається процес рекристалізації, і в результаті число зерен на одиницю площі стає багато менше, ніж число первинних зародків. Коли ці зерна зростаються, в плівці виникає велике число дефектів, навіть якщо плівка монокристалічна і вирощена епітаксіально.

Дослідження дефектів, введених в процесі росту в металеву плівку, осаджену з парової фази, стало можливим у зв'язку з використанням для вивчення структури тонких плівок електронного мікроскопа.

Роботи Хірша, Пешлі та інших вчених [37-40] присвячені вивченню дефектів в плівках, які отримані, як внаслідок потоншення масивних кристалів, так і осадженням з парової фази.

Зазвичай досліджуються монокристалічні плівки, оскільки в них дефекти виявляються яскравіше, ніж в полікристалах. Проте види дефектів, що спостерігаються в цих плівках, і способи їх утворення, мабуть, типові і для будь-якої нанесеної плівки, монокристалічної чи полікристалічної.

Дефекти упаковки і межі двійникування у чітко виражених полікристалічних плівках спостерігаються значно рідше, ніж в монокристалічних, а площа, що занята межами зерен, буде набагато більша в полікристалічних нішах, в порівнянні з монокристалами.

Проте, такі дефекти можуть зустрітися усередині одного зерна в полікристалічній плівці.

*Дислокації і дефекти віднімання.* Дислокації є дефектами, які найчастіше зустрічаються, в напилених плівках, при цьому їх щільність зазвичай складає від  $10^{10}$  до  $10^{11}$   $\text{см}^{-2}$ .

Найбільша інформація про дислокації в напилених плівках отримана при електронно-мікроскопічному дослідженні металевих плівок з кубічними гранецентрованими ґратками.

У плівках існує п'ять механізмів утворення дислокацій під час росту:

1. Коли зростаються два острівці з кристалічними ґратками, злегка поверненими один відносно одного, утворюється субмежа, що складається з

дислокацій.

2. Оскільки підкладинка і плівка зазвичай мають різні параметри ґрат, це призводить до зміщень атомів плівки і підкладинки один відносно одного. Невідповідність зміщення може привести до утворення дислокацій при зрощенні острівців.

3. Напруження, що має місце у безперервних плівках, може утворити дислокації на краях дірок або порожнин, зазвичай існуючих на більш ранніх стадіях росту плівки.

4. Дислокації, що закінчуються на поверхні підкладинки, можуть тривати в плівці.

5. Якщо відбувається коалесценція острівців, що містять дефекти упаковки, і ці дефекти виходять на поверхню острівців, то в суцільній плівці зв'язок між цими дефектами повинен здійснюватися за допомогою часткових дислокацій.

Мережа дислокацій може виникнути на межі розділу плівка- підкладинка для того, щоб зменшити механічне напруження. Така мережа, наприклад, досліджувалася Амелінксом.

На рис.2.21 показано схему утворення дислокації в результаті невідповідності зміщень в трьох сусідніх острівцях.

Якщо за появою дислокацій під час росту плівки спостерігати в електронному мікроскопі, то можна виявити, що до тих пір, поки плівка тонка, усі дислокації складаються з коротких ниток, спрямованих упоперек шару металу.

При великій товщині плівок з'являються довші лінії дислокацій, розташовані паралельно площини плівки. Щільність коротких дислокацій, виміряна в золотих і срібних

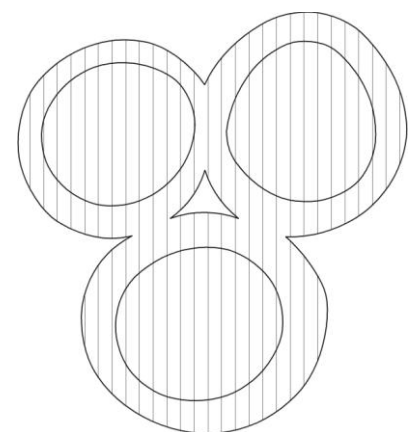


Рис. 2.21 – Схема утворення дислокацій в результаті невідповідності зміщень ґраток

плівках, склала величину майже  $10^{10} \text{ см}^{-2}$ .

Якщо вимірювати щільність дислокацій в процесі росту, виявиться, що більшість дислокацій вводяться в плівку на тих стадіях росту, коли в плівці утворюється мережа каналів і дірки.

На рис. 2.22 показана залежність щільності дислокацій від товщини плівки золота нанесеної при  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$  на сірчаний молибден. Більшість дислокацій на цій стадії росту з'являються через невідповідність ґрат плівки і підкладинки.

Одна з характерних рис цього механізму полягає в тому, що дислокації утворюються в дірках зростаючої плівки.

Як правило, навіть після заповнення каналів в зростаючій плівці, в ній залишаються дуже маленькі дірки (діаметром 100-200 Å). Майже усі ці дірки містять зародки дислокацій.

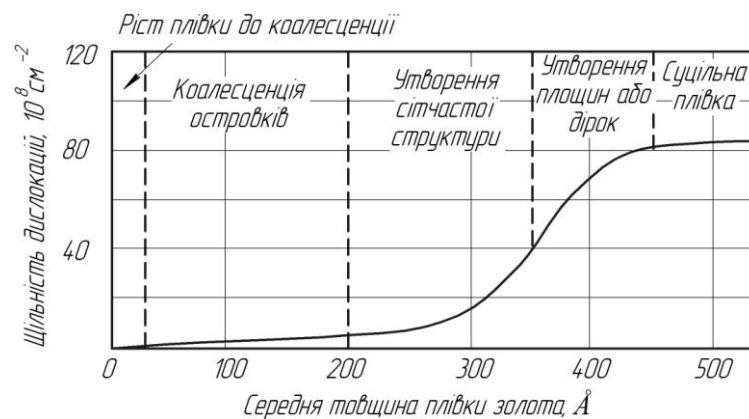


Рис. 2.22 – Якісна залежність щільності дислокацій від товщини плівок золота, осаджених на  $\text{MoS}_2$  при  $300 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Часто буває, що в одній дірці міститься декілька зародкових дислокацій. У роботі [37] показано, що в дірці може закінчуватися до шести атомних площин, рис.2.23.

З точки зору невідповідності ґрат неможливе утворення більше однієї дислокації в кожній дірці, тому для пояснення останнього явища треба застосовувати додатковий механізм.

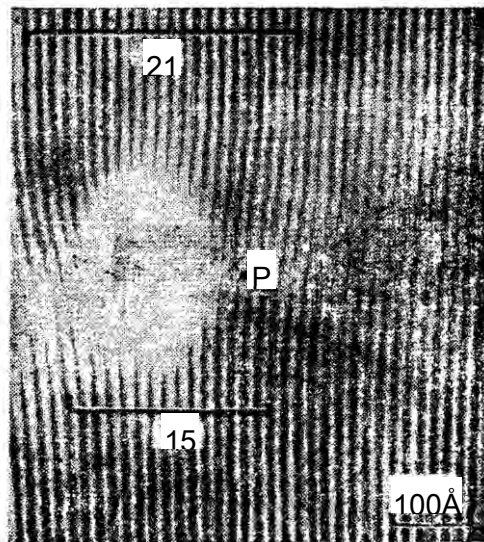


Рис. 2.23 – Зародки дислокацій усередині діри в плівці золота, вирощеній на  $\text{MoS}_2$  при  $300^\circ\text{C}$ . Точкою Р відмічена реальна дислокація

Пешлі припустив, що поява великого числа дислокацій, спостережуваних в дірках, обумовлено напруженням в зростаючій плівці і виникаючій в результаті цього пружній деформації.

Кожній дислокації, яка входить в плівку, в дірі відповідає зародок протилежного знаку (рис.2.24), так що, коли з часом діра заповниться, з цих зародках виникає реальна дислокація.

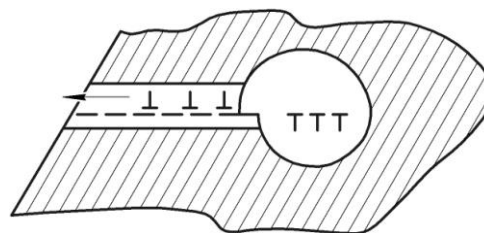


Рис. 2.24 – Деформація, що

Оскільки на краю однієї дірки може виникнути декілька дислокацій одного знаку, то і дірка може містити декілька зародків дислокації, як це показано на рис.2.23.

Тому вважають, що найбільш вірогідним поясненням наявності в дірі багатьох дислокацій є деформація.

Так звані дефекти віднімання, які часто спостерігаються в напилених плівках, включають петлі дислокацій, дефекти тетраедрів упаковки і малі трикутні дефекти.

Усі вони, загалом, пов'язані з руйнуванням вакансій: петлі дислокацій можуть мати розмір  $100\text{-}300 \text{ \AA}$ . Філіпсом була виміряна щільність дисло-

каційних петель в епітаксiальнiй плiвцi сiббла завтовшки 650 Å, вирощеною на кам'яній солi; вона склала  $2 \cdot 10^{14} \text{ см}^{-2}$ .

Якщо кожна петля дiйсно є диском зруйнованих вакансiй, то можна припустити, що концентрацiя вакансiй в плiвцi до їх руйнування склала принаймнi  $1,5 \cdot 10^{-5} \text{ см}^{-2}$ .

Це значно бiльше концентрацiї, яку можна чекати в масивних зразках сiббла, якщо його гартувати вiд  $T = 300 \text{ }^\circ\text{C}$ , - температури пiдкладинки.

У напиленiй плiвцi в процесi її виготовлення можна ввести велике число вакансiй, по-перше, тому що ефективна температура, при якiй атоми, що бомбардують пiдкладинку, якi вбудовуються у грати, мабуть, значно вище за номiнальну температуру пiдкладинки, i по-друге, тому що металевi плiвки часто утворюються шляхом швидкої конденсацiї, при якiй осаджений шар атомiв покривається наступними шарами перш, нiж вiн досягне термодинамiчної рiвноваги з пiдкладинкою.

Таким чином, в плiвцi велика кiлькiсть вакансiй може виявитися захопленою.

На електронних мiкрофотографiях напилених плiвок часто видно характернi особливостi у виглядi точок. Вони є незруйнованими петлями дислокацiй, агрегатами вакансiй, або скупченнями домiшкових атомiв, захоплених в плiвку пiд час осадження.

Електронно-мiкроскопiчна фотографiя плiвки золота, осадженої з парової фази, з особливостями у виглядi точок або петель показана на рис.2.25.

Такi особливостi можуть утворитися в плiвцi за час спостереження в електронному мiкроскопi внаслiдок опромiнення електронами з електронної гармати.

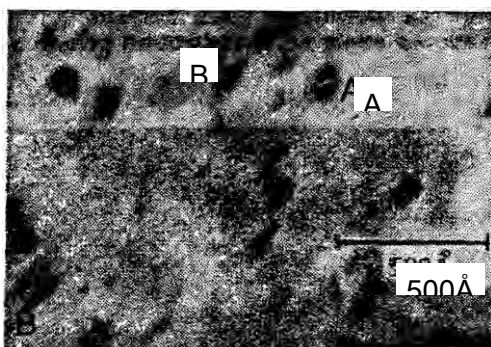


Рис. 2.25 – Електронна

мiкрофотографiя напиленої плiвки

золота з характерними

Тому не можна визнавати доведеним висновок про те, що дефекти вiднiмання утворюються шляхом об'єднання вакансiй або мiжвузольних атомiв.

Ця ситуація, ймовірно, не є несподіваною, оскільки рухливість точкових дефектів при температурі утворення багатьох плівок достатньо висока для того, щоб дозволити вакансіям і міжвузольним атомам покинути поверхню плівки.

Проте можна чекати, що плівки, утворені за таких умов, коли рухливість токулярних дефектів мала, будуть недосконалими, внаслідок об'єднання в них точкових дефектів.

*Межі зерен.* У загальному випадку, в тонких плівках межі зерен займають більшу площу, ніж в масивних зразках, оскільки середній розмір зерна в плівках, взагалі кажучи, менший.

У граничному випадку дуже низької поверхневої рухливості розмір зерна в плівці може бути порівняний з розміром критичного зародка. У звичайних випадках, проте, острівці, коли вони починають зростатися, мають набагато більший розмір.

Як показано схематично на рис.2.26, розмір зерна залежить від умов осадження і температури відпалу.

Мабуть, основна особливість залежностей, (рис.2.26), полягає в тому, що зерна перестають рости при деяких значеннях параметрів осадження.

Якщо таким параметром є товщина плівки, це повинно означати, що після того, як досягнута певна товщина, нові зерна зароджуватимуться поверх старих.

Утворення нового зерна може виявитися необхідним у тому випадку, якщо наявність шару забруднень не дозволяє верхнім шарам плівки рости когерентно з нижніми шарами, або якщо верхня межа нижнього зерна є щільно упакованою кристалічною площиною зі структурою, близькою до ідеальної.

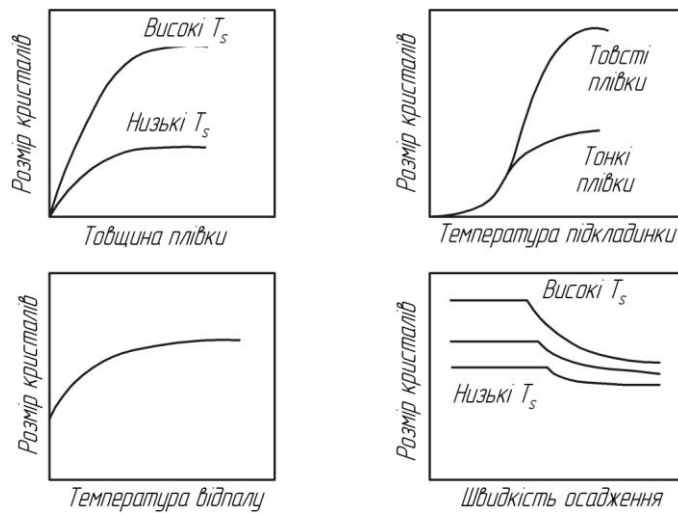


Рис. 2.26 – Залежність розміру кристалів від товщини плівки, температури підкладки, температури відпалу і швидкості осадження

Природно чекати, що розмір зерна збільшиться при збільшенні температури підкладки або температури відпалу, оскільки при цьому збільшиться поверхнева рухливість; в результаті відбувається зменшення повної енергії плівки за рахунок росту великих зерен і зменшення площі меж між ними.

З іншого боку, низькі температури призводять до утворення дрібних кристалів. Утворення, структура і відпал плівок з дуже дрібними зернами описані в роботах Буккеля і Хілша із співробітниками, а також Зурманна і Шнакенберга [37-40]

Важливо відмітити, що металеві плівки, вирощені навіть при найнижчих температурах підкладки, використовуваних нині, а саме, при температурі рідкого гелію, є кристалічними, тобто складаються з окремих кристалів малих, але кінцевих розмірів.

Аморфна структура, аналогічна структурі рідини, виходить тільки у тому випадку, коли одночасно з основною речовиною осідає велика кількість домішок, що перешкоджають росту зерен.

Залежність розміру зерен від швидкості осадження не так очевидна, але це можна пояснити наступним: при великих швидкостях осадження, відразу після того, як атоми речовини, що конденсуються, потрапляють на поверхню



підкладинки, вони виявляються похороненими під наступними шарами і тому не встигають дифундувати по поверхні, не дивлячись на те, що їх поверхнева рухливість може бути і велика.

Для того, щоб це здійснити, необхідно перевищити визначену мінімальну швидкість.

При швидкостях нижче граничної, розмір зерна залежить тільки від температури; при швидкостях вище граничної, розмір зерна зменшується при збільшенні швидкості осадження.

### 2.3 Застосування покриттів у нанотехнологіях

Розвинена нанотехнологічна наука і промисловість – незамінний атрибут розвинутої держави, що свідчить про те, що країна вже переступила бар'єр, який розділяє індустріальне і постіндустріальне суспільство.

Нанотехнології є однією з галузей науки, що найбільш інтенсивно розвиваються практично у всіх сферах нашого життя

Слід зазначити, що нанотехнології – це галузь міждисциплінарних наук. Так, сфери їх застосування пов'язані із такими науками як фізика, хімія, біологія та охоплюють такі різноманітні прикладні галузі як: приладобудування, електроніку, медицину, автомобілебудування, будівництво тощо.

Нанопокриття – новий етап у розвитку функціональних покриттів.

Використання нанопокриттів дозволяє значно знизити коефіцієнт тертя при збереженні зносостійкості, підвищити в'язкість покриттів при збереженні антикорозійних властивостей і збільшення температури експлуатації на 50 °С. Все це особливо актуально в області приладобудування.

Так, наприклад, нанопокриття на основі діоксиду кремнію  $\text{SiO}_2$  мають приголомшливі характеристики і придатні до використання в багатьох сферах життєдіяльності людини.

Молекули  $\text{SiO}_2$  хімічно інертні і мають високу стійкість до кислот, лугів і розчинників. Шар нанопокриття на основі  $\text{SiO}_2$  є гнучким, «дихаючим», дуже міцним, жаростійким, і, водночас, антимікробним.

Нанопокриття безпечні для продуктів харчування, а це значить, що вони є ідеальними для підприємств харчової промисловості, м'ясомолочних виробництв, для покриття будь-яких ємностей зберігання та/або виготовлення харчових компонентів, для кухонного приладдя тощо.

Покриття SiO<sub>2</sub> пройшли тестування і в медичному секторі. Тестування переконливо довело, що покриття можуть бути використані для створення антибактеріального шару на медичному одязі, стетоскопах, хірургічних інструментах, стінах, вікнах або підлогах лікарень, медичних меблях та обладнанні.

Нанопокриття на основі SiO<sub>2</sub> ідеально підходять для захисту автомобілів і мотоциклів. Наприклад, литі диски, захищені нанопокриттям NCC WG легко чистити, оскільки гальмівний пил від супортів і колодок не пригорає до поверхні.

Лакофарбове покриття автомобіля може бути надійно захищене від впливу агресивних зовнішніх факторів, пташиного посліду, смоли з дерев або бітуму нанопокриттям NCC 9H.

Твердість покриття 9H захищає лакофарбове покриття від дрібних подряпин, пошкоджень тощо. Нанопокриття NCC METAL HYBRID COAT надає стійкий блиск кузова автомобіля.

Нанопокриття для кузова автомобілів дозволяють істотно економити гроші – протягом трьох років непотрібно поліруватися або користуватися воском на автомийках, та й самі мийки будуть рідше – адже поверхня, оброблена нанопокриттям NCC 9H гідрофобна (відштовхує бруд та воду).

Нанопокриття NCC TEX V2 надійно захищає автомобільні сидіння з тканини від плям кави, соків або інших продуктів, а нанопокриття NCC GLASS NANO GUARD чудово захищає скло автомобіля від забруднень під час руху, а висока гідрофобність нанопокриття дозволяє продовжувати рух навіть в саму сильну зливу, коли щітки автомобіля вже не справляються з водяним потоком, а в зимовий період – кірка льоду не прилипає до скла.

Нанопокриття успішно пройшли випробування на авіаційній техніці,

зокрема, на літаках і вертольотах. Внутрішні текстильні поверхні літаків можуть бути захищені нанопокриттям від всіляких плям і зносу (стирання). Камбуз й інші внутрішні поверхні лайнерів можуть бути покриті для поліпшення зовнішнього вигляду і отримання ефекту «самоочищення» (поверхні з нанопокриттям тривалий час виглядають, як нові).

Антибактеріальні нанопокриття дозволяють клієнтам подорожувати в чистому літаку і в безпечному мікрокліматі, не залежно від країни перебування літака.

Нанопокриття для зовнішніх елементів літаків і вертольотів дають такий же ефект, як і використання нанопокриттів для автомобілів – захист, комфорт та безпеку.

Нанопокриття на основі  $\text{SiO}_2$  показали свою ефективність на морських судах різного класу і призначення. Діапазон застосування нанопокриттів для морської техніки просто величезний.

Наприклад, на круїзних лайнерах, нанопокриття надійно захищають дорогі килимові покриття в каютах класу «люкс», нанопокриття захищають тверді поверхні в ресторанах і казино, а також ванні кімнати і басейни. Нанопокриття для текстилю та шкіри надійно захищають білизну, постільні принадлежності, м'які меблі і одяг персоналу від плям тим самим істотно економлять кошти судновласникам.

Нанопокриття для скла ефективно справляються з наслідками потрапляння солоної води. Антибактеріальні властивості нанопокриттів запобігають появі цвілі, грибків на поверхнях судів.

Існують нанопокриття для міської архітектури: для залізничних станцій, готелів, шкіл, торгових центрів, супермаркетів, ескалаторів та інші. Такі покриття активно впроваджуються не тільки для цих об'єктів, а й для всіх поверхонь всередині цих об'єктів: нанопокриття з ефектом «анти-графіті», повний спектр захисних покриттів для каменю і кераміки, для скляних фасадів.

Для створення нанопокриттів використовуються наноструктуровані матеріали, суспензії, золь-гелі. В покриття впроваджуються спеціальні добавки,

які модифікують їх структуру і забезпечують отримання необхідних властивостей.

Нанесення покриттів, структура яких цілком або частково формується з наночастинок, можна досягти оптимального рівня адгезійних і когезійних характеристик, а також забезпечити більш високу щільність покриттів.

*Наноелектроніка.* Вже на початку XXI століття з'явилися серйозні перешкоди на шляху розвитку електроніки [29, 30]. Передусім це стосується ступеню інтеграції та швидкодії інтегральних схем.

Технологія наближається до фундаментальних меж, що визначаються самою природою. Провідні виробники схем ще у 2004 році упевнено освоїли технологію шостого покоління за якою розмір транзистора складає 90 нм, а довжина затвору – 50 нм. Здавалося б, ще трохи, і буде технологія в 10 нм, але набувають чинності квантові закони і ефекти.

Наприклад, пропуск між провідними доріжками шириною менше 50 нм наскрізь "прострілюватиметься" в поперечному напрямі електронами за рахунок тунельного ефекту.

Інші проблеми – відведення тепла, що виділяється елементами схем, надщільно розташованими в мікрооб'ємі кристала, а також рівень власних шумів, що узгоджується з корисним сигналом або перевищує його.

У офіційному повідомленні Міжнародної асоціації виробників напівпровідників говориться про початок переходу до посткремнієвої ери в схемотехніці. У найближчі 10-15 років може початися масовий перехід від кремнію на вуглецеві нанотрубки.

Наприклад, відомий виробник жорстких магнітних дисків, компанія Seagate, запатентувала технологію підвищення щільності запису за допомогою нанотрубок як змащувального матеріалу.

Річ у тому, що щільність запису можна підвищити шляхом скорочення проміжку між голівками читання-запису і самою магнітною поверхнею-носієм. Компанія пропонує ввести голівки практично в повний контакт з магнітною поверхнею, наприклад, диском, розділивши їх щонайтоншим шаром

мастильного матеріалу на основі нанотрубок.

Спеціальний лазер підігріває частину пластини, де працює зчитуюча голівка, що дозволяє підвищити точність орієнтації магнітних часток. Передбачається, що таким чином можна буде створювати досить компактні і недорогі накопичувачі інформації ємністю декілька тисяч терабайт.

Інший напрям робіт в області створення електронної нанорозмірної компонентної бази – незвичайних феромагнетиків, які містять атоми вуглецю, азоту і водню, а також атоми міді і класичні "магнітні елементи" – залізо, кобальт і нікель. Ці феромагнетики не вимагають ізоляції, дуже легкі і, що саме головне, прозорі, тобто можуть бути використані для голографічного запису інформації на усій глибині кристалу, тоді як звичайні компакт-диски накопичують інформацію тільки на поверхні.

Застосування подібних феромагнетиків може значно підвищити об'єм інформації, що зберігається, в одиниці об'єму носія.

*Нанотехнології в медицині.* Слід зазначити, що напрям медичних нанотехнологічних досліджень розвивається стрімкими темпами.

Одним із визначальних напрямів інтенсивного розвитку медицини є використання нових наноматеріалів, покриттів та перспективних технологій їх формування.

Проведені аналітичні дослідження нанопокриттів показали перспективність їх застосування на медичних інструментах та виробках, в тому числі біоінженерних:

- покриття з нанотовщиною;
- покриття зі субмікро- чи нанокристалічною структурою;
- композиційні металеві покриття з наночастинками алмазів або інших наповнювачів.

Встановлено, що застосування композиційних покриттів дозволяє в 3...4 рази підвищити зносостійкість стоматологічних та інших лезових інструментів, виготовлених із швидкорізальної сталі.

До покриттів з нанотовщиною, перспективних для медицини, належать

алмазоподібні вуглецеві товщиною 30...300 нм.

Їх можна використовувати як просвітлюючі та зносостійкі на офтальмологічних лінзах із поліметилметакрилату.

До цієї ж групи відносяться захисні інтерференційно зафарбовані анодні оксидні покриття ( $h = 50...80$  нм) на біоінженерних виробках із титану та його сплавів, танталу, ніобію чи цирконію.

Вони суттєво зменшують корозійно-електрохімічну активність та покращують біосумісність імплантатів.

До найбільш перспективних наноструктурних (субмікрокристалічних) належать біоактивні покриття на основі кальцій-фосфатних матеріалів.

Головною проблемою біоактивних покриттів є недостатня адгезійна міцність між ними та матеріалом основи і висока швидкість біорезорбції, що призводить до передчасної втрати ендопротезом функціональних властивостей.

Одним із перспективних рішень даної проблеми може бути реалізація комбінованого способу підготовки біоактивної поверхні – створення розвиненого рельєфу шляхом механічної обробки чи хімічного (електрохімічного) травлення та нанесення відносно тонкого шару покриття з біоактивними компонентами.

Особливе значення має впровадження результатів нанотехнологій для підвищення ефективності лікування серцево-судинних захворювань. Окреме місце займає інтервенційна кардіологія, коли наноматеріали використовують для балонної ангіопластики і стентування артерій, а також розробляють нанопокриття для стентів.

Однією з проблем технічного оснащення кардіології є удосконалення методів поліпшення виробництва якісних стентів з наноматеріалів. У зв'язку з тим, що стенти, вкриті полімерним покриттям, можуть активувати запальні реакції, досліджують можливість створення і використання нанопокриття стентів, виготовлених на основі вуглецю, які містять наночастинки 80 нм.

Завдяки стентам з нанопокриттям попереджаються запальні реакції на відміну від звичайних стентів, які мають покриття з полімерів або інших

матеріалів, нанесених на стент. Матеріал, який виготовлений на основі наночастинок вуглецю, є менш тромбогенним з точки зору адгезії тромбоцитів.

Вченими в усьому світі зроблено ряд революційних відкриттів в області боротьби зі ще нещодавно невиліковними хворобами.

Так, наприклад, директор Лабораторії нанофотоніки, професори Університету Райса в Х'юстоні, Наоми Халас і Пітер Нордлендер створили новий клас нанопокриття з унікальними оптичними властивостями – наногільзи. Маючи діаметр у 20 разів менший, ніж у червоних кров'яних тілець (еритроцитів), вони можуть вільно переміщатися по кровоносній системі.

До поверхні гільз особливим чином прикріплюються спеціальні білки – антитіла, що вражають ракові клітини. Через декілька годин після їх введення організм опромінюють інфрачервоним світлом, яке наногільзи перетворюють в теплову енергію. Ця енергія і руйнує ракові клітини, причому сусідні здорові клітини при цьому практично не ушкоджуються.

Така унікальна нанотехнологія вже успішно протестована на піддослідних мишах з раковими пухлинами. Вже через 10 днів після опромінення усі хворі тварини повністю позбавилися від недуги.

Причому, як відзначається, подальші аналізи не виявили у них ніяких осередків нових злоякісних утворень.

*Військові нанотехнології.* Мабуть, найпершим фактом застосування нанотехнології у військових цілях слід вважати відкриття зроблене ученими Дрезденського технічного університету при дослідженні зразка дамаської сталі (яка відома своєю надвисокою міцністю) [31], з якої в XVI столітті була виготовлена шабля, що зберігається в Історичному музеї м. Берну.

Після травлення поверхні зразка металу в соляній кислоті дослідники виявили ниткоподібні об'єкти нанометрових поперечних розмірів.

При детальному вивченні поверхні з використанням скануючого тунельного мікроскопа виявилось, що це багат шарові вуглецеві нанотрубки, до того ж заповнені усередині цементитом – карбідом заліза  $Fe_3C$ , що має дуже високу твердість.

Оскільки нанотрубки мають рекордну міцність на розтягування (модуль пружності приблизно дорівнює  $10^{12}$  Па), не доводиться дивуватися з того, що вуглецеві нанотрубки, що входять до складу дамаської сталі, забезпечують матеріалу шаблі таку високу міцність.

Ще один з перспективних напрямів військових досліджень в області нанотехнологій – створення різного роду захисних засобів.

Так, ізраїльська компанія ArNano Materials нещодавно випробувала один з найбільш стійких до удару матеріалів, відомих людству. Зразок покриття ArNano, розробленого на основі дисульфиду вольфраму, піддавався ударам, які робилися сталевим снарядом, випущеним зі швидкістю до 1,5 км/с.

Досліджуваний матеріал витримав удар з навантаженням до  $250 \text{ т/см}^2$ , а також статичне навантаження  $350 \text{ т/см}^2$ , що приблизно відповідає навантаженню, що розвивається чотирма локомотивами на область розміром з людський ніготь. Такий матеріал може стати в нагоді при виготовленні шоломів і бронежилетів, а також обшивки військового транспорту.

В той же час з'являються перші дослідні зразки "рідкої" броні, яка в перспективі може застосовуватися для бронежилетів й інших засобів індивідуального захисту. Її створення полягає в обробці звичайної балістичної тканини композицією гелю на основі фтору з наночастинками оксиду корунду. Оброблена тканина зовні не відрізняється від аналога, але при ударній дії на неї кулі або осколка гелю, що знаходиться усередині, миттєво твердне, перешкоджаючи руйнуванню тканини і знижуючи вражаючу дію. Результати досліджень ефективності захисних властивостей зразка тканини з "рідкої" броні і стандартного зразка, виготовленого з 18 шарів балістичної тканини шляхом метання в них кульок масою 1,04 г і діаметром 6,3 мм (аналог кулі) із швидкістю 526 м/с довів, що "рідка" броня забезпечує захисні властивості, витримуючи навантаження від куль, що летять зі швидкістю до 560 м/с.

Іншим винаходом, який може бути в перспективі використаний для військових цілей, є розробка так званого плаща-невидимки. Основне завдання, що стоїть перед розробниками цього маскуючого пристрою, полягає в тому,



щоб зробити об'єкт невидимим за рахунок виконання двох необхідних вимог: світло не повинне відбиватися від об'єкту, а має повністю огинати об'єкт.

При цьому необхідно, щоб спостерігач бачив тільки задній фон, а не сам предмет, замаскований пристроєм-невидимкою.

Учені та інженери з центру нанотехнології Бірка при університеті Перд'ю (м.Індіанаполіс, США), ґрунтуючись на теоретичні розрахунки британських фізиків, створили віртуальну модель, що складається з безлічі наноголок, що висувають назовні з центральної спиці, яка нагадує круглу масажну щітку.

За рахунок відхилення кінчиками голок видимого світла об'єкти позаду щітки стають видимими, але сам предмет, оточений циліндричним масивом наноголок – невидимий.

Розрахунки показують, що пристрій зробить об'єкт невидимим тільки при одній строго певній довжині хвилі в 632,8 нм, що відповідає червоному світлу.

Проте за допомогою цієї ж моделі можна створити "плащ-невидимку" для будь-якої довжини хвилі у видимому спектрі.

За його словами, хоча модель працює тільки для однієї частоти, їй вже зараз можна знайти практичне застосування – наприклад, виробництво захисної системи, що дозволяє зробити солдатів непомітними для приладів нічного бачення, оскільки системи нічного бачення визначають лише конкретну довжину хвилі.

*Майбутнє нанотехнологій у виробництві покриттів: проблеми і перспективи.* Нанотехнології і нанопристрої є закономірним кроком на шляху вдосконалення технічних систем: за областю нановеличин лежать області піко ( $10^{-12}$ ), фемто ( $10^{-15}$ ), атто ( $10^{-18}$ ) і так далі величини з ще невідомими і непередбачуваними властивостями [32, 33].

Нині на ринку присутні лише деякі досягнення нанотехнології, на кшталт покриттів, що самоочищаються, і упаковок, що дозволяють довше зберігати свіжими продукти харчування.

Проте учені передбачають тріумфальний хід нанотехнологій в недалекому майбутньому, спираючись на факт її поступового проникненні в усі

галузі виробництва:

- у сфері охорони здоров'я використання нанотехнологій може дозволити збільшити тривалість життя, поліпшити її якість і розширити фізичні можливості людини;
- у фармацевтичній галузі близько половини усієї продукції залежатиме від нанотехнологій;
- у хімічній промисловості наноструктурні каталізатори вже застосовуються при виробництві бензину та в інших хімічних процесах;
- у транспортній промисловості застосування нанотехнологій і наноматеріалів дозволить створювати легші, швидші, надійніші і безпечніші автомобілі;
- у сільському господарстві і у сфері захисту довкілля застосування нанотехнологій може збільшити врожайність сільськогосподарських культур, забезпечити більш економічні способи фільтрації води і прискорити розвиток таких поновлюваних енергетичних джерел, як перетворення сонячної енергії.

Це дозволить понизити забруднення довкілля і заощадити значні ресурси, а використання нанотехнологій дозволить в майбутньому вирішити ряд найбільш значимих для людства проблем.

Передбачається, що нанотехнології дозволять вирішити енергетичні проблеми за допомогою застосування ефективнішого освітлення, паливних елементів, водневих акумуляторів, сонячних елементів, розподілу джерел енергії і децентралізації виробництва.

В той же час також гостро встають наступні питання:

- чи здатна освітня система навчити досить кваліфікованих фахівців в області нанотехнології?
- чи може зниження вартості покриттів завдяки нанотехнологіям зробити їх легкодоступними для терористів, щоб розробити небезпечні мікроорганізми?
- яким буде ефект від вдихання деяких речовин, які нині формуються в молекулярному масштабі? Дослідження показали, що та ж нанотрубка, що є з'єднанням надтонких голок, має структуру, схожу на азбест, а цей матеріал при вдиханні викликає ушкодження легенів;

- що станеться, якщо в довкілля буде випущена велика кількість наноматеріалу, починаючи від комп'ютерних чіпів і закінчуючи фарбою для літаків? Чи не будуть наноматеріали викликати алергію?

- чи не приведе вторгнення наночастинок в наші тіла до непередбачуваних наслідків?

Вони можуть бути менше білків. Що станеться, якщо наночастинки викличуть звертання білка?

Таким чином, великі перспективи несуть в собі і великі небезпеки.

В цьому відношенні необхідно з максимальною обережністю віднестися до можливостей нанотехнологій, направляючи свої дослідження на мирні цілі.

Таким чином, в розділі розглянуті області застосування основних видів покриттів, що знайшли широке застосування в точному приладобудуванні.

В процесі огляду основних видів покриттів акцентовано увагу на їх властивостях, областях застосування, надано оцінку використанню цих покриттів в різних композиціях з іншими покриттями та за різних умов експлуатації елементів приладів, на поверхнях яких вони сформовані.

Особливу увагу приділено покриттям, що на сьогодні знаходять все ширше застосування в такій перспективній галузі науки і техніки, як нанотехнології; виокремлено їх особливості, відмінності та переваги в порівнянні з «класичними» покриттями точного приладобудування, а також небезпеку, яку несе їх необачне застосування.

Встановлені параметри якості тонких плівок та виявлені дефекти, які виникають в процесі формування плівки, а також причини, що призводять до їх виникнення. Вказані методи попередження та усунення цих дефектів.

## РОЗДІЛ 3

### ***ФІЗИЧНІ МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ОТРИМАННЯ ПОКРИТТІВ***

Отримання якісних тонких плівок – складне багатопараметричне завдання, вирішення якого полягає в виборі підкладинки з необхідною кристалографічною орієнтацією, підготовці поверхні, виборі температури підкладинки, швидкості нанесення плівки (яка залежить як від величини пересичення пари, так і від газодинамічних особливостей реактора).

Основним елементом технології нанесення плівки є підкладинка, яка повинна задовольняти ряду вимог (епітаксіальному росту покриття), і джерело пари цільового продукту або початкових компонентів (одночасно з осадженням на підкладинці відбуватиметься і хімічна реакція).

Щоб утворилося покриття на поверхні твердотільної підкладинки, частки осаджуваного матеріалу транспортуються через середовище-носіїв і вступають у безпосередній контакт з підкладинкою.

Після потрапляння на поверхню значна частина часток повинна адсорбуватися на ній або за рахунок хімічної реакції з поверхнею утворити нову сполуку, яка залишиться на поверхні.

Ці частинки можуть бути атомами, молекулами, йонами атомів, йонізованими молекулами або маленькими шматочками матеріалу, як зарядженими, так і незарядженими.

Середовищем-носієм може бути тверда речовина, рідина, газ або вакуум.

Таким чином, характеризувати процеси осадження можуть:

- середовище-носіїв (тверде, рідке, газоподібне, вакуум);
- тип осаджуваних часток (атом, молекула, йон, невеликі зерна матеріалу);
- метод введення осаджуваного матеріалу в середовище-носіїв (перемішування або розчинення матеріалу, введення перемішаного матеріалу у вигляді осаду, випару, електрохімічна реакція на поверхні електроду-джерела, бомбардування його поверхні частками);
- реакція на поверхні підкладинки (конденсація матеріалу, хімічна реакція

осаджуваних компонентів на поверхні підкладинки, випаровування рідкого носія, електрохімічна реакція на поверхні, імплантація);

– механізм перенесення осаджуваних часток від джерела до підкладинки (вільний політ, дифузія в газі, дифузія в рідині).

Основні методи отримання плівок розділяють наступним чином:

– фізичні методи осадження : термічне випаровування за рахунок резистивного нагріву; електронно-променево випаровування; лазерне випаровування; йонно-променево розпилювання; катодне розпилювання; магнетронне розпилювання;

– хімічні методи осадження: осадження з газової фази; метод розпилювального піролізу; рідкофазна епітаксія; електроліз; золь-гель метод.

### 3.1 Механізми утворення покриття на підкладинці

Структура плівки сильно залежить від таких параметрів конденсації, як температура та матеріал підкладинки, швидкість осадження, ступінь вакууму, дефектність поверхні підкладинки тощо.

З усіх названих факторів, очевидно, найбільше впливає температура підкладинки.

Як показано в роботах [34-36], при певних характерних температурах підкладинки відбувається зміна механізму конденсації, форми росту та кінетики утворення, що обумовлює зміну структурних та фізичних властивостей.

При конденсації плівки на нейтральну (аморфну) підкладинку експериментально спостерігалися такі механізми конденсації:

НАСИЧЕНА ПАРА  $\rightarrow$  КРИСТАЛ ( $P \rightarrow K$ ) при  $T_n < Q_1$ ,

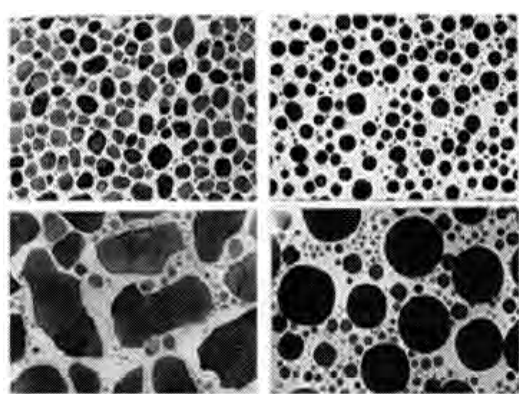
НАСИЧЕНА ПАРА  $\rightarrow$  РІДИНА ( $\rightarrow$  КРИСТАЛ) ( $P \rightarrow P(\rightarrow K)$ ) при  $T_n > Q_1$ .

де  $T_n$  – температура плавлення матеріалу покриття;  $Q_1$  – температура, яка приблизно дорівнює  $(2/3)T_s$ , де  $T_s$  – температура плавлення матеріалу підкладинки.

При переході через граничну температуру  $Q_1$  оптична густина плівки зменшується у декілька разів, зовнішній вигляд конденсатів також різний: при  $T_n > Q_1$  вони матові.

Електронно-мікроскопічні та оптичні дослідження показали, що плівки, одержані при  $T_n < Q_1$ , складаються із плоских кристаликів з явно вираженим габітусом (грануванням) (рис.3.1, а), а при  $T_n > Q_1$  – зі сферичних частинок (рис.3.1, б).

Ці спостереження дозволяють зробити висновок, що великі сферичні



а. б.

Рис. 3.1 – Мікроструктура плівок олова при конденсації за механізмом П→К (а) нейтральних підкладинках і дещо більше  $(2/3)T_s$  на кристалічних.

частинки були рідкими краплями, які при кристалізації перетворилися в полікристалічні частинки.

Дослідження процесу конденсації плівки безпосередньо в колоні електроннографа підтвердили висновок про два механізми конденсації [37].

У табл.3.1 наведені значення  $Q_1$  та  $Q_1/T_s$  для плівок різних металів, із яких випливає, що  $Q_1=(2/3)T_s$  на

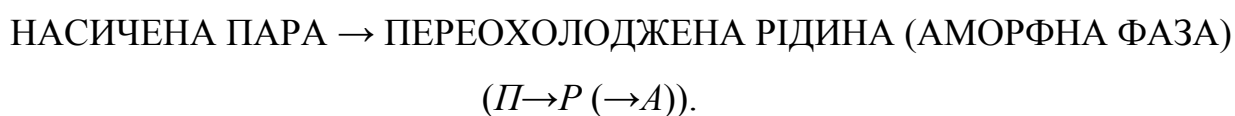
Але незалежно від цього значення температур, з яких починається стадія утворення рідкої фази, значно нижчі за значення  $T_s$ .

Таблиця 3.1 – Значення  $Q_1$  та  $Q_1/T_s$  для металевих плівок

Метал	Підкладинка	$Q_1$ , К	$Q_1/T_s$	Метал	Підкладинка	$Q_1$ , К	$Q_1/T_s$
Ві	Скло, лак	370	0,68	Іп	Лак	320	0,75
Sn	Скло, лак	413	0,69	Cu	Вуглець	923	0,68
	Вуглець	336	0,66		Ag	Сталь	803
Pb	Скло, лак	413	0,69	Au		Вуглець	823
	Вуглець	408-463	0,68-0,77		Сталь	913	0,68
	SiO	433-463	0,72-0,77		Вуглець	891	0,66
	MoS	543	0,90				

Фізичне трактування ефекту  $Q_1$  спочатку ґрунтувалося на уявленні про двовимірне плавлення плівки, на що потрібно витратити енергію, близьку до  $(2/3)Q_{пл}$ , де  $Q_{пл}$  – теплота плавлення, але експериментальні дослідження показали, що причина виникнення рідкої фази пов'язана із залежністю температури плавлення малих кристаликів від їх розмірів (або радіуса при сферичній формі кристалика) [37].

У процесі дослідження механізмів конденсації висунута гіпотеза, яка знайшла експериментальне підтвердження, про існування другої граничної температури  $Q_2=(1/3)T_s$ , нижче якої має місце механізм конденсації [38]:



Детальні дослідження показали, що при температурах  $Q_1$  і  $Q_2$  існують інтервали  $\Delta Q_1$  і  $\Delta Q_2$  шириною 20...40 градусів, у яких відбувається мікрогетерогенна конденсація, тобто існує два механізми конденсації [39, 40].

Результати дослідження механізмів конденсації можна узагальнити у вигляді діаграми (рис. 3.2).

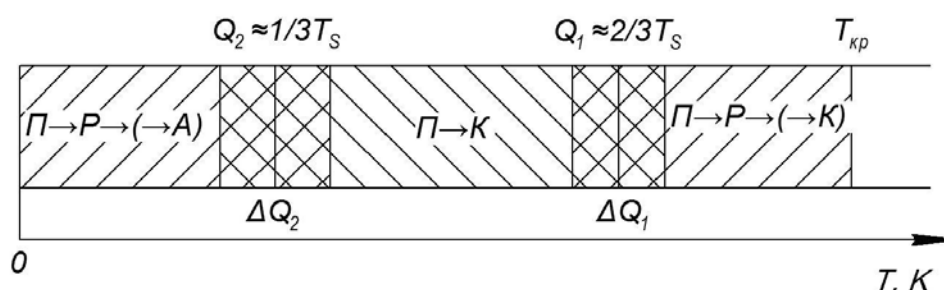


Рис. 3.2 – Узагальнена діаграма механізмів конденсації

Необхідно відзначити, що уявлення про механізм конденсації  $П \rightarrow P (\rightarrow A)$  не підтвержені прямими експериментальними методами (наприклад, при осадженні в колоні електронного мікроскопа чи електронографа).

Тому можна вважати, що в цьому випадку, як і при осадженні плівок тугоплавких металів, відбувається більш простий механізм:  $П \rightarrow A$ .

Цей висновок базується на уявленні про беззародковий механізм утворення плівки при низьких температурах підкладки.

Тому критичний розмір зародка буде порядку розміру атома, тобто атом металевої пари, який потрапив на підкладку, швидко передасть їй енергію і не зможе мігрувати у напрямку сусідніх атомів.

Таким чином, розподіл атомів на підкладці буде цілком випадковим, і плівка матиме розупорядковану структуру (такий тип структури виникає при конденсації тугоплавких металів), а плівка надзвичайно дрібнодисперсною (квазіаморфною або нанокристалічною) із розміром кристалітів, меншими 1 нм (такий тип структури виникає при конденсації благородних металів і металів із проміжною температурою плавлення).

Оскільки ці обидва типи структур є рентгеноаморфними, неможливо дифракційними методами розрізнити переохолоджену рідину й аморфну, або квазіаморфну, фазу.

В межах того чи іншого механізму конденсації можуть реалізуватися різні механізми росту плівки, в основу класифікації яких покладені характерні структурні та морфологічні перетворення у плівці, які відбуваються на всіх стадіях росту.

*Закономірності дифузійного насичення.* Механізм дифузії є основою утворення дифузійних покриттів, який ілюструється прикладом утворення покриттів з парогазової фази (рис.3.3).

Із загальної кількості частинок  $N_0$  речовини  $A$ , які досягають поверхні тіла  $B$  за одиницю часу, одна частина  $N_p$  реєвипаровується (відбивається), інша –  $N_k$  конденсується і залишається в чистому вигляді на поверхні, третя –  $N_d$  поглинається тілом  $B$ .

Поглинання відбувається як за рахунок дифузії  $A$  в  $B$ , так і в результаті зустрічної дифузії речовини  $B$  у  $A$ .

Швидкість зустрічного процесу іноді може на два-три порядки перевищити швидкість прямого процесу.

Від швидкості кожного з цих потоків залежить товщина і характер

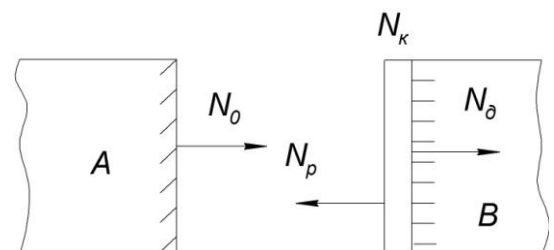


Рис. 3.3 – Схема утворення покриттів з парогазової фази



покриття, яке утворюється (нашароване, дифузійне, комбіноване).

Якщо речовина  $A$  конденсується (осаджується) на холодній поверхні тіла  $B$  і дифузія практично відсутня ( $N_d = 0$ ), то утворюється нашароване покриття з чітко вираженою границею розділу з основою (рис.3.4, а).

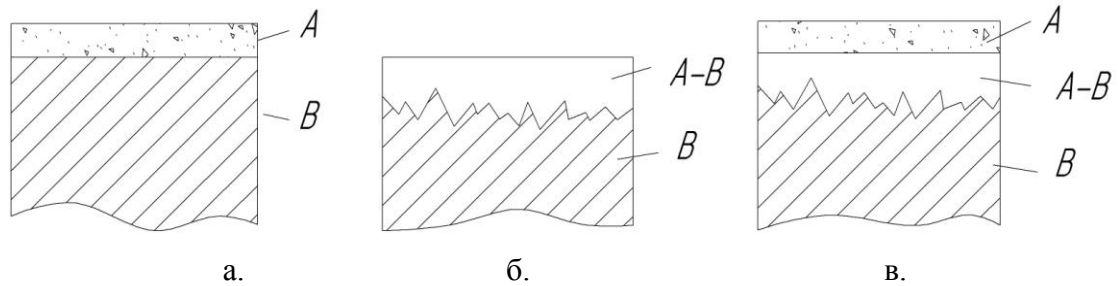


Рис. 3.4 – Схема утворення нашарованого (а), дифузійного (б) і комбінованого (в) покриттів

Якщо поверхня тіла  $B$  достатньо нагріта і активна, і дифузійний потік дорівнює потоку речовини ( $N_0 - N_p = N_{\bar{a}}$ ), яка конденсується, або спроможний опереджати його, тоді утворюється типове дифузійне покриття (рис.3.4, б).

При цьому на поверхні тіла  $B$  створюється рівноважна концентрація речовини  $A$ , яка поглинається.

Вона залежить від природи основи, природи і концентрації парогазового середовища, температури процесу, зовнішнього тиску та інших факторів.

Якщо поверхня тіла  $B$  недостатньо нагріта і дифузійний потік відстає від потоку речовини, яка конденсується, ( $N_0 - N_p > N_{\bar{a}}$ ) тоді створюється покриття комбінованого типу (рис.3.4, в), де верхній шар складається з чистої речовини  $A$ , а нижній – із різного поєднання речовин  $A$  і  $B$ .

Таким чином, для отримання дифузійних покриттів необхідно, щоб основа гарно розчиняла атоми матеріалу покриття, який наноситься, і температура основи була достатньою для інтенсивного проходження дифузійних процесів.

Основними стадіями формування покриттів є:

- очищення поверхні від оксидних плівок (їх розчинення, відновлення);
- отримання елемента покриття в атомарному стані (з пари, з газової, рідкої та твердої фаз);
- перенесення елемента покриття у будь-якому транспортному середовищі (газ, пара, рідкий розчин);
- адсорбція на поверхню і зародкоутворення кристалічної структури зовнішнього шару покриття (твердий розчин або сполука);
- зміна складу і структури в прилеглому об'ємі основного металу, а також зростання шарів покриття (формування одно- або багатокomпонентних покриттів в перехідній зоні).

Очищення поверхонь можливо шляхом відновлювальних реакцій при взаємодії з активаторами, котрі вводяться в насичуюче середовище (наприклад, галогеніди, водень), чи безпосередньо із середовищем (розчини металів, солей); розчинення кисню плівки в металі (дисоціація плівки за рахунок дифузії кисню в основу); сублімації в насичуюче середовище.

При насиченні з твердої фази виріб безпосередньо контактує з дифундуючим елементом, який знаходиться в твердій фазі.

Використовують подрібнені чисті метали чи феросплави у вигляді порошку. Надходження дифундуючого елемента в поверхневі шари проходить тільки через площу фактичного контакту металів у твердій фазі.

При цьому на даній площі необхідна наявність хімічного контакту, тобто встановлення загального металевого зв'язку між металом виробу і металом покриття.

Дискретність такого контакту приводить спочатку до поверхневої дифузії, котра надалі забезпечує об'ємну дифузію поповненням елементів з точок безпосереднього контакту.

За цією схемою отримують дифузійні покриття на залізі і хромонікелевих сталях та сплавах при насиченні вольфрамом, молібденом, ніобієм, танталом. Метод застосовується у випадках, коли пружність парів елементів значно нижче від пружності парів основи.

При насиченні з рідкої фази дифундуєчий елемент може потрапляти з розчинів легкоплавких металів (Al, Cu, Zn, Cd, Pb, Sn та інші) або з розчинів солей.

Прикладом першого варіанта є гаряче цинкування і алітування в розчинах цих металів.

При гарячому цинкуванні в розплавленому металевому цинку при температурі (430...460) °C протягом кількох хвилин забезпечується товщина дифузійного шару (0,02...0,03) мм.

Насиченням з розчинів солей отримують покриття хрому, бору, алюмінію.

Необхідний елемент вводиться в склад сольової ванни в металевому вигляді або солі металу, який насичується.

Процес проводять при ізотермічній витримці у ванні з електролізом або без нього.

У загальному випадку при насиченні з розчинів солей атомарний стан дифундуєчого елемента утворюється в результаті хімічних обмінних реакцій на зовнішній міжфазній границі «середовище – виріб».

При насиченні з газової фази атомарний стан дифундуєчого елемента може бути результатом реакцій відновлення чи термічного розпаду і нагадує особливості газофазного осадження.

Стадія перенесення в транспортній фазі не обмежує процес і здійснюється за рахунок конвекції.

Можливі дві основні ситуації на границі «шар-метал» в умовах досягнення квазірівноважного стану:

- насичуюче середовище за рахунок процесів і реакцій генерує елемент покриття (дифузанти) в атомарному стані. У цьому випадку розподіл його концентрацій у фазах і на границі розділу фаз показано на рис.3.5, а;
- утворення дифузанти в атомарному стані внаслідок обмінних реакцій компонентів газової фази, які містять дифузанти з насичуваним металом. Так, рівноважна концентрація дифузанти в адсорбованому шарі  $C_p$  не може бути

більшою за  $C_s$ , оскільки після досягнення в поверхневому шарі концентрації  $C_s$  встановлюється стаціонарний процес, який підтримує рівність хімічних потенціалів дифузанта між фазами.

У цьому випадку розподіл концентрації дифузанта у фазах і на межі розділу фаз показаний на рис. 3.5, б.

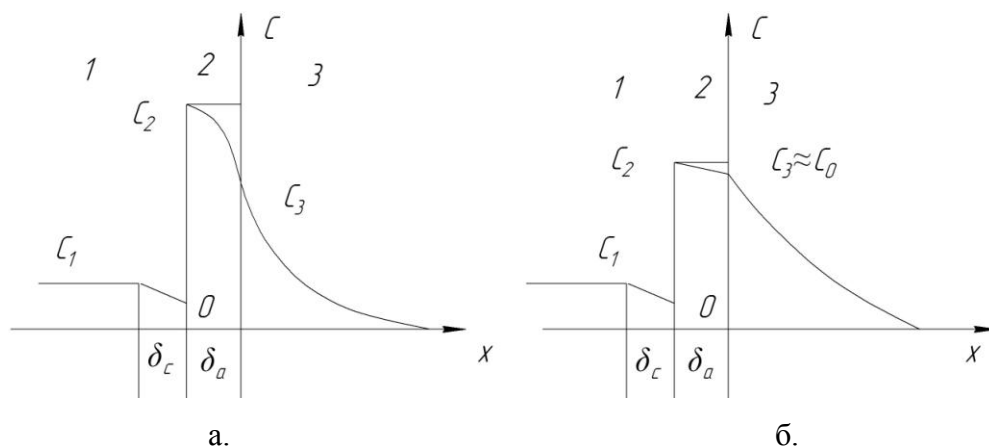


Рис. 3.5 – Схема розподілу концентрації дифузанта, що генерується середовищем в атомарному стані (а) і утворюється за рахунок обмінної реакції з основою (б):

1 – насичуюче середовище; 2 – адсорбований шар; 3 – насичуваний метал;

$C_1, C_2, C_3$  – концентрації дифузанта в насиченій фазі, в адсорбованому шарі і на поверхні розділу, відповідно;  $\delta_m$  та  $\delta_a$  – товщина концентраційного межового і адсорбованого шарів

Стадію утворення сполуки з твердого розчину можна поділити на два періоди: інкубаційний і кінетичний.

В інкубаційному періоді в окремих місцях поверхні накопичуються більш рухливі елементи покриття і основи, що приводить до формування центрів виділення сполук.

Якщо елементи насичення і конструкційного металу утворюють ряд сполук, в окремих ділянках виділяються сполуки різного складу.

При певній концентрації кристалічна ґратка твердого розчину перебудовується в ґратки цих сполук.

При цьому вже на етапі кінетичного періоду межа «сполука-твердий розчин» пересувається шляхом утворення на окремих ділянках пересиченого твердого розчину, тобто вона пересувається усереднено. Після утворення щільного шару сполуки, масоперенесення до основного металу проходить крізь

шар сполуки.

*У випадку обмеженості розчинності системи «елемент покриття – основа» досягнення концентрації насичення призводить до перебудови кристалічної ґратки твердого розчину в інший твердий розчин чи сполуку.*

### **3.2 Методи утворення покриттів термовакуумним напилюванням**

Покриття при вакуумному конденсаційному напилюванні формуються з потоку частинок, що знаходяться в атомарному, молекулярному або йонізованому стані.

Потік частинок отримують розпиленням матеріалу за допомогою впливу на нього різними енергетичними джерелами.

Розрізняють розпилення матеріалу, який наносять, методом термічного випаровування, вибухового випаровування, йонним розпиленням твердого матеріалу.

Процес вакуумного конденсаційного напилювання проводять у герметичних камерах при тиску  $13,3 \dots 133 \cdot 10^{-3}$  Па. Завдяки цьому забезпечується необхідна довжина вільного пробігу розпилюваних частинок і захист процесу від взаємодії з атмосферними газами [41].

Перенесення частинок у напрямку до поверхні напилювання виникає внаслідок різниці в парціальних тисках парової фази. Найбільш високі тиски пари, що досягають 133 Па і більше, спостерігаються поблизу поверхні розпилення (випаровування).

Це й обумовлює переміщення частинок у напрямку напилюваного виробу, де тиск пари мінімальний.

Інші сили переносу можуть бути введені для частинок, що знаходяться в потоці в йонізованому стані.

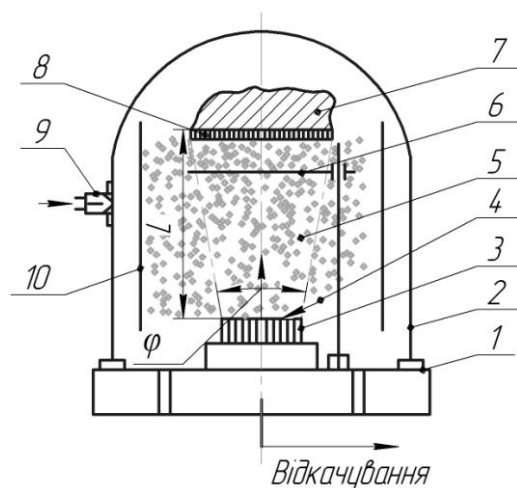
У цьому відношенні напилювання покриттів з йонізованих парових потоків переважає. Крім того, йонізовані частинки мають більшу енергію. Це

полегшує формування покриттів високої якості.

Узагальнена схема процесу вакуумного конденсаційного напилювання покриттів [42] показана на рис.3.6.

Покриття класифікують:

- за призначенням (антикорозійні або захисні, жаростійкі, зносостійкі, антифрикційні, світловідбивні, декоративні та інші);
- за фізичними або хімічними властивостями (металеві, неметалічні, тугоплавкі, хімоустійкі, світловідбивні тощо);
- за природою елементів (хромове, хромоалюмінієве, хромокремнієве й інші);
- за природою фаз, що утворюються в поверхневому шарі (алюмінідні, силіцидні, боридні, карбідні тощо).



Найчастіше покриття класифікують за призначенням.

Захисні покриття – основне призначення пов'язане з їх різноманітними захисними функціями. Значного поширення отримали корозійностійкі, жаростійкі і зносостійкі покриття. Широко застосовуються також теплозахисні, електроізоляційні й відбиваючі покриття.

Конструкційні покриття і плівки – виконують роль конструктивних елементів у виробках. Особливо широко використовуються при виробництві виробів у приладобудуванні, радіоелектронній апаратурі, інтегральних схемах, в турбореактивних двигунах – у вигляді ущільнень, що спрацьовують, в турбінах та компресорах тощо.

Технологічні покриття – призначаються для полегшення технологічних процесів при виробництві виробів. Наприклад, нанесення припоїв при пайці

Рис. 3.6 – Узагальнена схема процесу вакуумного конденсаційного напилювання покриттів: 1 – базова плита; 2 – вакуумна камера; 3 – матеріал, що розпилюється; 4 – розпилювач матеріалу; 5 – потік розпилених частинок; 6 – заслінка; 7 – напилюваний виріб; 8 – покриття; 9 – наповнювач робочого газу; 10 – екран

складних конструкцій; виробництві напівфабрикатів в процесі високотемпературної деформації; зварюванні різнорідних матеріалів і так далі.

Декоративні покриття – широко застосовуються при виробництві побутових виробів, прикрас, підвищенні естетичності промислових установок і приладів, протезуванні в медичній техніці та ін.

Відновні покриття – дають величезний економічний ефект при відновленні зношених поверхонь виробів, наприклад, високообертових елементів пристроїв; елементів приладів, що працюють на силовий контакт (контактери, елементи знімання струму, тощо).

Оптичні покриття – зменшують відбивну здатність в порівнянні з масивними матеріалами, в основному, завдяки геометрії поверхні. Профілометрія показує, що поверхня деяких покриттів є сукупністю шорсткостей, висота яких коливається від 8 до 15 мкм.

На окремих макронерівностях формуються мікрошорсткості, висота яких коливається від 0,1 до 2 мкм.

Таким чином, висота нерівностей співрозмірна з довжиною хвилі випромінювання, що падає. Відображення світла від такої поверхні відбувається відповідно до закону Френкеля.

У літературних джерелах зустрічаються різні принципи класифікації методів нанесення покриттів. Хоча єдиної системи класифікації методів нанесення покриттів немає.

В роботі [43] методи і способи вакуумного конденсаційного напилювання класифікують за такими ознаками:

- за способами розпилення матеріалу і формування потоку розпилюваних частинок: термічне випаровуванням матеріалу з твердого або розплавленого стану, вибухоподібне (інтенсифіковане) випаровуванням – розпилення; йонне розпилення твердого матеріалу;
- за енергетичним станом розпилюваних частинок: напилювання нейтральними частинками (атомами, молекулами) з різним їхнім енергетичним станом; напилювання йонізованими частинками; напилювання йонізованими

прискореними частинками;

– за способом взаємодії розпилюваних частинок із залишковими газами камери: напилювання в інертному розрідженому середовищі або високому вакуумі ( $133 \cdot 10^{-3}$  Па); напилювання в активному розрідженому середовищі ( $133 \dots 133 \cdot 10^{-1}$  Па).

Класифікація методів вакуумного конденсаційного напилювання (ВКН) покриттів показана на рис.3.7.

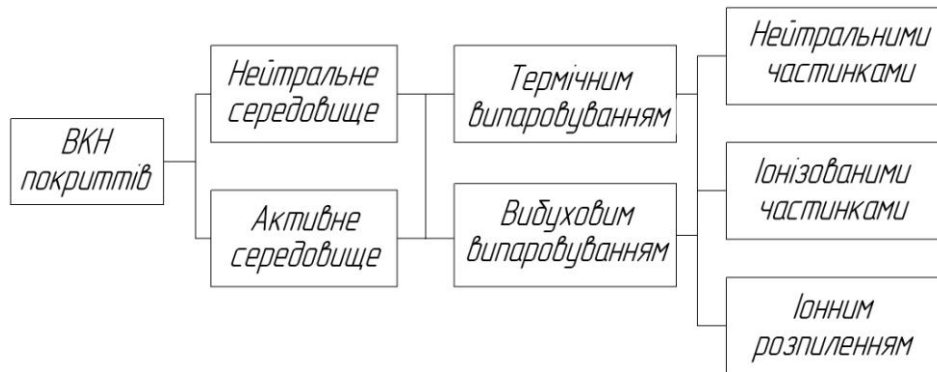


Рисунок 3.7 – Класифікація методів і способів вакуумного конденсаційного напилювання покриттів

Вибір методу напилювання і його різновидів (способів) визначається вимогами, що ставляться до покриттів з урахуванням економічної ефективності, продуктивності, простоти керування, автоматизації тощо.

Найбільш перспективні способи вакуумного конденсаційного напилювання з йонізацією потоку розпилюваних частинок, стимульовані плазмою. Часто їх називають йонно-плазмовими.

Напилювання конденсацією з парової (газової) фази визначає групу методів напилювання тонких плівок у вакуумі, в яких покриття формується шляхом прямої конденсації пари.

Проблеми, пов'язані із забрудненнями в середовищі-носії при отриманні плівок, легко вирішуються при використанні методів осадження в надвисокому вакуумі (тиск менше  $10^{-6}$  Па).

Метод термічного випаровування полягає в нагріві початкових матеріалів за допомогою джерела енергії до температури випаровування і конденсації



пари на поверхні твердого тіла у вигляді тонких плівок і покриттів.

Залежно від температури випаровування матеріал нагрівають резистивним способом, дією високочастотного електромагнітного поля, бомбардуванням прискореними електронами, променем лазера і за допомогою електричного розряду.

Переваги методу генерації потоку осаджуваної речовини термічним випаровуванням: можливість нанесення плівок металів (у тому числі тугоплавких), сплавів, напівпровідникових сполук і діелектричних матеріалів; простота реалізації; висока швидкість випаровування речовини і можливість регулювання її в широких межах; висока чистота отримуваних покриттів.

### 3.2.1 Резистивне нагрівання

Термовакuumний метод отримання тонких плівок оснований на нагріванні у вакуумі речовини до його активного випаровування і конденсації випарів атомів на поверхні підкладки.

До переваг методу осадження тонких плівок термічним випаровуванням відносяться висока чистота осаджуваного матеріалу (процес проводиться при високому і надвисокому вакуумі), універсальність (наносять плівки металів, сплавів, напівпровідників, діелектриків) і відносна простота реалізації. Обмеженнями методу є нерегульована швидкість осадження, низька, непостійна і нерегульована енергія частинок.

Суть методу термовакuumного напилювання можна пояснити за допомогою спрощеної схеми установки, показаної на рис.3.8.

Речовину, що підлягає нанесенню, розміщують в пристрої нагріву (випарник 1), де вона при досить високій температурі інтенсивно випаровується.

У вакуумі, який створюється всередині камери спеціальними насосами, молекули випарованої

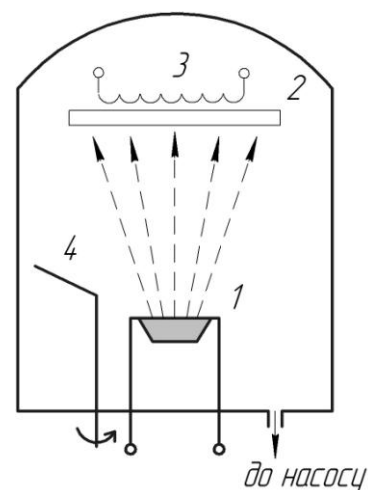


Рисунок 3.8 – Схема установки термовакuumного випаровування

речовини вільно і швидко поширюються в навколишній простір, досягаючи, зокрема, поверхні підкладинки 2.

Якщо температура підкладинки не перевищує критичного значення, то речовина конденсується на підкладинці, тобто плівка зростає.

На початковому етапі випаровування щоб уникнути забруднення плівки за рахунок домішок, адсорбованих поверхнею випаровуваної речовини, а також для виводу випарника на робочу температуру використовується заслінка 4, яка тимчасово перекриває потік речовини на підкладинку.

У залежності від функціонального призначення плівки в процесі осадження контролюється час напилювання, товщина, електричний опір або який-небудь параметр.

Після досягнення заданого значення параметра заслінка знову перекриває потік речовини і процес росту плівки припиняється.

Нагрівання підкладинки за допомогою нагрівача 3 перед напилюванням сприяє десорбції адсорбованих на її поверхні атомів, а в процесі осадження створює умови для поліпшення структури зростаючої плівки.

Розігрів випаровуваної речовини до температур, при яких вона інтенсивно випаровується, здійснюють електронним або лазерним променем, НВЧ-випромінюванням, за допомогою резистивних підігрівачів (шляхом безпосереднього пропускання електричного струму через зразок з потрібної речовини або теплопередачею від нагрітої спіралі).

У цілому метод відрізняється великою різноманітністю як за способами розігріву речовини, так і по конструкціях випарників.

Якщо необхідно отримати плівку з багатокомпонентної речовини, то використовують кілька випарників. Оскільки швидкості випаровування у різних компонентів різні, то забезпечити відтворюваність хімічного складу одержуваних багатокомпонентних плівок досить складно.

Тому метод термовакuumного напилювання використовують в основному для чистих металів.

Весь процес термовакуумного напилювання можна розбити на три стадії: випаровування атомів речовини, перенесення їх до підкладинки і конденсація.

Випаровування речовини з поверхні відбувається, при будь-якій температурі, відмінній від абсолютного нуля.

Якщо допустити, що процес випаровування молекул (атомів) речовини протікає в камері, стінки якої досить сильно нагріті і не конденсують пар (відбивають молекули), то процес випаровування стає рівноважним, тобто число молекул, що залишають поверхню речовини, дорівнює кількості молекул, які повертаються в речовину.

Тиск пари, що відповідає рівноважному стану системи, називається тиском насиченої пари, або його пружністю.

Процес осадження плівок на підкладинку відбувається зі швидкістю до 0,8 мкм/хв, якщо тиск насиченої пари дорівнює приблизно 1,3 Па.

Температура речовини, при якій  $p_i = 1,3$  Па ( $p_i$  – тиск насиченої пари при температурі випару), називають умовною температурою  $T_{ум}$ .

Для деяких речовин умовна температура вище температури плавлення  $T_{пл}$ , для деяких – нижче.

Якщо  $T_{ум} < T_{пл}$ , то цю речовину можна інтенсивно випаровувати з твердої фази (сублімація). В іншому випадку випаровування здійснюють з рідкої фази.

Друга стадія процесу напилювання тонких плівок – перенесення молекул речовини від випарника до підкладинки.

Якщо забезпечити прямолінійний і спрямований рух молекул до підкладинки, то можна отримати високий коефіцієнт використання матеріалу, що особливо важливо при осадженні дорогоцінних матеріалів.

За інших рівних умов це підвищує також і швидкість росту плівки на підкладинці.

У міру випаровування речовини інтенсивність потоку і діаграма спрямованості для більшості типів випарників поступово змінюються.

У цих умовах послідовна обробка нерухомих підкладінок призводить до розкиду в значеннях параметрів плівки в межах партії, обробленої за один вакуумний цикл.

Для підвищення відтворюваності підкладинки встановлюють на обертовий диск-карусель. При обертанні каруселі підкладинки по черзі і багаторазово проходять над випарником, за рахунок чого нівелюються умови осадження для кожної підкладинки і усувається вплив тимчасової нестабільності випарника.

Третьою стадією процесу напилювання тонких плівок є стадія конденсації атомів і молекул речовини на поверхні підкладинки.

Цю стадію умовно можна розбити на два етапи: початковий етап – від моменту адсорбції першого атому (молекули) на підкладинку до моменту утворення суцільного покриття, і завершальний етап, на якому відбувається гомогенне зростання плівки до заданої товщини.

Нагрівання розпалюваної речовини здійснюють джоулевым теплом. Передача теплоти від резистора до речовини, що розпилюється, відбувається або безпосередньо (рис.3.9, а, б, в) або через стінку тигля (рис.3.9, г). При цьому використовують резисторні випарники у формі човника з різним робочим об'ємом.

До матеріалів, які використовують для виготовлення резистивних випарників, висувається ряд вимог:

- тиск пари матеріалу випарника при температурі процесу повинен бути нехтуючи малим;
- матеріал випарника повинен добре змочуватися розпалюваною речовиною для забезпечення між ними надійного теплового контакту;
- речовина, що розпилюється не повинна утворювати з матеріалом резистора або тигля різного роду сполук, що веде до забруднення покриття й руйнування випарника.

За конструктивними ознаками резистивні випарники розділяються на дрові, стрічкові, човнові та тигельні (рис.3.9.).

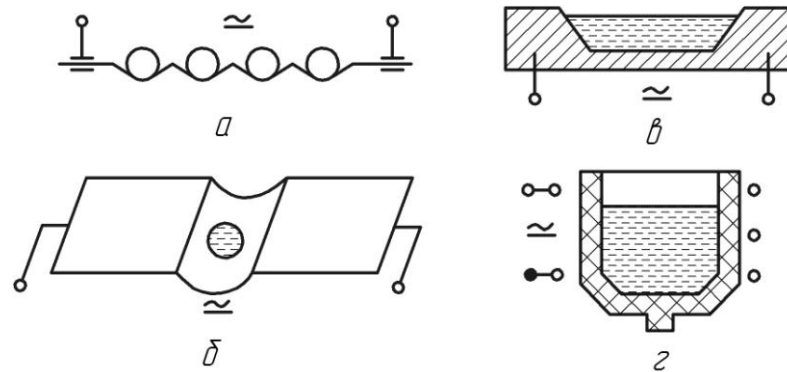


Рис. 3.9 – Способи резистивного нагрівання речовини, що розпилюється:

а – дротовий; б – стрічковий; в – човновий; г – тигельний

Великою перевагою способів вакуумного конденсаційного напилювання з резистивним нагріванням розпалюваної речовини, є простота конструкції випарника, нескладність електроживлення; зручність контролю і регулювання режиму роботи розпилювача (випарника).

Основний недолік випарників з резистивним нагріванням полягає в обмеженні максимальної температури випаровування до 1770 К. Крім того ці способи енергоємні, відрізняються низькою питомою потужністю і малопродуктивні.

### 3.2.2 Дугове нагрівання

Для випаровування речовини дуговим нагрівання, використовують дуговий розряд прямої полярності. Спочатку для нагрівання і розплавлювання матеріалу застосовують електронний промінь, а потім джерело теплоти замінюють на дуговий розряд з фіксацією анода на поверхні розплаву.

Схема процесу дугового нагрівання показана на рис.3.10.

В основу розрядного пристрою покладена конструкція електронної гармати з кільцевим катодом, що живляться від джерела розжарення катода 1.

Термокатод працює в режимі електронно-променевого і дугового процесу.

На розпилювану речовину подається позитивний потенціал від: високовольтного 2 при електронно-променевому нагріванні і низьковольтного 3 для дугового розряду джерел живлення.

Електронний промінь не тільки розплавляє і випаровує матеріал, але й йонізує потік пари, створюючи тим самим умови для наступного збудження дугового розряду.

Енергія і кількість частинок, що бомбардують катод, недостатні для емісії вторинних електронів. Тому розряд, що виникає, відносять до несамостійного.

Для полегшення збудження розряду використовують процес натікання в камеру робочого газу, наприклад, аргону.

Із інтенсифікацією процесу зменшують натікання газу. Надалі розряд горить тільки в парах розпилюваної речовини при тиску в камері  $10^2 \dots 10^3$  Па. При цьому розряді сила струму перевищує 150 А – напруга 30...70 В.

Спосіб дугового нагрівання забезпечує високу продуктивність напилювання і не поступається електронно-променевому нагріву.

Ступінь йонізації потоку пари може досягати 100%. Завдяки цьому

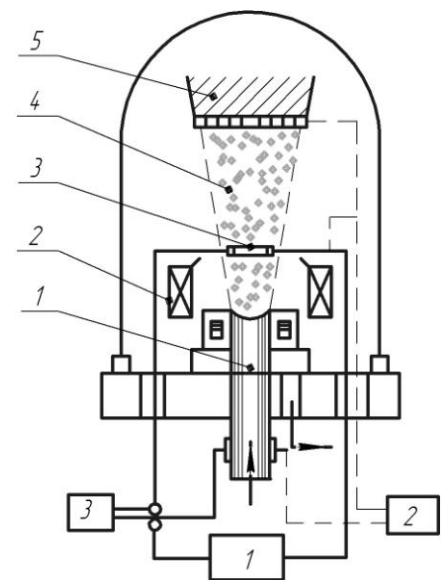


Рисунок 3.10 – Схема процесу напилювання покриттів дуговим випаровуванням розплавленого матеріалу у вакуумі: 1 – матеріал, що розпилюється (анод); 2 – система стабілізації і фокусування; 3 – термокатод; 4 – потік розпилюваних частинок; 5 – виріб

можна керувати енергією частинок, за допомогою їхнього прискорення в напрямку поверхні напилювання.

Для цих цілей передбачений високовольтний випрямляч 2, негативний потенціал якого подається на виріб. Змінюючи напругу на джерелі проводять активацію й очищення поверхні.

Найбільш важливим параметром, що визначає ефективність процесу, є потужність дуги. В установках, які працюють за схемою випарника, з анодною формою дуги, реалізують високі потужності розряду, що досягають 10 кВт і вище. Цим досягається висока продуктивність процесу.

Йонізований потік пари дозволяє формувати покриття з високою адгезійною і когезійною міцністю без додаткового нагрівання виробу.

### 3.2.3 Електронно-променеве нагрівання

Найбільшого поширення для нагрівання і випаровування речовини, що розпилюється набув метод електронно-променевого нагрівання

Відомо багато різних схем випарників і установок для вакуумного конденсаційного напилювання, із застосуванням електронно-променевого нагрівання. На рис.3.11 показані найбільш поширені схеми електронно-променевих випарників для вакуумного конденсаційного напилювання.

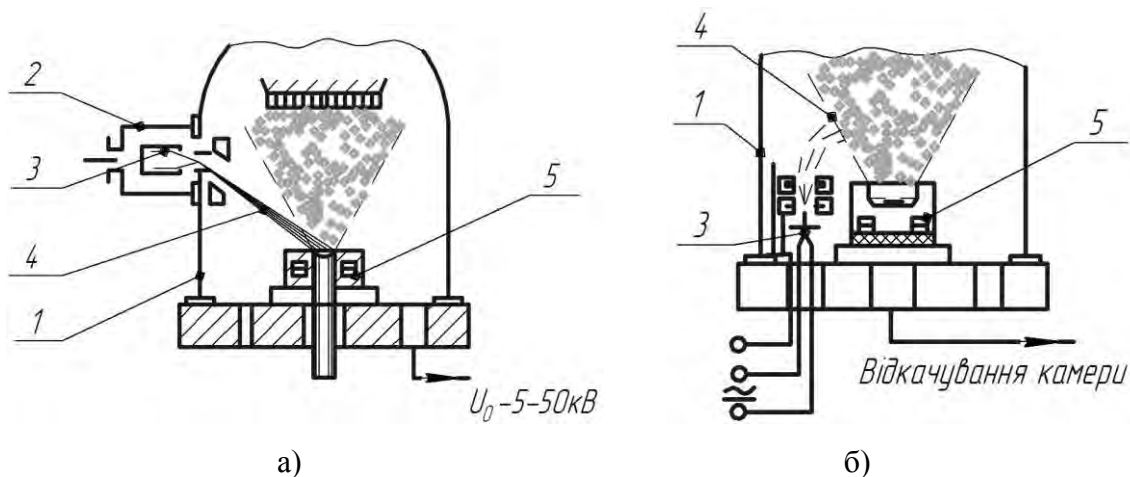


Рис. 3.11 – Схеми електронно-променевих випарників для вакуумного конденсаційного напилювання з незалежними вакуумними системами робочої камери і камери електронної гармати (а); зі сполученою вакуумною системою (б);

1 – робоча камера; 2 – камера електронної гармати; 3 – електронна гармата; 4 – електронний

промінь; 5 – водоохолоджуваний тигель

До катода й анода електронної гармати від джерела живлення поступає високовольтна напруга.

У залежності від типу гармати, робоча напруга на ній складає 5...60 кВ. Термокатод (пряморозжарюваний або побічнорозжарюваний) емітує електрони, які прискорюються в напрямку водоохолоджуваного анода. Електромагнітні відхилювальні та фокуруючі системи (котушки) направляють сформований промінь на випаровувану речовину у вигляді стрижня, або яка знаходиться у водоохолоджуваному тиглі.

Електронний промінь відноситься до поверхневих джерел нагрівання. Сутність нагрівання полягає в електронному бомбардуванні поверхні речовини, що розпилюється.

Кінетична енергія електронів витрачається, основному, на нагрівання і випаровування матеріалу. Однак значна її частина витрачається на утворення вторинних електронів (15...30%).

Енергія відбитих електронів витрачається на нагрівання стінок камери, напиленого виробу, механізмів, розміщених у камері.

Необхідно враховувати особливості випаровування при нагріванні матеріалу електронним променем. Електрони гальмуються в поверхневому шарі на глибині 1...2 мкм (при  $U_0 = 15...20$  кВ). Основне гальмування відбувається наприкінці пробігу.

Теплота виділяється в об'ємі тонкого поверхневого шару. Це й обумовлює високу ефективність електронно-променевих випарників, особливо при максимальних ступенях фокусування електронного променя.

Найбільш значимим параметром процесу при електронно-променевому напилюванні покриттів є потужність променя.

Як і при інших способах напилювання покриттів термічним випаровуванням, енергія атомів у потоці невелика і складає 0,2...0,3 еВ; ступінь йонізації частинок 0,05...0,1 %. Однак для цього способу характерна висока



густина парового потоку.

До переваг способу напилювання покриттів електронно-променевим випаровуванням відносяться: висока продуктивність; підвищені властивості покриттів, можливість напилювання покриттів зі сплавів і сполук тощо.

Недоліки електронно-променевого нагрівання полягають у підвищеній складності установок у виготовленні й експлуатації; наявність жорсткого випромінювання при високих прискорювальних напругах.

Спосіб електронно-променевого напилювання особливо доцільний при нанесенні покриттів на великі поверхні.

Для поліпшення якості плівки в деяких методах випаровування використовують обробку підкладинки йонним променем.

В цьому випадку йонна гармата, що генерує йони з енергією близько декількох кеВ, застосовується у поєднанні з випарним джерелом.

При цьому в основному використовують йони інертних газів (наприклад,  $Ar^+$  або  $O_2^+$ ), які при контакті з поверхнею модифікують плівкову структуру та її склад, роблячи плівку міцнішою і стійкішою.

### **3.2.4 Лазерне випаровування**

Лазерне напилювання – унікальний технологічний процес, що дозволяє наносити на поверхню деталей матеріали (метали, карбіди тощо), що мають спеціальні властивості, домагаючись, таким чином, відновлення геометрії, підвищення поверхневої міцності, корозійної стійкості, зниження тертя і інших ефектів [44].

На відміну від технології, яка використовує тепло електричної дуги або згоряння суміші пального і кисню, лазерне напилювання забезпечує менший термічний вплив і змішування матеріалу підкладинки з напилюваним матеріалом, при більш міцному їх скріпленні.

Схема установки для лазерного випаровування показана на рис.3.12.

Глибина проникнення лазерного променя в поверхню мішені приблизно до 10 нм. Це означає, що тільки на тонкий поверхневий шар матеріалу діє випромінювання в той час, як решта мішені залишається незачепленою.

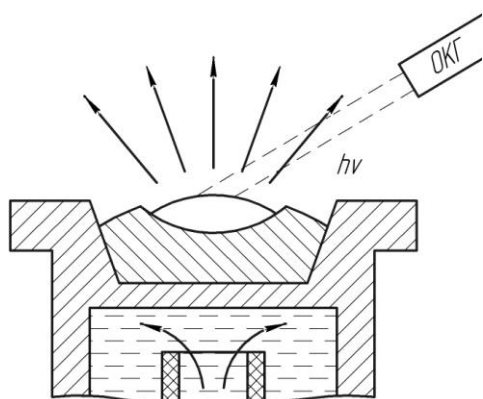


Рис. 3.12 – Схема установки для лазерного випаровування

Лазерне випаровування – один з найбільш швидких методів отримання тонкоплівкових покриттів, він надає чітко орієнтований напрям розповсюдження плазми, поряд зі стехіометричним трансфером матерії від мішені до підкладки.

Лазерне випромінювання забезпечує найвищу щільність енергії на розпилянній поверхні.

Метод – лазерної абляції є практично безальтернативним методом отримання складних оксидних систем, до складу яких входять елементи з різними коефіцієнтами розпилення. Цей метод успішно застосовується для отримання багатокомпонентних оксидних систем.

При низькій потужності лазера речовина випаровується або сублімується у вигляді вільних молекул, атомів й йонів, тобто над опромінюваною поверхнею утворюється слабка плазма, що зазвичай не світиться (цей режим часто називається лазерною десорбцією).

При щільності потужності лазерного імпульсу, що перевищує поріг режиму абляції, відбувається мікрровибух з утворенням кратера на поверхні зразка і плазми разом з твердими і рідкими частками, що розлітаються. Режим лазерної абляції іноді також називається лазерною іскрою.

Схема установки для проведення лазерної абляції показана на рис.3.13.

Потужний лазер розташовується зовні установки. За допомогою оптичної системи лазерний промінь спрямовується в камеру і фокусується на мішені.

Тобто, лазерна абляція – це процес швидкого плавлення і випаровування матеріалу мішені, при використанні високоенергетичного лазерного випромінювання, з подальшим перенесенням матерії від мішені до підкладки

у вакуумі.

Глибина проникнення лазерного променя в поверхню мішені складає приблизно 10 нм.

Це означає, що тільки тонкий поверхневий шар матеріалу схильний до дії

випромінювання в той час, як частина мішені, що залишилася, є незмінною.

Таким чином, лазерна абляція є нерівноважним процесом. Слід відмітити, що лазерна абляція є один з найбільш швидких методів отримання тонкоплівкових покриттів, вона надає чітко орієнтований напрям поширення плазми, разом із стехіометричним перенесенням матерії від мішені до підкладинки.

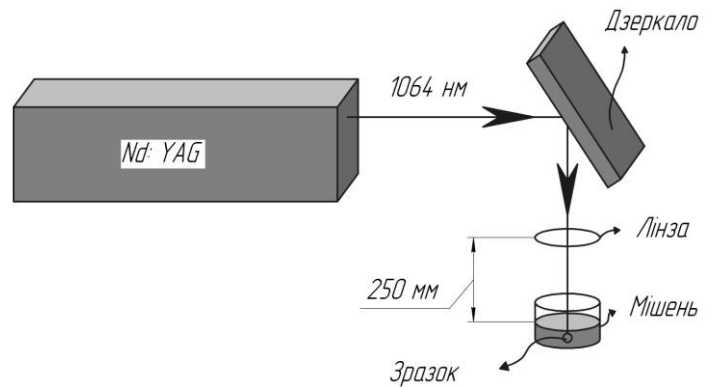


Рис. 3.13 – Схема установки для синтезу

### 3.3 Йонно-плазмові методи отримання тонких плівок

Йонно-плазмове розпилення – метод вакуумного напилювання, в якому осаджуваний атомарний потік отримують в результаті бомбардування прискореними йонами поверхні початкового напилюваного матеріалу і подальшої інжекції розпоршених атомів в газову фазу.

Йонно-плазмові методи отримали широке поширення в технології електронних засобів завдяки своїй універсальності та ряду переваг у порівнянні з іншими технологічними методами.

Універсальність визначається тим, що з їх допомогою можна здійснювати різні технологічні операції: формувати тонкі плівки на поверхні підкладки, травити поверхню підкладинки з метою створення на ній заданого малюнка інтегральної мікросхеми, здійснювати очищення поверхні.

До переваги йонно-плазмових методів відноситься висока керованість процесом; можливість отримання плівок тугоплавких матеріалів, хімічних сполук і сплавів заданого складу; краща адгезія плівок до поверхні тощо.

Суть методів йонно-плазмового напилювання тонких плівок полягає в обробці поверхні мішені-речовини йонами і вибиванні атомів (молекул) з мішені. Енергія йонів при цьому досягає кількох тисяч електрон-вольт.

Утворений атомний потік прямує на підкладинку, де відбувається конденсація речовини і формується плівка.

Розрізняють йонно-променеве розпорошення, здійснюване бомбардуванням мішені пучком прискорених йонів, сформованим в автономному йонному джерелі, і власне йонно-плазмове розпилення, при якому мішень є одним з електродів у газорозрядній камері, а її бомбардування здійснюється йонами, що утворюються в результаті газового розряду.

Для розпилення мішені використовуються йони інертних газів (зазвичай аргон високої чистоти). Джерелом йонів служить або самостійний тліючий розряд, або плазма несамостійного розряду (дугового або високочастотного).

У виробництві застосовують різні процеси йонно-плазмового напилювання, що відрізняються:

- характером живлячої напруги (постійна, змінна, високочастотна);
- способом збудження і підтримки розряду (автоелектронна емісія, термоемісія, магнітне поле, електричне високочастотне поле);
- кількістю електродів у газорозрядній камері (двохелектродні, трьохелектродні та багатоелектродні системи).

Характер взаємодії бомбардуючих йонів з поверхнею твердого тіла визначається їх енергією. При енергіях менших 5 еВ, взаємодія обмежується фізично і хімічно адсорбованими шарами, викликаючи їх десорбцію і обумовлюючи протікання різних хімічних реакцій.

При кінетичних енергіях, що перевищують енергію зв'язку атомів в кристалічній решітці, бомбардування викликає руйнування приповерхневого шару і викид атомів в газову фазу (розпилення).

Мінімальна енергія йонів, що призводить до вибивання атомів з поверхні, називається пороговою енергією розпилення. Її величина знаходиться в інтервалі енергій від 15 до 30 еВ.

Характеристикою процесу йонного розпилення служить коефіцієнт розпилення, який визначається кількістю атомів, вибитих з поверхні, що бомбардується, падаючим йоном.

При зростанні енергії бомбардуючих йонів понад 100 еВ коефіцієнт розпилення різко збільшується і в області 5...10 кеВ виходить на насичення. Подальше підвищення кінетичної енергії понад 100 кеВ призводить до зниження розпилення викликаного радіаційними ефектами і впровадженнями йонів в кристалічну решітку.

Розпилення викликається передачею імпульсу енергії від бомбардуючої частки атомам кристалічної решітки в результаті серії послідовних зіткнень. Передача імпульсу від йонів відбувається в перших атомних шарах кристалічних ґраток.

Наприклад, при бомбардуванні поверхні полікристалічної міді йонами аргону з енергією 1 кеВ глибина проникнення становить три атомні шари.

Найбільш поширеним у виробництві джерелом йонів є інертний газ аргон, що має масу, достатню для розпилення і характеризується відносно малою вартістю.

В установках потік атомів створюється в результаті бомбардування йонами плазмового розряду поверхні початкового напилюваного матеріалу, що знаходиться під негативним потенціалом або тліючого розряду (йонно-плазмове розпилення, різновидами якого є катодне, магнетронне розпилення), що є катодом, або за рахунок бомбардування прискореними йонами, емітованими автономним джерелом (йонно-променево розпилення).

### **3.3.1 Високочастотне індукційне нагрівання**

Високочастотне індукційне нагрівання – нагрівання матеріалів

електричними струмами, які індуюються змінним магнітним полем. Отже, це нагрівання виробів з провідних матеріалів (провідників) магнітним полем індукторів (джерел змінного магнітного поля).

Індукційне нагрівання виконується наступним чином.

Електропровідна (металева, графітова) заготовка поміщається у так званий індуктор, що представляє собою один або кілька витків дроту (найчастіше мідного).

У індукторі за допомогою спеціального генератора наводяться потужні струми різної частоти (від десятка Гц до декількох МГц), в результаті чого навколо індуктора виникає електромагнітне поле. Електромагнітне поле наводить у заготовці вихрові струми, які ірозігрівають заготовку.

Система «індуктор-заготовка» представляє собою трансформатор без осердя, в якому індуктор є первинною обмоткою. Заготовка є ніби вторинною обмоткою, що замкнена накоротко. Магнітний потік між обмотками замикається по повітрю.

На високій частоті вихрові струми витісняються утвореним ними ж магнітним полем в тонкі поверхневі шари заготовки (Скін-ефект), в результаті чого їх щільність різко зростає, і заготовка розігрівається.

Розташовані нижче шари металу прогріваються за рахунок теплопровідності. Важливий не струм, а велика його щільність. У скін-шарі щільність струму збільшується в  $e$  разів відносно густини струму у заготовці, при цьому в скін-шарі виділяється 86,4% тепла від загального тепловиділення. Глибина скін-шару залежить від частоти випромінювання: чим вище частота, тим тонше скін-шар. Також вона залежить від відносної магнітної проникності  $\mu$  матеріалу заготовки.

Розглянемо докладніше процес високочастотного індукційного нагрівання. Тигель з речовиною, що розпильюється, аналогічний тому, що показаний на рис.2.9, г, установлюють на теплоізоляційній підставці.

Нагрівання і розплавлювання речовини здійснюється високочастотним індуктором. Змінне електромагнітне поле викликає коливальні рухи полярних

молекул і заряджених частинок у речовині, що нагрівається.

Енергія, отримана частинками з електромагнітного поля, передається іншим атомам і молекулам. Завдяки цьому і відбувається безпосереднє нагрівання речовини в тиглі.

Час нагрівання невеликий і складає, у залежності від маси речовини і потужності ВЧ-генератора, від декількох секунд до десятих секунди. При випаровуванні матеріалу утворюється потік пари, спрямований до поверхні напилюваного виробу.

Процес проводять, у жорстких герметичних камерах, різних за конструктивним виконанням. Тиглі виготовляють з тугоплавких матеріалів. Наприклад, використовують тиглі, виготовлені з порошкової суміші нітриду бора і дібориду титану.

У порівнянні з резистивним нагріванням індукційне високочастотне нагрівання є значно більш ефективним.

Недоліком способу вакуумного конденсаційного напилювання з індукційним нагріванням речовини, що розпилюється, є досить висока складність устаткування і його вартість.

### **3.3.2 Катодне розпилення**

При катодному розпиленні для осадження тонких плівок напилюваний матеріал, використовують як катод в системі з тліючим розрядом в інертному газі. При цьому підкладинку, на яку треба нанести плівку, розташовують на аноді.

В камері, що містить анод і катод, створюють вакуум до  $10^{-4}$  Па, після чого роблять напуск інертного газу (зазвичай аргон при тиску  $1 \dots 10$  Па).

Для запалювання тліючого розряду між катодом і анодом подається висока напруга  $1 \dots 10$  кВ.

Позитивні йони газу, джерелом яких є плазма тліючого розряду, прискорюються в електричному полі у напрямку до катода і досягають його з

великою енергією, зростання якої відбувається в прикатодному просторі.

В результаті йонного бомбардування матеріал з катода розпилюється головним чином у вигляді нейтральних атомів, але частково і у вигляді йонів. Розпорошена речовина конденсується на всій навколишній площі, у тому числі на підкладках, розташованих на аноді.

Швидкість процесу напилювання визначається питомою потужністю у поверхні мішені, розміром зони ерозії, відстанню мішень-підкладка, матеріалом мішені і тиском робочого газу. Необхідно також враховувати той факт, що для запобігання розтріскуванню, сублімації або плавленню, мішень охолоджується водою, яка подається по системі каналів в катоді.

Тому для підтримки оптимальної температури отримання тонкоплівкових покриттів необхідно вибрати оптимальну швидкість подання охолоджувача (найчастіше є звичайна вода).

Перевагами методу катодного розпилення є простота, легкість виготовлення мішеней, а недоліками – низька швидкість напилювання, розігрів підкладки через бомбардування її поверхні йонами, малі площі напилювання.

Конструкція установки для катодного розпилення, показана на рис. 3.14, складається з газорозрядної камери 1, в яку вводиться робочий газ (зазвичай аргон) під тиском 1...10 Па; катода 2, що виконує функцію розпилюється мішені; анода 3 та закріпленої на ній підкладки 4.

Між анодом і катодом подається постійна напруга величиною кілька кіловольт, що забезпечує створення в міжелектродному просторі електричного поля напруженістю близько 0,5 кВ/см.

Анод заземлений, а негативна напруга до катода подається через ізолятор 5. Щоб виключити забруднення скляного ковпака камери, поблизу катода закріплюють екран 6.

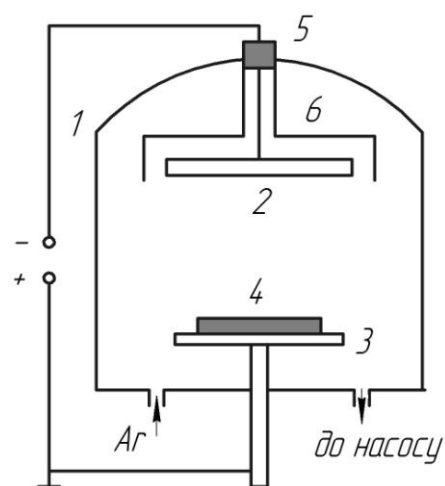


Рисунок 3.14 – Схема установки для катодного розпилювання (пояснення до рисунку наведено в тексті)



Електричне поле, що існує між катодом і анодом, прискорює електрони, що утворюються в міжелектродному просторі в результаті фотоемісії з катода, автоелектронної (польовий) емісії, впливу космічного випромінювання або інших причин.

Якщо енергія електронів перевищує енергію йонізації молекул робочого газу, то в результаті зіткнення електронів з молекулами газу виникає газовий розряд, тобто утворюється газорозрядна плазма.

Для того щоб електрон міг набрати необхідну для йонізації газу енергію, йому потрібно забезпечити мінімально необхідну довжину вільного пробігу. Тільки за цієї умови електрон, рухаючись без зіткнень, здатний збільшити свою енергію до необхідної величини.

Проте, якщо величина довжини вільного пробігу електронів близька до величини відстані між катодом і анодом, то основна частина електронів буде пролітати міжелектродний простір без зіткнень з молекулами робочого газу. Газорозрядна плазма згасне. Ці два фактори і визначають нижню і верхню межі тисків газу в камері.

Плазма, яка утворюється в результаті газового розряду складається з електронів, йонів та нейтральних молекул робочого газу. Йони під впливом електричного поля прискорюються і бомбардують катод-мішень.

Якщо енергія йонів перевищує енергію зв'язку атомів мішені, то відбувається її розпилення. Крім вибивання атомів з поверхні мішені, йони здатні вибити з неї вторинні електрони (вторинна електронна емісія).

Ці вторинні електрони прискорюються та йонізують молекули робочого газу; йони, які утворюються при цьому, бомбардують мішень, викликаючи вторинну електронну емісію, і процес повторюється.

Таким чином, газовий розряд підтримує сам себе і тому називається самостійним тліючим розрядом.

З підвищенням струму, що протікає через газорозрядну плазму, збільшується щільність йонного потоку та інтенсивність розпилення мішені.

При деякій щільності потоку, що залежить від умов охолодження мішені, починає проявлятися термоелектронна емісія.

Струм в розряді зростає, а сам розряд стає несамостійним, набуваючи характеру дугового розряду.

Для запобігання переходу самостійного тліючого розряду в дугове високовольтне джерело, живлення повинно мати обмеження по потужності, а мішень інтенсивно охолоджуватися.

Для опису процесів катодного розпилення мішені використовують моделі, засновані на двох механізмах.

Згідно першого механізму розпорошені атоми виникають в результаті сильного локального розігріву поверхні мішені самим падаючим йоном (модель "гарячої плями") або швидкої вторинної частки (модель "теплового клину").

Другий механізм полягає у передачі імпульсу падаючого йона атомам решітки матеріалу мішені, які, у свою чергу, можуть передати імпульс інших атомів решітки, викликавши тим самим каскад зіткнень (модель зіткнень).

Основною характеристикою ефективності процесу розпилення є коефіцієнт розпилення  $K_p$ , який визначається відношенням кількості вибитих атомів до кількості йонів, що бомбардують мішень:

$$K_p = N_{am}/N_{\text{йон}}$$

де  $N_{am}$  – кількість вибитих атомів;  $N_{\text{йон}}$  – кількість йонів

По суті коефіцієнт розпилення представляє собою середнє число атомів мішені, вибитих одним йоном.

Коефіцієнт розпилення залежить від енергії йонів  $E_i$ , його маси (роду робочого газу), матеріалу мішені і в деякій мірі від її температури і стану поверхні, кута бомбардування, тиску газу (за умови, що тиск не виходить за межі, при яких газорозрядна плазма гасне).

### 3.3.3 Магнетронне розпилювання-напилювання

Магнетронні системи з різними просторовими формами мішені дозволяють напилювати покриття на складні поверхні виробів, наприклад, зовнішні або внутрішні циліндричні поверхні виробів.

До переваг методу відноситься:

- одержання покриттів з багатьох матеріалів практично без зміни їхнього складу при розпиленні; високий коефіцієнт використання матеріалу, що наближається до одиниці;
- висока продуктивність процесу при магнетронній схемі розпилення (1 мкм/хв і вище); високий енергетичний рівень розпиленних атомів.

Недоліками методу є: низький коефіцієнт корисної дії процесу (~1%).

Велика частина енергії витрачається на нагрівання речовини, що розпилюється; недостатній ступінь йонізації потоку розпиленних частинок, особливо при діодній і тріодній схемах розпилення.

Великі можливості полягають в удосконалюванні магнетронної схеми розпилення. Так, ефективним є розпилення пучком прискорених йонів, одержуваних в окремих камерах.

Використовуючи магнітне поле, ефективність йонізації біля мішені може бути значно покращена. У буденних планарних діодних процесах йони утворюються відносно далеко від мішені і вірогідність витрат своєї енергії в результаті зіткнень досить велика.

Основними елементами такої системи є: плоский катод, виготовлений з напиленого матеріалу, анод, що встановлюється по периметру катода, магнітна система, зазвичай на основі постійних магнітів, і система водоохолодження. Силкові лінії магнітного поля, замикаючись між полюсами, перетинаються з лініями електричного поля.

Принцип дії установки оснований на гальмуванні електронів в схрещених електричних і магнітних полях.

Таким чином, в магнетронних пристроях при одночасній дії електричних і магнітних полів змінюється траєкторія руху електрона.

Електрони, емітовані катодом та йонізації, що утворюються в результаті, під дією замкнутого магнітного поля локалізуються безпосередньо над поверхнею розпиленого матеріалу.

Вони як би потрапляють в пастку, що утворюється, з одного боку, дією магнітного поля, що примушує рухатися електрони по циклоїдній траєкторії поблизу поверхні, з іншої – відштовхуванням їх електричним полем катода у напрямі до аноду.

Вірогідність і кількість зіткнення електронів з молекулами аргону і їх йонізація різко зростають.

Через неоднорідність дії електричних і магнітних полів в прикатодній зоні інтенсивність йонізації в різних ділянках різна.

Максимальне значення спостерігається в області, де лінії індукції магнітного поля перпендикулярні вектору напруженості електричного поля, мінімальне – де їх напрям співпадає.

Один з варіантів схем магнетронного розпилювача показано на рис.3.15.

Локалізація плазми в прикатодному просторі дозволяє отримати значно

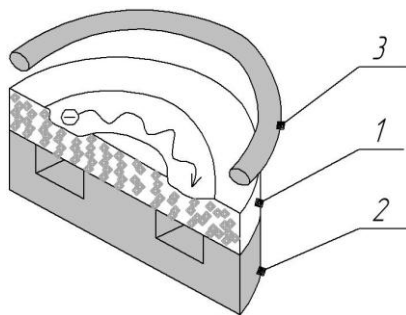


Рис. 3.15 – Схема установки для магнетронного розпилення:

1 – мішень, що одночасно є катодом розпилювальної системи, 2 – постійний магніт, який створює магнітне поле;

3 – кільцевий анод. Вище анода розташовується підкладка (на рисунку не показана), на якій формується плівка з матеріалу мішені

більшу щільність йонного струму при менших робочих тисках, і, відповідно, забезпечити високі швидкості розпилення.

Оскільки на невелику ділянку площі мішені припадає велика потужність, то мішені необхідно виготовляти без порожнеч і шпарин, щоб уникнути локального плавлення і розбрикування речовини.

Прагнення знизити тиск робочого газу в камері і збільшити швидкість розпилення мішеней призводить до створення методу магнетронного розпилення.

Подальше підвищення густини йонного потоку, а отже, і швидкості розпилення забезпечують магнетронні системи (рис.3.16).

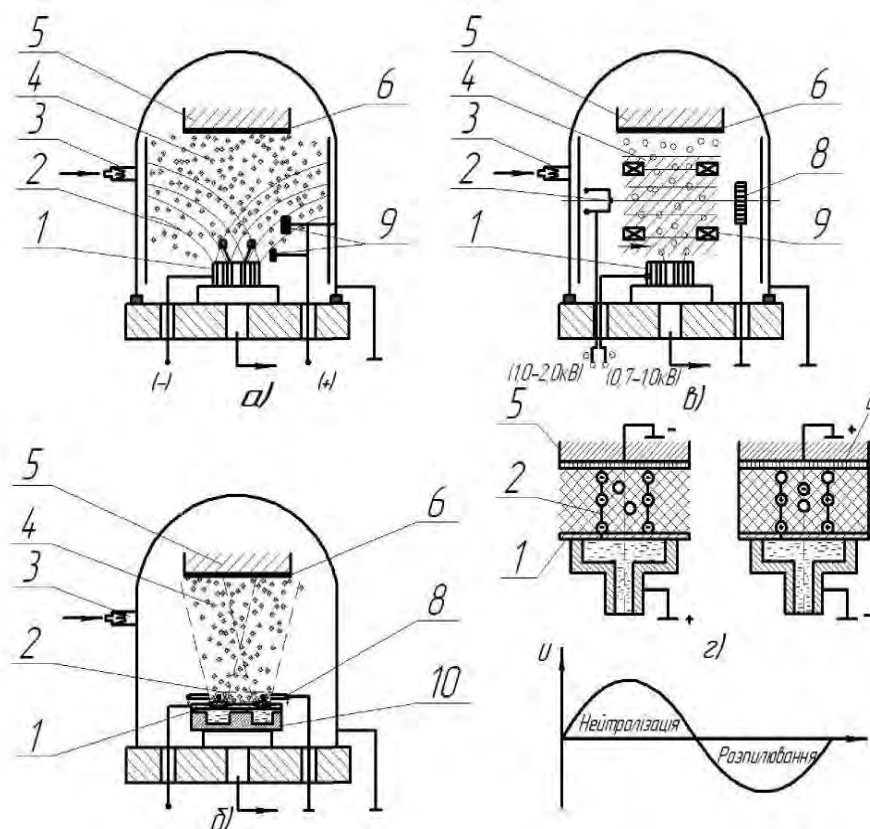


Рисунок 3.16 – Схеми напилювання покриттів катодним розпилювачем:

а – діодна; б – тріодна; в – магнетронна; г – діодна ВЧ-розрядом; 1 – речовина, що розпилюється (катод); 2 – тліючий розряд; 3 – наповнювач; 4 – потік розпилюваних частинок; 5 – напилюваний виріб; 6 – покриття; 7 – гарячий катод; 8 – анод; 9 – магнітна котушка; 10 – постійні магніти

Під речовиною (рис.3.16 б), що розпилюється – катодом 1 розташовують магніти 10. Силкові лінії у вигляді дуг замикаються між полюсами, утворюючи неоднорідне магнітне поле. Над катодом поміщають кільцевий анод 8.

При подачі постійної напруги (300...1000 В) між катодом і анодом виникає електричне поле напруженістю  $E$  і збуджується тліючий розряд. Силкові лінії електричного поля перпендикулярні поверхні катода і магнітним силовим лініям  $B$ .

Електрони, імітовані катодом під впливом схрещених полів рухаються по циклоїдальних траєкторіях. У площині, рівнобіжній площині катода, утворюється область замкнутого дрейфу електронів.

При русі електронів відбуваються багаторазові зіткнення з атомами робочого газу й іонізують його. Втративши велику частину своєї енергії електрони попадають на анод.

Складний, замкнутий рух електронів і обумовлює зростання концентрації йонів, поблизу матеріалу, який розпилюється.

Зона інтенсивного розпилення поверхні має вигляд замкнутої доріжки, розміри і форма якої визначаються геометрією магнітної системи.

У кільцеподібній зоні ступінь йонізації робочого газу наближається до 100%. Це дозволяє досягти високої густини йонного струму  $100\dots 200 \text{ A/m}^2$ . Завдяки цьому, швидкість розпилення наближається до електронно-променевого термічного випаровування або вибухового розпилення катода дугою низького тиску.

Гранична швидкість розпилення визначається теплопровідністю речовини, що розпилюється, і умовами його охолодження. Водяне охолодження речовини катода запобігає його високому нагріванню й оплавленню.

Відмінною особливістю магнетронного розпилювача є наявність двох схрещених полів – електричного і магнітного.

Якщо з мішені-катода емітувати електрон (за рахунок вторинної електронної емісії), то траєкторія його руху буде визначатися дією на нього цих полів. Під впливом електричного поля електрон почне рухатися до анода.

Дія магнітного поля на рухомий заряд призводить до виникнення сили Лоренца, спрямованої перпендикулярно швидкості. Сумарна дія цих сил призводить до того, що в результаті електрон буде рухатися паралельно поверхні мішені за складною замкнутою траєкторією, близькою до циклоїди.

Важливим є те, що траєкторія руху замкнута. Електрони будуть рухатися по ній до тих пір, поки не відбудеться кілька його зіткнень з атомами робочого газу, в результаті яких відбудеться їх йонізація, а сам електрон, втративши швидкість, переміститься за рахунок дифузії до аноду.

Таким чином, замкнений характер траєкторії руху електрона різко збільшує ймовірність його зіткнення з атомами робочого газу. Це означає, що газорозрядна плазма може утворюватися при значно більш низькому тиску, ніж у методі катодного розпилення.

Значить і плівки, отримані методом магнетронного розпилення, будуть чистішими. Інша важлива перевага магнетронних систем зумовлена тим, що йонізація газу відбувається безпосередньо поблизу поверхні мішені. Газорозрядна плазма локалізована поблизу мішені, а не "розмазана" в міжелектродному просторі, як у методі катодного розпилення.

У результаті різко зростає інтенсивність бомбардування мішені йонами робочого газу, тим самим збільшується швидкість розпилення мішені і, як наслідок, швидкість росту плівки на підкладинці (швидкість досягає кілька десятків нм/с).

Наявність магнітного поля не дає електронам, що мають високу швидкість, долетіти до підкладинки, не зіткнувшись з атомами робочого газу. Тому підкладинка не нагрівається внаслідок бомбардування її вторинними електронами.

Основним джерелом нагріву підкладинки є енергія, що виділяється при гальмуванні і конденсації атомів речовини мішені, в результаті чого температура підкладинки не перевищує 100...200 °С.

Це дає можливість напилювати плівки на підкладинки з матеріалів з малою термостійкістю (пластики, полімери, оргскло тощо).

### **3.3.4 Напилювання під дією високочастотного електромагнітного поля**

Розглянуті вище методи отримання тонких плівок використовують постійну напругу, що прикладається до електродів системи розпилення мішені.

Це дозволяє напилювати мішені тільки з електропровідних або напівпровідникових матеріалів.

Якщо мішень виконана з діелектрика, то при її бомбардуванні позитивно зарядженими йонами на ній дуже швидко буде накопичуватися позитивний заряд. Цей заряд створить електричне поле, яке буде гальмувати йони, що бомбардують мішень. Розпилення мішені дуже швидко припиниться.

Для розпилення діелектричної мішені необхідно між анодом і катодом-мішенню подавати змінну напругу. У цьому випадку мішень по черзі буде оброблятися потоками електронів і позитивно заряджених йонів.

При негативному потенціалі на мішені буде відбуватися її розпорошення йонами, а при позитивному потенціалі – нейтралізація заряду потоком електронів. Це в принципі дозволяє розпилювати мішені з діелектричних матеріалів, однак ефективність такого методу розпилення невисока.

Ефективність розпилення значно підвищується, якщо між анодом і катодом-мішенню подати змінну напругу частотою більше 10 МГц (зазвичай використовують частоту 13,56 МГц).

Підвищення ефективності при високочастотному розпиленні пояснюється наступним чином. Маса електронів значно менше маси йонів. Тому, маючи значно більшу рухливість, електрони встигають йти за швидкозмінним полем, переходячи з одного електрода на інший.

Йони, будучи набагато менш рухливими, не встигають помітно переміщатися в міжелектродному просторі, в результаті чого там утворюється об'ємний позитивний заряд йонів.

Крім того, кількість електронів, що надходять на мішень за пів періоду, значно перевищує ту кількість, яка необхідна для нейтралізації заряду йонів на мішені. У результаті на діелектричній мішені накопичується негативний заряд електронів.

Все це призводить до появи в міжелектродному просторі додаткового електричного поля, яке здатне прискорити частина йонів до великих енергій, що й збільшує ефективність розпилення мішені.



Слід відзначити ще одну важливу обставину. В умовах високочастотного розряду заряджені частинки (електрони й йони) здійснюють коливальний рух з амплітудою  $A$ , що становить:

$$A = \mu E_0 / \omega,$$

де  $\mu$  – рухливість частинки, що залежить від тиску газу;  $E_0$  – амплітуда направленості змінного електричного поля;  $\omega$  – циклічна частота напруги живлення.

Якщо відстань між електродами перевищує амплітуду  $A$ , то на електроди надходять тільки ті частинки, які знаходяться від електрода на відстані, що не перевищує  $A$ .

При цьому суттєвим є те, що в середній частині розряду електрони здійснюють осцилюючі рухи, ефективно йонізуючи газ, тому високочастотний розряд може існувати при більш низькому тиску, і потреба в складній трьохелектродній системі відпадає.

Завдяки пониженому тиску в газорозрядній камері, високочастотні системи з успіхом використовують для розпилення не тільки діелектричні мішені, але й мішені з металів і напівпровідників.

За допомогою напилювання дією високочастотного електромагнітного поля з'явилася можливість отримувати плівки непровідних матеріалів через відсутність ефекту накопичення заряду на поверхні мішені.

Більшість йонів немобільна в умовах високочастотного напилювання (5...30 МГц) на відміну від електронів, які чутливі до коливань потенціалу, що прикладається.

Якщо електрод під'єднується до радіочастотного генератора, на електроді з'являється негативна напруга внаслідок відмінності в рухливості між електронами й йонами.

Напилювання може виконуватись при досить низьких тисках (0,67...2,0 кПа) порівняно з планарним магнетронним напилюванням через більш високу частоту коливань електронів і їх більшу енергію, отже, більша кількість зіткнень може призводити до йонізації.

### 3.3.5 Вакуумне конденсаційне напилювання покриттів термічним випаровуванням

Розпилення матеріалу покриттів здійснюється за допомогою його термічного випаровування [45, 46]. Найбільш висока ефективність випаровування досягається при нагріванні матеріалу вище температури його плавлення.

Однак можливе утворення потоку з достатньою для напилювання концентрацією частинок і при випаровуванні твердого матеріалу (хром, нікель, титан).

На рис.3.17 наведена узагальнена схема процесу напилювання покриттів термічним випаровуванням розплавленого матеріалу.

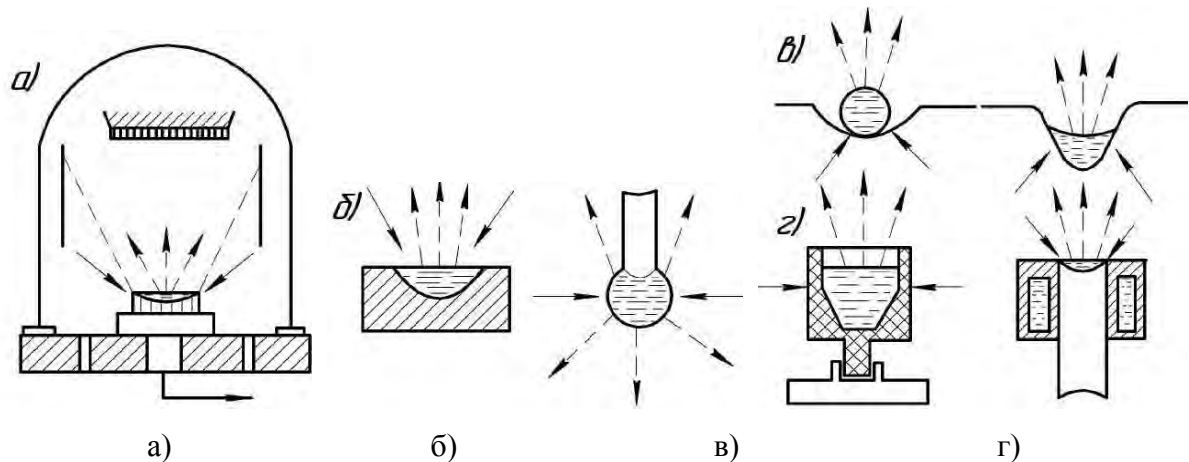


Рис. 3.17 – Узагальнена схема вакуумного конденсаційного напилювання покриттів термічним випаровуванням (а) і способи випаровування речовини, що розпильюється, (б–г): суцільними стрілками умовно показане підведення теплоти до матеріалу, що розпильюється; пунктирними – потік пари

Для будь-якого способу напилювання необхідний випарник. Його призначення – утримувати розплавлений матеріал при температурі, достатній для одержання необхідного тиску пари (1...100 Па).

Для більшості матеріалів, що використовуються як покриття, ці температури перевищують 1300...2300 К.

Найбільш чистий потік пари забезпечується при локальних способах нагрівання й утримання розплавленого матеріалу (рис.3.17, б).

При інших способах нагрівання неминуче контактування розплавленого матеріалу або з матеріалом тигля (рис.3.17, г), або з матеріалом нагрівача – прямий резистивний нагрів (рис.3.17, б).

При «контактному» нагріванні необхідно забезпечувати мінімальний ступінь взаємодії розплавленого матеріалу з тиглем або нагрівачем. Крім того матеріал тиглів і нагрівачів вибирають з незначною пружністю пари і високою стабільністю хімічного складу.

При дотриманні названих вимог вдається уникати істотного забруднення покриттів домішковими частинками.

### **3.3.6 Вакуумне конденсаційне напилювання покриттів вибуховим розпиленням**

Вибухове розпилення здійснюють локальним впливом на напилювану поверхню енергетичних імпульсів. У результаті цього в мікроділянках створюються умови для високошвидкісного випаровування твердої речовини.

При густинах енергії  $10 \dots 10^3$  Вт/см<sup>2</sup> на поверхні матеріалу реалізується розпилювально-випаровувальний процес з утворенням потоку розпилюваних частинок.

У більшості випадків продукти розпилення ізотропно розлітаються в межах півсфери.

Основна частина продуктів ерозії складається з парової фази. Практично завжди процес розпилення – випаровування супроводжується утворенням дрібних частинок конденсованої фази.

Тверді або рідкі частинки мають розмір від часток до десятків мікронів і розлітаються зі швидкістю  $1 \dots 10$  м/с.

Такі частинки часто називають краплинною фазою потоку. Однією з причин появи краплинної фази є оклюзія газів, нерівномірність мікро- і макроструктури речовини, що розпилюється, й інші особливості. Перехід їх у покриття часто неприпустимий.

Тому при напилюванні покриттів способами вибухового розпилення необхідні пристрої для відділення конденсованої фази від основного потоку напилюваних частинок.

Рівень сучасної техніки дозволяє здійснювати вибухове розпилення із застосуванням різних імпульсних джерел теплоти, що переміщуються по поверхні речовини, яка розпилюється.

Це може бути електронний або лазерний промінь, електричні розряди тощо.

### 3.3.7 Напилювання покриттів вибуховим розпиленням матеріалу дугою низького тиску

Найбільш ефективно процес розпилення речовини здійснюється при подачі на нього негативного потенціалу джерела живлення [47]. Таку дугу називають дугою зворотної полярності або катодною формою дуги.

На рис. 3.18 показана схема вакуумного напилювання покриттів розпиленням катода дугою низького тиску.

Для ведення процесу в камері створюється вакуум  $10 \dots 10^{-3}$  Па. Між матеріалом-катодом 2, що розпилюється, і мідним водоохолоджуваним анодом 4 збуджується дуговий розряд.

Для цього застосовують силові джерела живлення постійного струму 1 з напругою холостого ходу  $60 \dots 80$  В.

Для первісного збудження дуги (пробою міжелектродного простору) використовують різні схеми (допоміжний електрод, плавкі вставки тощо).

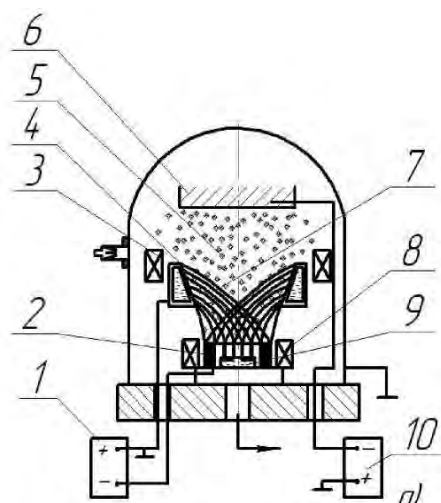


Рис. 3.18 – Схема вакуумного напилювання покриттів розпиленням катода дугою низького тиску 1, 10 – джерела живлення постійного струму;  
2 – катод; 3, 8 –

Для стабілізації катода в межах площі речовини, що розпилюється, передбачена електромагнітна котушка 8.

Дуговий розряд 7 існує в парах матеріалу катода. В окремих катодних плямах, що складаються, у свою чергу, з окремих елементарних комірок відбувається безперервний процес мимовільного розпаду комірок і безперервне утворення нових.

Густина струму в катодних плямах складає  $10 \dots 10^3$  А/см при частоті коливань такого ж порядку. В цьому випадку дуга мимовільно виконує роль імпульсного джерела теплоти.

Стійкість дуги залежить від того, наскільки легко випаровується матеріал катода під дією потужності, яка виділяється в катодних плямах. Звичайно, катодні плями переносять струм від одиниць до сотень ампер. Густина потужності  $10 \dots 10^3$  Вт/см<sup>2</sup>.

Розподіл кількості плям по поверхні описується законом Гауса, їх переміщення підпорядковане броунівському рухові зі швидкістю від десятих часток до декількох метрів у секунду.

Відштовхуючись один від одного, вони рухаються до периферійної площі катода. Необхідною умовою генерації потоку напилюваних частинок є великі потужності, які виділяються в катодних плямах і, відповідно, високий тиск пари, що утворюють катодні струми.

Відомо, що найбільш стійко процес розпилення речовини катода протікає при його охолодженні водою 9 (рис. 3.18)

При катодному розпиленні застосовують аноди, які не піддаються ерозії. Їх робота повинна протікати в ненапруженому тепловому режимі. Варто прагнути до мінімального спаду анодного потенціалу і дифузійного розподілу розряду по поверхні анода.

При цьому знижується як абсолютна величина енергії, виділеної на аноді, так і величина питомої енергії на одиниці площі.

Анодна пляма переміщається по поверхні зі швидкістю близько  $10^4$  м/с. Це, значною мірою, і оберігає анод від руйнування.

Пари розпиленої речовини, проходячи через дуговий розряд, значною мірою йонізуються. У залежності від умов ведення процесу ступінь йонізації знаходиться в широких межах і складає від 20 до 90%.

Завдяки цьому (рис. 3.18) з'являється можливість формувати потік частинок 5 у напрямку поверхні напилювання 6. На практиці використовують два способи впливу на йонізовані частинки потоку: електромагнітним впливом і подачею на напилений виріб негативного зсуву.

В електромагнітних (холловських) торцевих прискорювачах 3 прискорення частинок здійснюється під дією сили Ампера.

Для подачі на виріб негативного потенціалу передбачений високовольтний випрямляч 10, що забезпечує регулювання напруги в широких межах.

Спосіб напилювання покриттів вибуховим розпиленням катода дугою низького тиску розроблений Харківським фізико-технічним інститутом і названий способом КІБ (конденсація в поєднанні з йонним бомбардуванням). При удосконалюванні цього способу додатково введений холлівський плазмовий прискорювач.

Спосіб також часто називають йонно-плазмовим вакуумним напилюванням, відзначаючи тим самим формування покриттів переважно з йонізованого потоку частинок.

Вакуумне конденсаційне напилювання вибуховим розпиленням матеріалу дугою низького тиску може бути використане для нанесення покриттів різного призначення з багатьох матеріалів. Особливе поширення метод одержав при вакуумному реакційному напилюванні оксидних покриттів.

Переваги методу: універсальність за розпиленими речовинами і покриттями; висока продуктивність процесу ( $V_n = (1,7...5) \cdot 10^{-4}$  м/с і вище); висока якість покриттів, особливо адгезійна міцність; підвищена кількість параметрів процесу і гнучкість їх регулювання; спрощене одержання покриттів з рівномірною товщиною.

До недоліків методу варто віднести наявність у потоці значної кількості

конденсованої фази. Це ускладнює установки для напилювання за рахунок введення додаткових вузлів для сепарації потоку.

Перспективним напрямком у розвитку методу є застосування анодної форми дуги (рис.3.18), використання сканувального імпульсного лазерного й електронного променя тощо.

### **3.3.8 Реактивне розпилювання**

При реактивному розпиленні в газорозрядну камеру поряд з робочим газом (зазвичай аргоном) додається невелика кількість реакційного активного газу (кисню, азоту тощо), в результаті чого на підкладинці утворюється плівка з хімічної сполуки, утвореної атомами мішені і активного газу.

Якщо, наприклад, мішень виготовлена з алюмінію, а як активний газ використовують кисень, то на підкладинці отримується плівка з оксиду алюмінію; якщо ж у камеру вводять азот, то вийде плівка з нітриду алюмінію.

Окрім оксидних і нітридних плівок, таким способом можна одержувати карбідні і сульфідні плівки, додаючи в камеру відповідно метан  $\text{CH}_4$  або пари сірки. Для отримання хімічної сполуки необхідно чітко визначити парціальний тиск активного газу, залежно від матеріалу мішені.

Тому частіше виходять не хімічні сполуки, а тверді розчини. На основі однієї мішені з якого-небудь металу і різних активних газів можна отримувати широку гаму властивостей плівок – від провідних і низькоомних резистивних до високоомних резистивних і діелектричних.

Використовувати реактивне розпорошення замість безпосереднього розпилення мішені з хімічної сполуки доцільно тоді, коли коефіцієнт розпилення цієї хімічної сполуки (оксиду, нітриду і так далі) низький, або тоді, коли технологічно важко виготовити масивну мішень з цього з'єднання.

Крім того, реактивне розпорошення створює умови для гнучкого управління властивостями плівок при створенні багат шарових структур (наприклад, плівкових конденсаторів).

У загальному випадку процес осадження плівок при реактивному розпиленні обумовлений трьома механізмами, що діють паралельно:

- утворення хімічної сполуки на поверхні мішені та її розпорошення;
- утворення хімічної сполуки в просторі «мішень – підкладинка» і осадження її на підкладинку;
- взаємодія утворених на підкладинці атомів мішені з атомами активного газу.

В умовах невисокого тиску газу в камері ймовірність другого механізму дуже мала і його внесок у загальний процес формування плівки на підкладинці незначний.

Що стосується співвідношення внесків першого і другого механізмів, то це залежить від умов розпилювання, а саме, від роду матеріалу мішені і від роду активного газу, від загального тиску газової суміші в камері і від парціального тиску активного газу; від відстані між мішенню і підкладинкою.

На практиці часто зменшення тиску парціального газу при інших рівних умовах збільшує ймовірність утворення з'єднання безпосередньо на підкладинці. У більшості випадків необхідні реакції повністю протікають при утриманні активного газу в газовій суміші (аргон + активний газ) порядку одиниць відсотків.

### **3.4 Йонно-променеві методи отримання тонких плівок**

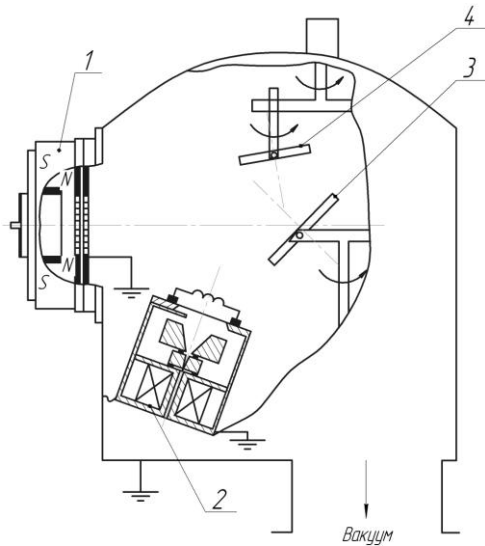
Тонкі плівки різних матеріалів можна наносити на підкладинку, розпорошуючи матеріал мішені пучком йонів інертних газів. Основні переваги цього методу нанесення плівок у порівнянні з методом йонно-плазмового розпилення полягають у наступному:

- можливість нанесення плівок матеріалів складного складу із збереженням компонентного складу мішені;
- малий робочий тиск у технологічній камері, обмежений лише швидкістю відкачування вакуумної системи, а не умовами підтримки розряду;
- відсутність електричних полів в області підкладинки, що особливо важливо при нанесенні діелектричних плівок на підкладинки з провідних матеріалів;



– можливість керування зарядами в осаджуваній діелектричній плівці за допомогою електронів, що емітуються катодом нейтралізації.

Йонно-променевий метод найбільш ефективний для нанесення плівок багатокомпонентних матеріалів, різних діелектриків, магнітних матеріалів. Установка йонно-променевого розпилення показана на рис. 3.19.



Установка містить джерело йонів на основі двокаскадного самостійного розряду з холодним порожнистим катодом 1 і модифікований варіант джерела йонів Кауфмана з відкритим торцем 2.

Джерело йонів 1 служить для розпилення пучком йонів аргону з енергією 0,8 кеВ і щільністю струму 0,3 мА/см<sup>2</sup> мішені 3 чистотою не нижче 99,8%.

По напрямку потоку розпилюваного матеріалу встановлено підкладки, закріплені на чотирьох позиціях обертового елемента 4.

Потік йонів аргону з середньою енергією 80 еВ і щільністю струму 0,45 мА/см<sup>2</sup> з джерела йонів 2 служить для очищення та активації поверхні робочої підкладки протягом 2 хвилини перед нанесенням плівки.

Джерело йонів 2 під час нанесення плівки відключається, подача аргону через нього припиняється, а термокатод використовується для нагріву поверхні робочої підкладки. У цьому методі для розпилення використовується пучок частинок високої енергії.

Для створення таких потоків частинок з контрольованою енергією розроблені системи йонних гармат (рис.3.20).

Технологія йонно-променевого розпилення полягає у бомбардуванні мішені заданого складу пучком йонів з енергією до 5 кеВ з подальшим осадженням розпорошеного матеріалу на підкладку.

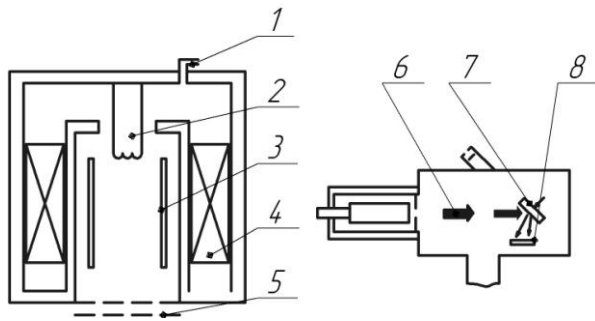


Рис. 3.20 – Схема йонно-променевого розпилення:

а – схема йонної гармати, б – схема напілювання;

Однією з переваг цієї технології є можливість проведення реактивних і нереактивних процесів в одній камері без переналагодження (наприклад, з мішені Si можна отримувати покриття Si, SiO<sub>2</sub>, Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>), можливість нанесення покриттів на термочутливі підкладки (оскільки процес нанесення характеризується низькими температурами до 900 °С).

Крім того можливе перенесення нанокompatитних матеріалів мішені на підкладку без зміни їх властивостей.

У більшості випадків йонно-променево розпилення проводиться при енергії йонів 0,1...1 кеВ, що забезпечує підтримку низької температури підкладки і обмежує її радіаційне ушкодження.

При енергії понад 1 МеВ йони проникають так глибоко, що лише невелика кількість поверхневих атомів розпилюється, коефіцієнт розпилення зменшується.

Розпилення, таким чином, є процесом, в якому збільшення енергії йонів неефективне. Коефіцієнт розпилення матеріалу залежить від типу бомбардуючих його йонів.

Атомна маса йона є одним з чинників, що визначають величину імпульсу, яка може бути передана атомам підкладки. При йонно-променевому розпиленні, найширше використовується інертний газ аргон, тому, що забезпечує високий коефіцієнт розпилення, є дешевим і легко доступний.

При цьому стехіометрія формованого покриття ідентична мішені.

Ця сучасна технологія призначена для нанесення прецизійних наносарових покриттів з високою щільністю і низькою шорсткістю.

Додатковими перевагами технології йонно-променевого розпилення є

Коефіцієнт розпилення залежить не лише від природи бомбардуючих йонів, але й від природи матеріалу мішені, причому визначається положенням розпиляного елемента в періодичній системі і обернено пропорційний до теплоти сублимації.

Часто використовувані в мікроелектроніці матеріали: паладій, платина, золото – мають порівняно високий коефіцієнт розпилення, тоді як вуглець, титан і тантал – низький.

Є установки йонно-променевого розпилення, що містять два йонні джерела: джерело йонів з холодним порожнистим катодом на основі самостійного двохкаскадного розряду низького тиску для розпилення мішеней і джерело йонів Кауфмана холловського типу з відкритим торцем для створення асистуючого потоку низькоенергетичних йонів.

Йонно-променево розпилення є методом анізотропного розпилення з дуже високим розділенням, який забезпечує високу якість покриттів, відтворюваність і вносить мінімальне забруднення.

### **3.5 Молекулярно-променева епітаксія**

Молекулярно-променево епітаксія – епітаксіальний ріст в умовах надвисокого вакууму. Цей метод дозволяє вирощувати гетероструктури заданої товщини з моноатомно гладкими гетеромежами та із заданим профілем легування.

Існують два основних технологічних методи епітаксії, що дозволяють формувати багат шарові структури з надтонкими шарами. Це молекулярно-променево і газофазна епітаксії, в тому числі з використанням металоорганічних сполук і гідридів [48, 49].

Молекулярно-променево епітаксії проводиться у вакуумі і оснований на взаємодії декількох молекулярних пучків з нагрітою монокристалічною підкладкою.

Основними перевагами методу є: низька температура процесу і висока точність управління рівнем легування.

Зниження температури процесу зменшує дифузію домішки з підкладки і автолегування.

Це дозволяє отримувати якісні тонкі шари. Легування при використанні даного методу є безінерційним (на відміну від епітаксії з газової фази), що дозволяє отримувати складні профілі легування.

Молекулярно-променева епітаксія полягає в осадженні випарів елементарних компонентів на підігріту монокристалічну підкладку.

Цей процес показано на рис. 3.21, на якому наведені основні елементи для одержання сполуки (GaAs).

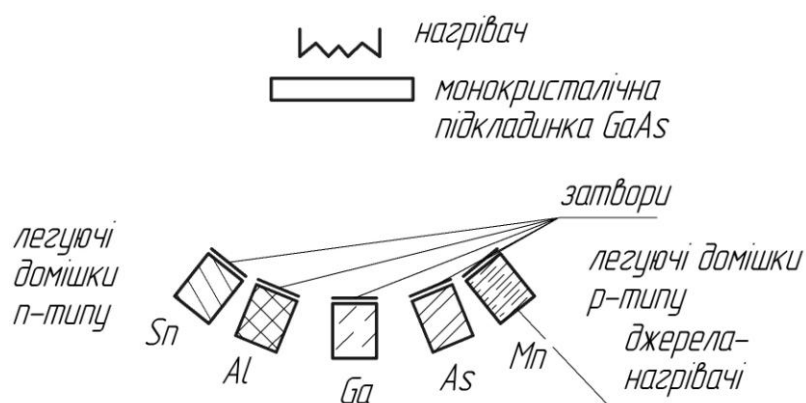


Рис. 3.21 – Схема установки молекулярно-променевої епітаксії

Кожен нагрівач містить тигель, що є джерелом одного із складових елементів півки. Температура нагрівачів підбирається таким чином, щоб тиск пари випаровуваних матеріалів був достатнім для формування відповідних молекулярних пучків.

Випаровувана речовина з відносно високою швидкістю переноситься на підкладку в умовах вакууму. Нагрівачі розташовуються так, щоб максимуми розподілів інтенсивності пучків перетиналися на підкладці.

Підбором температури нагрівачів і підкладки отримують півки зі складним хімічним складом.

Додаткове управління процесом нарощування здійснюється за допомогою заслінок, розташованих між нагрівачем і підкладкою. Використання цих заслінок дозволяє різко переривати або відновлювати попадання будь-якого з молекулярних пучків на підкладку.

Для процесу епітаксії потрібні спеціальні добре очищені підкладинки з атомарногладкою поверхнею.

У основі методу лежить осадження випаровуваної в молекулярному джерелі речовини на кристалічну підкладинку.

Джерело, в якому формуються молекулярні і атомні пучки, є камерою, сполученою з високовакуумним об'ємом за допомогою отвору в тонкій стінці або вузького капіляра в товстій стінці.

Молекули або атоми вводяться в камеру джерела у вигляді газу або пари при тиску порядку сотих Паскаля.

Для збільшення інтенсивності пучків застосовують джерела з декількома отворами або капілярами, відстань між якими має бути дещо більше їх діаметра.

Зіткнення з частками залишкового газу руйнують молекулярні і атомні пучки, тим швидше, чим гірше вакуум.

Довжина молекулярних і атомних пучків в ідеальному вакуумі була б надзвичайно велика, оскільки можливі були б тільки зіткнення "наздоганяння". Незважаючи на досить просту ідею, реалізація цієї технології вимагає надзвичайно складних технічних рішень.

Основні вимоги до установки епітаксії наступні:

- у робочій камері установки необхідно підтримувати надвисокий вакуум (близько  $10^{-8}$  Па);
- чистота випаровуваних матеріалів повинна досягати 99,999999 %;
- наявність молекулярного джерела, здатного випаровувати тугоплавкі речовини (такі як метали) з можливістю регулювання щільності потоку речовини.

Особливістю епітаксії є невисока швидкість зростання плівки (зазвичай менше 1 мкм за хвилину).

### 3.5.1 Вакуумне конденсаційне напилювання покриттів йонним розпиленням

Вакуумне конденсаційне напилювання покриттів йонним розпиленням – процес при якому речовина, що розпилюється, бомбардується прискореним потоком позитивно заряджених йонів (рис.3.16).

Найчастіше для цих цілей використовують тліючий розряд при невисокому розрідженні в камері (0,1...1 Па).

На речовину, що розпилюється, подають негативний потенціал і він виконує в тліючому розряді роль катода.

Тому часто зустрічається інша назва процесу – напилювання покриттів катодним розпиленням.

Для утворення позитивних йонів у розряді використовують аргон або інші гази, що подають у камеру через спеціальний наповнювач.

Якщо в камеру подаються активні гази (азоту та ін.), то відбувається процес реакційного напилювання покриттів.

Розпилення катода відбувається за такими механізмами:

- вибивання частинок (атомів, молекул) у результаті прямої передачі імпульсу позитивного йона поверхні розпилення;
- у зоні удару енергія, що виділяється, створює умови, подібні з вибуховим випаровуванням речовини, що розпилюється.

У момент зіткнення з речовиною, що розпилюється, йон передає частину енергії кристалічним ґраткам.

Розпилення відбувається, якщо енергія йона перевищує деяке граничне значення.

Для більшості матеріалів граничні значення лежать в інтервалі 1...100 еВ. Із збільшенням енергії йонів розпилення підсилюється.

Спостерігається вихід атомів з матеріалу, що розпилюється, із глибини до 8 нм (20 атомних шарів).

Поширення різні схеми катодного розпилення, що відрізняються умовами утворення плазми тліючого розряду: діодна, тріодна і магнетронна.

*Діодна схема йонного розпилення.* Речовину, що розпилюється, у вигляді

пластини (диска) товщиною кілька міліметрів з розміром поверхні близьким до розміру поверхні напилюваного виробу, зміцнюють на водоохолоджувальному електроді-катоді, до якого підводять негативний потенціал від джерела живлення.

Другий електрод (анод) розміщують на відстані в декілька сантиметрів від катода (рис.3.16, а). У ряді випадків анод може служити опорою для установки і закріплення напилюваного виробу.

На анод подається позитивний потенціал джерела. Разом з камерою анод знаходиться під потенціалом землі. Умови існування тліючого розряду при діодній схемі процесу ускладнюють.

Тому процес ведуть при максимально високому припустимому тиску робочого газу (1...10 Па), і підвищеній напрузі джерела живлення (5...10 кВ).

Незважаючи на це, реалізовані густини йонного струму не перевищують 1...50 А/м<sup>2</sup>. Швидкість розпилення катода, а отже, і швидкість конденсації невелика і складає 0,2...2 нм/с.

Утворенні вторинні високоенергетичні електрони (3...5 кВ) бомбардують поверхню напилювання, сприяючи перегріву виробу.

Діодну схему катодного розпилення застосовують в основному для напилювання тонких плівкових шарів при виробництві інтегральних схем та інших виробів радіоелектронної техніки.

Для напилювання захисних покриттів ця схема не ефективна. Одним з різновидів діодної схеми є високочастотне катодне розпилення (рис.3.16, г).

Звичайні способи катодного розпилення не дозволяють проводити напилювання покриттів з діелектриків.

У процесі йонного бомбардування на поверхні діелектрика, що розпилюється, накопичується позитивний заряд.

Унаслідок цього поле концентрується поблизу матеріалу, що розпорошується, а не в розпилюваному газовому середовищі.

Густина потоку йонів і їхня енергія різко падають. Розпилення практично припиняється.

При високочастотному розпиленні завдяки змінному впливові на матеріал, що розпилюється, електронів та йонів заряд не утвориться. Цим обумовлене активне розпилення діелектриків.

Позитивний заряд, що накопичується на об'єкті, що розпилюється, нейтралізується електронами протягом позитивного півперіоду. Розпилення матеріалу відбувається тільки в негативні півперіоди.

Розходження в рухливості йонів і електронів створює навколо електродів оболонку, збагачену йонами. Ці йони бомбардують поверхню, викликаючи її розпилення.

Високочастотне йонне розпилення найчастіше застосовують для напилювання тонких діелектричних плівок.

*Триодна схема йонного (катодного) розпилення.* Для підвищення чистоти одержуваної на підкладинці плівки, процес йонно-плазмового розпилення проводять при якомога меншому тиску робочого газу.

Однак, зниження тиску призводить до того, що при великій довжині вільного пробігу електронів ймовірність їх зіткнення з атомами робочого газу стає мізерно малою, і газовий розряд гасне.

Тому для підтримки розряду в камері й забезпечення розпилення мішені при низьких тисках необхідні спеціальні заходи.

Прагнення підвищити ступінь йонізації робочого газу в тліючому розряді, тим самим, збільшити кількість йонів, які бомбардують, призвело до створення трьохелектродної схеми процесу (рис. 3.16, б;).

Таким чином, в трьохелектродній схемі катодного розпилення (рис. 3.22) є три незалежно керованих електрода: термокатодом, анод і мішень, потенціал якої щодо термокатодом становить кілька кіловольт.

Гарячий катод 7 є додатковим джерелом для електронів.

Для збудження розряду між гарячим катодом і анодом 8 прикладають високу напругу (1...2 кВ). Найбільша ефективність йонізації газу досягається за рахунок надання електронам складного руху.

Цю роль виконує магнітна котушка 9. Магнітне поле, впливаючи на



тліючий розряд, змінює головним чином, характер руху електронів. На більш важкі йони магнітне поле впливає слабо.

В основному застосовують подовжнє магнітне поле, рівнобіжне електричному полю в темному катодному просторі. Під впливом магнітного поля електрони роблять більш складні рухи навколо магнітних ліній, наприклад, по спіралі.

Зростає ефективна довжина шляху електронів і, отже, збільшується ступінь йонізації робочого газу. Допоміжний катод, анод і котушка складають генератор плазми, незалежно від речовини, що розпилюється, і напиленого виробу.

Напилений виріб розташовують поблизу плазми або занурюють виріб у неї. Легко бачити, що напруга, яка подається на речовину, що розпилюється, (катод), не впливає на розряд, що створює плазму.

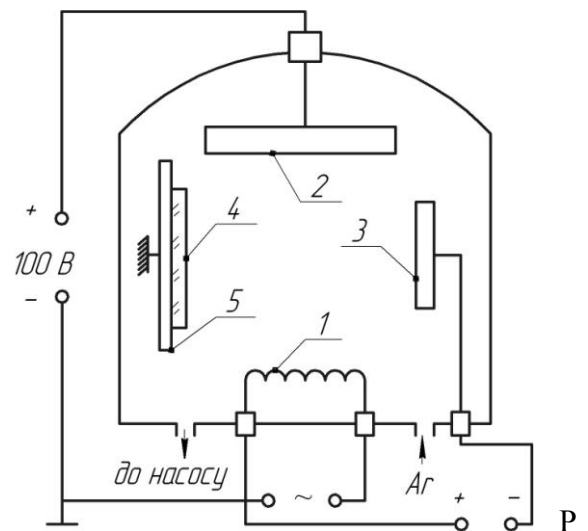
Це дозволяє регулювати прискорювальну напругу, не застосовуючи її високих значень. Допускається велика гнучкість у виборі форми і положення катода, що розпилюється.

На речовину, що розпилюється, (холодний катод) подається негативний потенціал напругою (0,7...1,0 кВ). Створюються умови прискорення йонів з області гарячого катода в напрямку речовини, що розпилюється.

На анод подається позитивний зсув відносно напилюваного виробу. Це запобігає рухові електронів до напилюваної поверхні і знижує небезпеку перегріву виробу.

Після досягнення в камері вакууму порядку  $10^{-4}$  Па термокатодом розігрівають і в камеру подають інертний газ при тиску 0,05...1 Па.

У результаті термоелектронної емісії з катода інтенсивно випускаються електрони, що прискорюються вертикальним електричним полем.



исунок 3.22 – Трьохелектродна система розпилення: 1 – термокатод, 2 – анод, 3 – мішень; 4 – підкладинка; 5 – тримач підкладинок

При напрузі між термокатодом і анодом близько 100 В виникає несамостійний газовий розряд, при цьому розрядний струм досягає декількох ампер.

Мішень, що має негативний потенціал щодо катода, відтягує на себе значну частину йонів, що утворюються в газовому розряді, і прискорює їх. У результаті бомбардування мішені йонами відбувається її розпорошення, і розпорошені атоми осідають на підкладинці, формуючи тонку плівку.

Такі трьохелектродні системи, в яких електричні ланцюги розряду і розпилення розділені і управляються незалежно один від одного, забезпечують гнучкість управління процесом.

Швидкість осадження становить одиниці нанометрів в секунду, що в кілька разів перевищує аналогічний показник для двоелектродної схеми катодного розпилення.

Подальший розвиток трьохелектродних систем розпилення призвело до використання автономних йонних джерел. Йонне джерело представляє собою газорозрядну камеру з термокатодом, в яку подається робочий газ під тиском  $\sim 0,5$  Па, що забезпечує високу концентрацію йонів.

Газорозрядна камера відділена від камери осадження отворами, що калібруються, завдяки чому забезпечується перепад тисків, і тиск в камері осадження, де розташовані мішень і підкладинка, складає  $\sim 0,015$  Па.

Частина йонів надходить через отвори в камеру осадження, прискорюється і розпилює мішень.

Така конструкція дозволяє збільшити швидкість розпилення мішені і підвищити чистоту осаджених на підкладинці плівок. Тріодна схема процесу розпилення катоду значною мірою усуває недоліки, властиві діодній схемі. Процес ведуть при більш низьких тисках робочого газу ( $10^{-1}$  Па і нижче). Продуктивність розпилення зростає в кілька разів.

### **3.5.2 Вакуумне конденсаційне реакційне напилювання покриттів**

Покриття з деяких карбідів, нітридів, оксидів й інших сполук не можуть бути напилені звичайними вакуумними конденсаційними методами. Відбувається часткове або повне їхнє розкладання.

Такі сполуки в покриттях доцільно одержувати за допомогою реакцій між атомами парового потоку металу й атомами спеціально введеними у камеру хімічно активних газів. Молекули сполук утворюються при зіткненні атомів реагуючих елементів.

Наприклад, при зіткненні атомів азоту і титану утворюються молекули нітриду титану; кисню і титану – оксиди титану тощо. Синтез сполук, в основному, відбувається на поверхні напилювання. Залежить від швидкості надходження атомів у зону реакції, енергії частинок, що конденсуються, коефіцієнта конденсації, температури напилювання тощо.

Більш високий тиск газів у камері при реакційному конденсаційному напилюванні в порівнянні з прямим випаровуванням або розпиленням збільшує імовірність зіткнення і дифузійного розсіювання конденсованих атомів й йонів.

У результаті покриття осаджується і на «затінених» ділянках напиленого виробу, наприклад, на зворотній стороні. Цей ефект проявляється тим інтенсивніше, чим вищий тиск у камері.

Особливість реакційного напилювання дозволяє одержувати рівномірні покриття на відносно складних поверхнях без переміщення невеликих за габаритами виробів. Реакційне осадження можна проводити з використанням усіх раніше розглянутих методів вакуумного конденсаційного напилювання.

### **3.6 Обладнання для отримання покриттів фізичними методами**

Принципові структурно-технологічні схеми установок для вакуумного конденсаційного напилювання покриттів, незважаючи на їх різноманітність, у тому або іншому вигляді мають такі основні системи та пристрої [50, 51]:

- вакуумну систему, що включає робочу камеру, засоби відкачування та інше;
- випарні або розпилювальні пристрої – генератори потоку напилених частинок;
- систему електроживлення; системи живлення робочим газом, водяного

охолодження і підігріву;

– транспортувальні пристрої й оснащення; системи контролю і керування.

Функціональна блок-схема установки для вакуумного конденсаційного напилювання показана на рис.3.23.

У світовій практиці використовується велика кількість установок різних видів і модифікацій з високим ступенем механізації й автоматизації та достатнім ступенем надійності і довговічності.

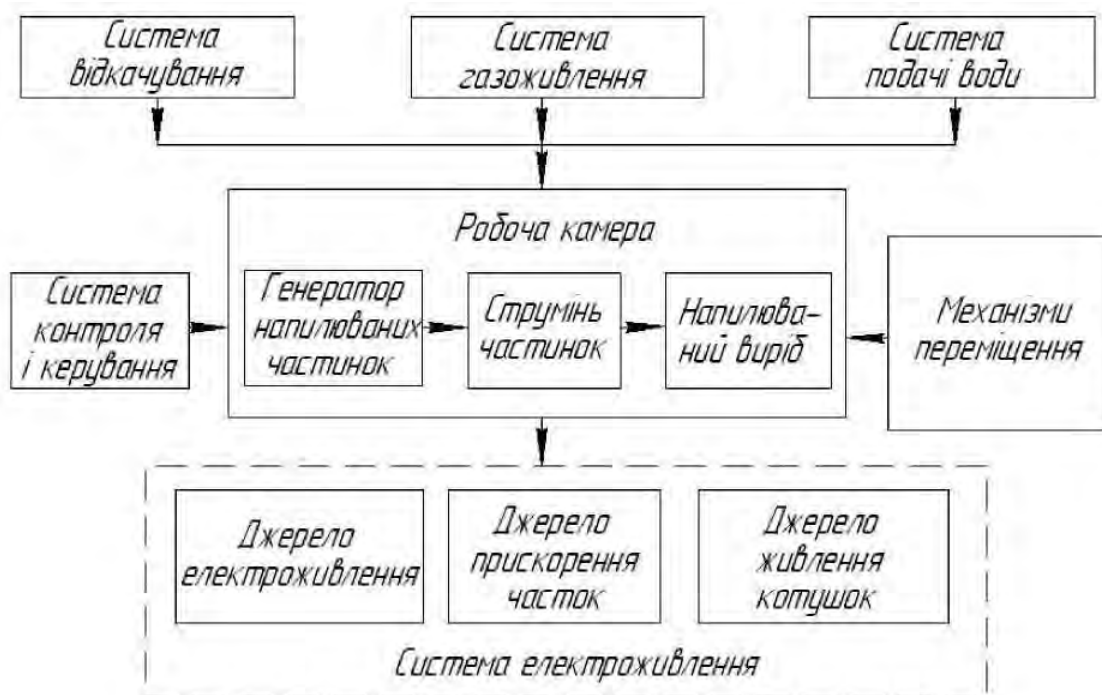


Рис. 3.23 – Функціональна блок-схема установки для вакуумного конденсаційного напилювання покриттів

Основу класифікації установок для вакуумного конденсаційного напилювання покриттів складають різні ознаки:

- за режимом роботи (установки з періодичною, напівбезперервною і безперервною дією);
- за конструктивним компонованням (установки з вертикальним розташуванням робочої камери (ковпакові) і горизонтальним);
- за структурною будовою (установки однопозиційні та багатопозиційні);
- за характером засобів відкачування – з масляними засобами відкачування і

безмасляними. Відповідно низьковакуумні та високовакуумні;

– за типом розпилювальних пристроїв (установки термічного випаровування; вибухового дугового випаровування; йонного розпилення; змішаного типу розпилення);

– за призначенням (лабораторні установки; промислові для дрібносерійного виробництва; промислові для крупносерійного виробництва).

Вимоги, що висуваються до установок. Сучасні установки для вакуумного конденсаційного напилювання представляють собою складні комплекси.

Тому одна з основних вимог полягає в їхній надійності та високих техніко-економічних показниках.

Установки повинні бути зручні в експлуатації, легко піддаватися проведенню ремонтних робіт і очищенню.

Важливе значення має швидкість відкачування робочої камери при мінімальному потоці пари масла з відкачувальної системи.

Для виготовлення основних елементів установок використовують корозійностійкі (неіржавіючі) сталі або інші матеріали. Ряд елементів установок повинні бути оброблені з високим ступенем чистоти.

Компонування установок. Установки випускають як в однокорпусному виконанні, так і в багатоблочному виконанні, де блоки установки зв'язані між собою комунікаційними лініями.

Виготовляють установки у яких виділені в окремі блоки робоча камера з розпилювачем із іншими вузлами: система відкачування; система силового електроживлення; система керування тощо.

До вакуумної системи відносять робочу камеру; перекачувальні насоси; комунікаційні трубопроводи; запірно-регулювальну апаратуру; засіб виміру вакууму і парціальних тисків; апаратуру керування процесом відкачування.

У найбільш простому вигляді вакуумна система технологічної установки показана на рис.3.24.

Для створення вакууму використані масляні насоси. Первісне

відкачування повітря з камери 1 здійснюється форвакуумним насосом 9 через вентиль 7. При досягненні в камері тиску близько 1 Па подальше відкачування проводять дифузійним насосом 5 через вентиль 6.

У системі передбачений високовакуумний затвор 3; пастка масляної пари 4; вентилі 2 і 8 для напуску повітря відповідно в камеру і насос.

Вакуумні системи на базі дифузійних насосів забезпечують залишковий тиск  $10^{-1} \dots 10^{-3}$  Па.

Вони отримали найбільше поширення завдяки порівняно невисокій вартості, простоті пристрою, надійності і зручності в експлуатації, швидкодії в досить широкому інтервалі тисків.

Здатні швидко відновлювати в робочому об'ємі необхідний вакуум при газових навантаженнях, які різко змінюються.

Надвисокі вакуумні системи ( $10^{-6} \dots 10^{-7}$  Па) будують на базі «безмасляних» гетеройонних, турбомолекулярних, а також криогенних насосів.

В установках для вакуумного конденсаційного напилювання ці системи поки що не одержали поширення.

Камера призначена для безпосереднього ведення процесу напилювання. У залежності від призначення установки, в камері повинний підтримуватися вакуум від 1 до  $10^{-3}$  Па. У камеру поміщають розпилювач (випарник), механізми закріплення і переміщення напилених виробів, екрани, заслінки, маски, датчики контролю й інші пристрої.

Найбільшого поширення в серійних установках одержали піднімальні камери ковпакового типу, що розташовуються на базовій плиті; кубічної форми з відкидними люками, циліндричні з висувною або відкидною передньою стінкою тощо.

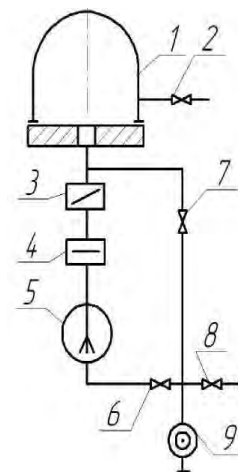


Рисунок 3.24 –  
Вакуумна система  
установок для  
конденсаційного напилювання покриттів:  
1 – камера; 2, 6, 7,  
8 – вентиль; 3 – високо

Камери виготовляють з корозійностійких сталей з мінімальним газовиділенням з поверхні. На корпусі камери є люки для спостереження за процесом, патрубків із фланцем для приєднання вакуумпроводів різного призначення (для наповнення робочого газу при розгерметизації камери, приводних валів тощо).

Для ущільнень використовують білу вакуумну гуму, силіконову гуму при температурі понад 330 К, фторопласт, пластинчасті метали.

Мідна трубка на зовнішній поверхні, призначена для первісного прогріву камери або її охолодження після закінчення процесу.

Вакуумні насоси призначені для відкачування газів з камери, комунікаційних трубопроводів і підтримки вакууму на заданому рівні.

Застосовують насоси двох типів: низьковакуумні (форвакуумні) і високовакуумні.

Низьковакуумні насоси. Відносяться до механічного типу з масляним ущільненням. Найбільше поширення отримали насоси пластинчато-роторного типу. Насоси серії НВЗ забезпечують швидкість відкачування  $0,1 \dots 0,5 \text{ м}^3/\text{с}$  і розрідження в камері  $10 \dots 10^{-3} \text{ Па}$ .

Високовакуумні насоси. В основному застосовують високовакуумні паромасляні агрегати типу АПВ зі швидкістю відкачування  $0,1 \dots 0,7 \text{ м}^3/\text{с}$ , що забезпечують залишковий тиск у камері  $10^{-4} \dots 10^{-6} \text{ Па}$ .

Робочі рідини, використовувані в дифузійних насосах, повинні задовольняти рядові вимоги, зокрема: мати високу стійкість проти термічного розкладання й окислювання при робочих температурах; мати низький тиск пари при температурах, близьких до кімнатної.

Як робочі рідини в дифузійних насосах широко застосовують спеціальні органічні масла. Основні труднощі при створенні високого вакууму в камері пов'язані зі зворотним потоком пари робочої рідини. Його необхідно уловлювати спеціальними пастками. Для більшої ефективності конденсації пари пастки охолоджують, наприклад, рідким азотом.

Генератори потоку розпилюваних частинок (розпилювачі) відносяться до

найбільш відповідальних елементів установок для вакуумного конденсаційного напилювання. Конструктивне виконання розпилювачів визначається способами напилювання.

У зв'язку з цим в установках зустрічається велика кількість різноманітних пристроїв для одержання потоку розпиленних частинок. Для будь-якого розпилювача характерна наявність речовини, що розпилюється і джерела розпилення.

У більш складних схемах розпилювачів є інші елементи: джерела йонізації потоку пари; прискорювачі заряджених йонів; системи керування потоками частинок; сепаратори тощо.

Термічні випарники (розпилювачі) застосовують в установках для напилювання покриттів термічним випаровуванням. Широка розмаїтість конструкцій випарників обумовлена багатьма факторами, які необхідно враховувати при виборі способу напилювання і режимів процесу.

Зокрема, застосування того або іншого випарника визначається:

- хімічною природою матеріалу, що випаровується; температурою і швидкістю випаровування;
- постійністю в часі; вихідною формою матеріалу, що випаровується, (моноліт, порошок, дріт тощо);
- масовою ємністю завантаження; діаграмою спрямованості парового потоку; тривалістю процесу напилювання тощо.

Найбільш прості у виготовленні й експлуатації випарники резистивного типу з прямим нагріванням, які випускають промисловим способом, і вони мають різноманітні форми і розміри.

Для цього використовують дріт, фольгу, спечені вироби у вигляді човників.

Матеріалами для випарників служать тугоплавкі метали і їх сполуки з високою температурою плавлення і низьким тиском пари. Розплавлений матеріал повинен мати в процесі контактування мінімальну взаємодію з матеріалом випарника.



Тому для кожного матеріалу, який випаровується, у довідковій літературі рекомендується матеріал випарника (дроту, фольги тощо).

Недоліком резистивних випарників, особливо дровового типу є мала кількість матеріалу, що випаровується і наявність контактної взаємодії. Процес спрощується, якщо матеріал, який випаровується, здатний до сублімації.

Такі метали, як хром, молібден, паладій, ванадій, залізо та інші, мають високий тиск насиченої пари (1,0 Па і вище) до їх розплавлення. Це дає можливість безпосереднього випаровування матеріалу резистора. Тим самим виключається проблема контактування.

Широко застосовуються також резистивні випарники з непрямим нагріванням матеріалу, що розпилується. У таких пристроях відсутній безпосередній контакт між резистором і матеріалом, що випаровується. Найбільш поширені випарники тигельного типу із зовнішнім резистивним нагріванням.

До переваг таких випарників відносять високу продуктивність процесу і стабільність температури матеріалу, що випаровується.

Як і при прямому нагріванні, не вдається уникнути контактної взаємодії матеріалу, що розпилується, з матеріалом тигля.

Тиглі виготовляють з тугоплавких металів (молібдену, вольфраму тощо); тугоплавких оксидів ( $\text{BeO}$ ;  $\text{Al}_2\text{O}_3$  й інші); нітриду бора, графіту і ряду інших матеріалів.

Великий інтерес представляють сублімаційні випарники з непрямим нагріванням.

Перевагою таких випарників є повна відсутність контактування матеріалу, що випаровується.

Сублімаційні випарники відрізняються невисокою продуктивністю, придатні тільки для обмеженої кількості матеріалів, що випаровуються.

Випарники з НВЧ-індукційним нагріванням в основному, складаються з тигля і розташованого по зовнішній поверхні індуктора.

Тигель з розплавленим матеріалом установлюють на термостійку

підставку і центрують в індукторі стрижнем.

Для зменшення теплових витрат за рахунок випромінювання його поміщають у теплову ізоляцію.

Витки індуктора покриті високотемпературною електричною ізоляцією. Це запобігає можливості міжвиткових коротких замикань.

При створенні тигельних випарників із НВЧ-нагрівом варто враховувати: необхідність обмеження напруги на протяжному індукторі в зв'язку з можливістю йонізації залишкових газів при наявності високочастотного поля; пошук найбільш сприятливої форми тигля і матеріалу для його виготовлення; створення термозахисту; вибір найбільш раціональної геометрії індуктора і його електроізоляції.

Тиглі у випарниках з індукційним нагріванням виготовляють з тугоплавких і електропровідних матеріалів, які мають високу термостійкість, хімічну інертність до розплавленого матеріалу тощо.

Для виготовлення тиглів часто застосовують графіт, цирконований графіт, рідше безкисневі матеріали (бориди, карбіди й інші).

Для теплового захисту придатні графітізовані тканини, повстяні графіти і ряд інших матеріалів.

При запуску тигельних випарників часто спостерігається інтенсивне газовиділення, що приводить до викиду розплавленого матеріалу. Для усунення цього недоліку необхідна їхня попередня дегазація.

Іншим небажаним процесом є міграція розплаву через верхню крайку тигля на його сусідню поверхню.

Існує кілька способів приглушення міграції:

- створення на шляху мігруючого матеріалу бар'єрних покриттів з великими кутами змочування при робочих температурах;
- застосування кільцевих уставок на торці тигля.

Для розширення можливостей методу поряд з однотигельними випарниками застосовують і багатотигельні.

У цих випадках використовують різні схеми індукторів.

Найбільше поширення напилювання покриттів одержали електронно-променеві випарники двох типів електронно-променевих гармат:

- аксіальні, які формують вісесиметричний потік електронів;
- плоскопроменеві, що перетворюють первісний плоский пучок електронів у циліндричний.

Між катодом і анодом прикладена висока напруга, приблизно 15...30 кВ і більше. Потік електронів проходить через канал в аноді і далі рухається по інерції.

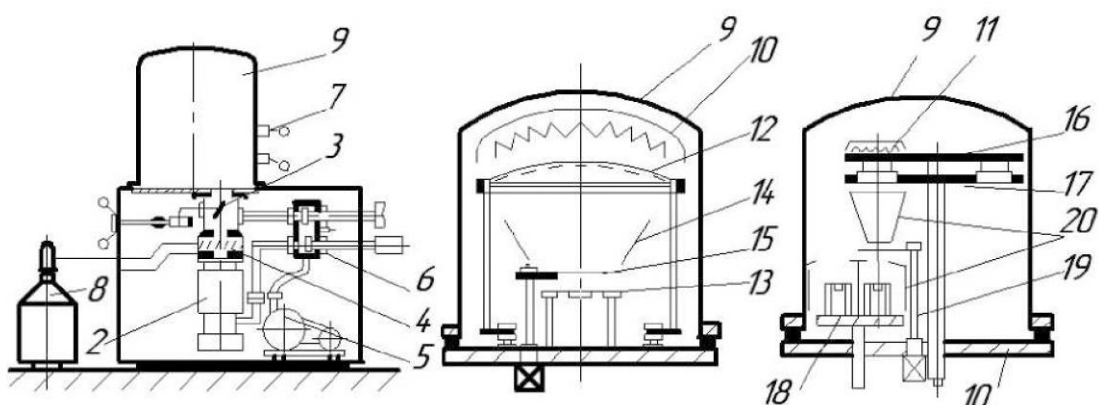
Безанодні електронно-променеві гармати, у яких анодом служить матеріал, що випаровується, одержали менше поширення.

*Установки для вакуумного конденсаційного напилювання покриттів.*

Установки періодичної дії. Застосування установок з періодичною дією доцільне в одиничному і малосерійному виробництві, а також при проведенні великої групової обробки дрібних за розмірами однотипних виробів (інтегральних схем, різального інструмента тощо).

Цей тип установок незамінний при проведенні експериментів і відпрацюванню технологічних режимів процесу. Компонування установок різне. Багато з них виконані в однокорпусному виконанні.

Зустрічаються установки, що складаються з декількох корпусних елементів: робочої камери, блока електроживлення, блока контролю і керування тощо. Промисловість випускає велику кількість установок періодичної дії. Схеми базових моделей вітчизняної установки УВН-2М для вакуумного конденсаційного напилювання показана на рис.3.25.



а.

б.

в.

Рисунок 3.25 – Схеми базової установки УВН–2М (а) і технологічне оснащення в камерах одноопераційного (б) і багатоопераційного типів (в): 1 – камера; 2 – дифузійний насос; 3 – високовакуумний затвор; 4 – азотна пастка; 5 – механічний вакуумний насос; 6 – коробки клапанів керування відкачуванням; 7 – наповнювач робочого газу; 8 – посудина Д'юара; 9 – камера; 10 – базова плита; 11 – нагрівач напилених виробів; 12 – карусель з виробами; 13 – випарник; 14 – екран; 15 – заслінка; 16 – карусель напилених виробів; 17 – карусель масок; 18 – карусель випарників; 19 – заслінка; 20 – екран

Установки для вакуумного напилювання покриттів термічним випаровуванням. Застосовують кілька типів установок, що розрізняються між собою способом нагрівання матеріалу. Це установки з резистивними, електронно-променевими, НВЧ-індукційними і дуговими випарниками.

Установки з резистивним нагріванням. Одержали широке застосування при напилюванні покриттів різного призначення. Вони призначені для відпрацювання технологій роздільного напилювання і серійного виробництва плівкових елементів і схем.

В установці застосовують камеру ковпакового типу (8500×640 мм) з об'ємом 0,12 м<sup>3</sup>, що розташовується на базовій плиті.

Вертикальний підйом камери здійснюється гідравлічним механізмом.

У камери розміщені випарники, напилені вироби, каруселі, екрани й інше оснащення. Для напилювання покриттів у багатоопераційному варіанті передбачена карусель випарників на п'ять позицій.

Максимальна температура матеріалу, що випаровується, 1770 К. Потужність живлення резистивних нагрівачів складає до 20 кВт.

*Установки електронно-променевого напилювання покриттів* представляють собою досить складні й енергоємні агрегати, розраховані на безперервну роботу протягом 10-15 годин і більше.

Для напилювання покриттів електронно-променевим випаровуванням великогабаритних тіл обертання діаметром до 2,5 м, висотою до 2 м створені

установки типу УТН.

Існують тенденції оснащення електронно-променевих випарників пристроями для йонізації потоку пари.

Установки з електронно-променевими випарниками поширені для напилювання конструкційних покриттів на різні вироби електронної техніки.

Зокрема, відомі установки УВН-26П-5; УВН-83-1; «Лада-5» й інші. У них використані циліндричні горизонтальні камери з тримачами напилених виробів барабанного типу і вертикальні ковпакові камери з транспортуючими пристроями карусельного типу.

*Установки для вакуумного напилювання покриттів вибуховим дуговим розпиленням.* Існує декілька типів установок високошвидкісного розпилення дугою низького тиску з яких, найбільшого поширення одержали установки типу «Булат».

На рис.3.26 показана схема установки типу «Булат» з одним випарником. Базовим елементом установки є камера 1 з водяним змієвиковим охолодженням.

Відкачувальні насоси 5 забезпечують у камері вакуум до 10-100 Па.

Для виморожування пари масла передбачена азотна пастка 6.

Дуговий розряд збуджується між водоохолоджувальним анодом 8 і катодом 9 – розпилювань матеріалом.

Для первісного збудження дуги служить допоміжний електрод 11. Електродуговий прискорювач плазми 10 працює від силового спеціалізованого джерела постійної напруги.

Для екстракції йонів із плазмового

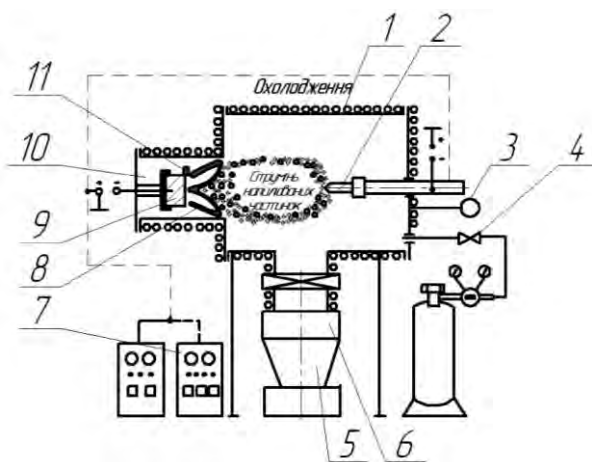


Рис. 3.26 – Принципова схема установки типу «Булат»: 1 – камера; 2 – напилювальний виріб; 3 – маспектрометр; 4 – гол-часте наповнення; 5 – відкачувальні насоси;

потоків і їхнього прискорення в напрямку напиленого виробу використовують високовольтне джерело живлення 7.

Від нього на напилений виріб 2 подається негативний зсув від десятків вольтів до 2-3 кВт. У сучасних установках типу «Булат» передбачені кілька випарників (до шести).

Електромагнітні котушки виконують роль стабілізації катодної плями на заданій поверхні матеріалу, що розпилюється; фокусування і прискорення потоку розпилюваних частинок; відхилення заряджених частинок з метою сепарації потоку.

Установки забезпечені пристроєм для автоматичного напуску газу у вигляді голчастого наповнення 4.

Атмосфера камери контролюється мас-спектрометром 3.

Основне застосування цих установок сконцентроване на зміцненні різного виду інструмента з використанням реакційної форми процесу напилювання.

Розроблені і широко застосовуються інші установки з дуговим розпиленням.

*Установки для вакуумного напилювання покриттів термічним випаровуванням й йонним розпиленням.* Для напилювання покриттів часто застосовуються установки у яких процес ведеться з використанням двох методів. Ця універсальна установка ковпакового типу з автоматичною системою відкачування призначена для напилювання плівок методом катодного розпилення та електронно-променевого випаровування.

На рис. 3.27 показана схема камерного пристрою установки УВН-75Р-2.

Установка комплектується з трьох окремих блоків: робочої камери, змонтованої на звареному корпусі; блока електроживлення; шафи живлення і керування.

Усередині корпуса є гідропривід для підйому камери і вакуумна система. Внутрішньо камерний пристрій змонтований під ковпаком 6 на базовій плиті 1.

Восьмипозиційна карусель 4 забезпечує транспортування напилюваних виробів 7 з бункера 3. Розпилення матеріалу здійснюється в електронно-променевому випарнику 2 і катодним розпиленням 8 з екраном 9.

Для підігріву напилених виробів застосовують нагрівач 5.

Вакуумнощільні підведення високої і низької напруги, а також система обертання здійснюються через базову плиту.

Електрична схема установки забезпечує живлення і керування: тліючим розрядом при максимальному струмі 200 мА і напрузі 5 кВ; електронно-променевим випарником при максимальному струмі променя 0,2 А і напрузі 10 кВ.

Великі можливості має інша модифікація установок розглянутого типу – УВН-75П-1.

Вона забезпечує йонне розпилення як на постійному, так і на змінному струмі. При розпиленні металів, сплавів, сполук металевого типу на них подається постійна напруга до 5 кВ.

При розпиленні діелектриків використовують змінну напругу до 3 кВ частотою 1,76 МГц. Крім того, установка оснащена двопроменевим електронним випарником, що працює на напрузі 6...10 кВ і струмі до 0,2 мА.

Пристрій для осадження покриття з парогазової фази на поверхню

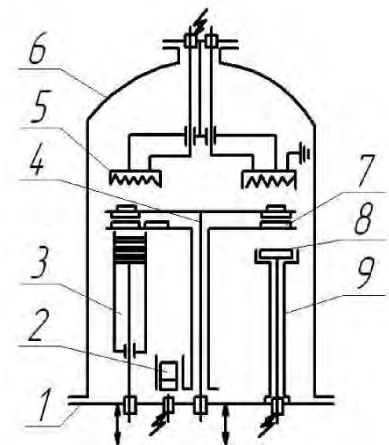


Рис. 3.27 – Схема внутрішньо-камерного пристрою установки

УВН-75Р-2;

1 – базова плита; 2 –

електронно-променевий

виробів показано на рис.3.28.

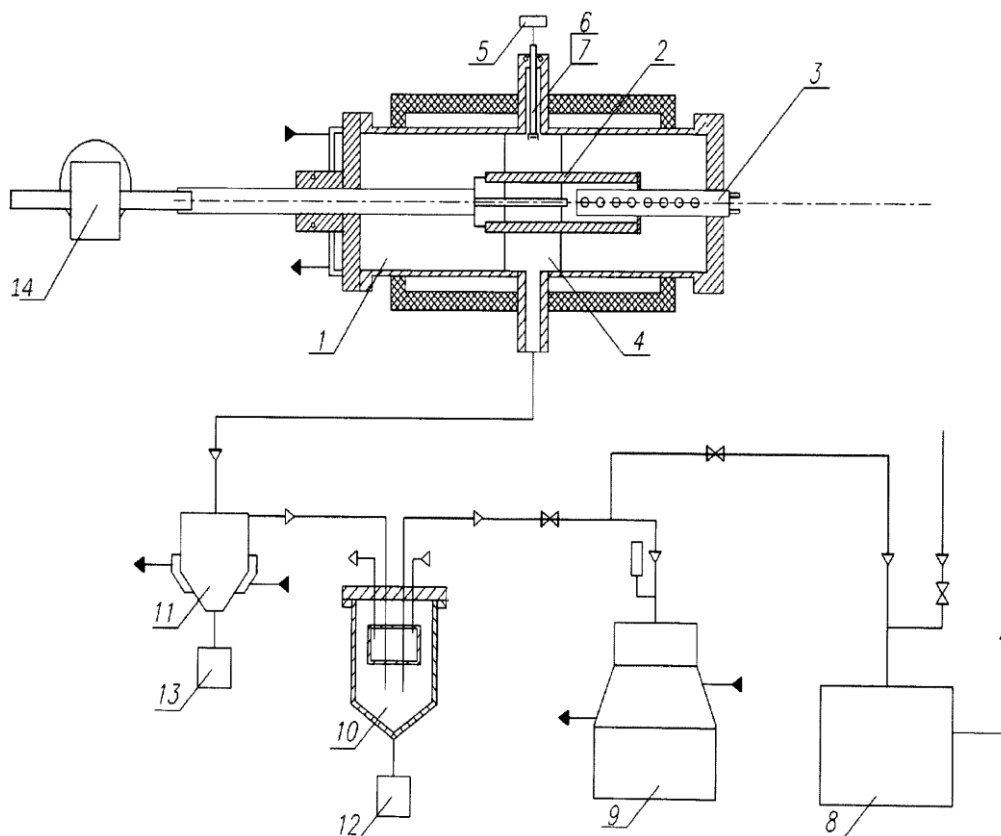


Рис. 3.28 – Пристрій для осадження покриття з парогазової фази на поверхню виробів: 1 – реакційна камера (до складу входять поз.11-14), 2 – привід обертального і поступального руху валу, 3 – парогазовідвідний трубопровід; 4 – нагрівач і азотна пастка; 5 – ємність з десорбентом; 6 – збірник конденсату; 7 – форвакуумний механічний насос; 8 – бустерний паромасленний насос; 9 – трубопроводи вакуумні; 10 – вакуумна арматура; 11 – корпус; 12 – торець; 13 – відкидна кришка; 14 - порожній вал.

Пристрій містить горизонтально кріплені на ньому тримачі підкладинок, випарник для введення вихідних реагентів у верхній частині камери 1, пов'язаний з системою дозування, патрубок для відводу продуктів реакції в нижній частині камери 3, з азотної пасткою 4 і збірником конденсату 6 і пов'язаний з системою вакуумної відкачки 7, 8, привід для обертально-поступального переміщення тримача підкладинок з виробами 2.

Реакційна камера 1 забезпечена глухими герметичними кишнями для розміщення основних електронагрівачів по периферії і утворюють зони інтенсивного нагріву і осадження, стінка камери зсередини облицьована з невеликим зазором полірованими телескопічними відбивачами, зверненими



своєю дзеркальною поверхнею всередину камери, а зовні забезпечена сорочками для повітряного охолодження.

Вал 14, розташований на осі камери, виконаний з глухою порожниною, усередині якої встановлений змінний підпружинений тримач, а тримач підкладинок виконаний у вигляді барабана з чотирьох суміжних закріплених на загальній опорній втулці дисків, з яких два внутрішніх диска виконані з співвісними отворами для розміщення з зазором покриваються виробів, а два зовнішніх виконані суцільними обмежувачами з осьовим зазором, при цьому випарить патрубком, з'єднує випарник з реакційною камерою (рис.3.28, поз.1), а в кришці – сифонною трубкою для введення вихідних реагентів і запірним клапаном, встановленим співвісно з вивідним патрубком, на якому закріплений в нижній частині направляючий паропровід.

В розділі проведено аналіз фізичних методів та засобів отримання покриттів у приладобудуванні: розглянуто, як механізми утворення покриття на підкладинці, так і обладнання, необхідне для здійснення цієї технологічної операції.

Особливу увагу в розділі приділено термовакуумним, йонно-плазмовим та йонно-променевим методам отримання покриттів, а також популярним в мікроелектроніці методам молекулярно-променевої епітаксії.

## РОЗДІЛ 4

### *ХІМІЧНІ МЕТОДИ ТА ЗАСОБИ ОТРИМАННЯ ПОКРИТТІВ*

Широкого поширення в приладобудуванні набули хімічні методи отримання покриття різноманітних за природою матеріалів: як металевих, так і неметалевих та їх сполук, а також органічних сполук тощо.

Процес хімічного нанесення покриттів поділяється на каталітичний або автокаталітичний, де каталізатором виступає або поверхня виробу, або спеціальне середовище (рідке, газоподібне).

Розчин з якого відбувається хімічне осадження містить відновник і сполуку з матеріалу, що наноситься. Оскільки каталізатором, як правило, є поверхня виробу, то осадження покриття відбувається на поверхні, а не в об'ємі розчину. Як відновники при хімічному нанесенні покриттів використовують гіпофосфіт і боргідрид натрію, формальдегід, гідразин.

Широкого поширення також набули методи електрохімічного осадження покриттів (електрохімічні або гальванічні методи).

Проте, окрім явних переваг, до яких, в першу чергу, відносяться швидкість та адгезійна міцність нанесення покриття, метод електрохімічного осадження має ряд істотних недоліків, які обмежують його застосування, а саме: нерівномірність розподілу покриття на деталях складного профілю, труднощі при нанесенні покриття на вузли, елементи яких виготовлені з різних металів і неметалів.

Хімічні методи нанесення покриттів позбавлені вищевказаних недоліків і є найбільш поширеними методами формування покриттів.

#### **4.1 Хімічні вакуумні методи**

Метод хімічного осадження тонких плівок у вакуумі здійснюється шляхом натікання в робочу камеру суміші газів, що містить компоненти одержуваної плівки.

Головними перевагами методу хімічного осадження є широкий діапазон швидкостей осадження і можливість отримання заданої кристалічної структури плівки (аж до монокристалів).

До основних недоліків методу відноситься використання токсичних, екологічно небезпечних газових сумішей.

Розглянемо основні способи реалізації цього методу.

#### **4.1.1 Реактивне катодне розпилення**

На відміну від фізичного розпилення реактивне катодне розпилення відбувається в тліючому розряді суміші інертного і активного газів.

Частинки розпорошеного катоду хімічно взаємодіють з активним газом або утворюють з ним тверді сполуки, і нова речовина потрапляє в основу.

Щоб процес утворення речовини плівки, яка наноситься, не проходив на катоді (що дуже ускладнює утворення розряду) застосовують суміші аргону з вмістом активних газів не більше 10%.

Для отримання плівок оксидів розпилення проводять в плазмі аргон-кисень, нітридів – в плазмі аргон-азот, карбідів в плазмі аргон-чадний газ або аргон-метан.

При введенні в камеру різних активних газів, отримують плівки різних сполук, які практично неможливо отримати термовакuumним напилюванням.

Реактивне катодне розпилення дозволяє не тільки отримати різні за складом плівки, а й керувати їх властивостями, наприклад, питомим опором резистивних плівок.

Реактивне розпорошення широко використовується для формування високоомних резисторів.

Головними технічними труднощами при реактивному катодному розпиленні є точне дозування активного газу, який подається у вакуумну камеру.

#### **4.1.2 Газофазна МОС-гідридна епітаксія з використанням металоорганічних сполук**

Хімічне осадження з газової фази з використанням металоорганічних сполук або МОС-гідридна епітаксія (Metalorganic chemical vapour deposition MOCVD) – метод отримання матеріалів, в тому числі епітаксiального росту напівпровідників, шляхом термічного розкладання (піролізу) металоорганічних сполук, які містять необхідні хімічні елементи.

В основі МОС-технологій лежать реакції піролізу летких металоорганічних сполук, наприклад, триметілгалію (ТМГ) та триметиларсену (ТМА) або триетілгалію (ТЕГ) і триетілфосфіну (ТЕФ), з наступною хімічною реакцією між компонентами, що утворюються на нагрітій основі.

Цей метод не вимагає вартісного устаткування, має високу продуктивність. Перевагами методу є також незворотність хімічних реакцій, що лежать в його основі, і відсутність у парогазовій суміші хімічно активних зі зростаючим шаром компонент.

Це дозволяє проводити процес епітаксії при порівняно низьких температурах росту і здійснювати прецизійну подачу вихідних речовин, що дозволяє забезпечити контрольоване легування шарів і отримання структур в широкому діапазоні складів твердих розчинів з різкими концентраційними переходами [52-54].

До недоліків МОС-гідридного методу можна віднести високу токсичність використовуваних вихідних сполук, в першу чергу арсин, а також складність хімічних процесів, що призводять до утворення шару GaAs, який ускладнює моделювання умов утворення епітаксiйних шарів з необхідними властивостями.

Особливість методу полягає в тому, що в епітаксiальних реакторі створюється високотемпературна зона, в яку надходить газова суміш, що містить сполуки, що розкладаються.

У цій зоні протікає реакція і відбувається виділення і осадження речовини на підкладинці, а газоподібні продукти реакції видаляються потоком газу-носія.

Для отримання сполук  $A_{III}B_V$  як носії елементів III групи використовують металоорганічні сполуки (наприклад, триметилгалій (ТМГ) для синтезу GaAs і триметиліндій (ТМІ) для InP або InGaP), а як джерело елементів V групи служать газу арсин і фосфін.

### 4.1.3 Рідкофазна епітаксія

Рідкофазна епітаксія полягає в нарощуванні монокристалічного шару з розплаву металу, насиченого напівпровідниковим матеріалом, який рекристалізується на поверхні підкладки.

Розчинником може слугувати легкоплавкий компонент сполуки, що нарощується.

Це знижує температуру кристалізації, підвищує чистоту нарощуваного шару та зменшує концентрацію вакансій.

Для отримання епітаксійних шарів сполук  $A_{III}B_V$  використовують тільки монокристалічні підкладки.

Суть методу рідкофазної епітаксії полягає в кристалізації розчину з розплаву та розрізняється залежно від способу видалення розчину з поверхні півки: зливом розчину з поверхні півки (а) та примусовим видаленням розчину (рис.4.1).

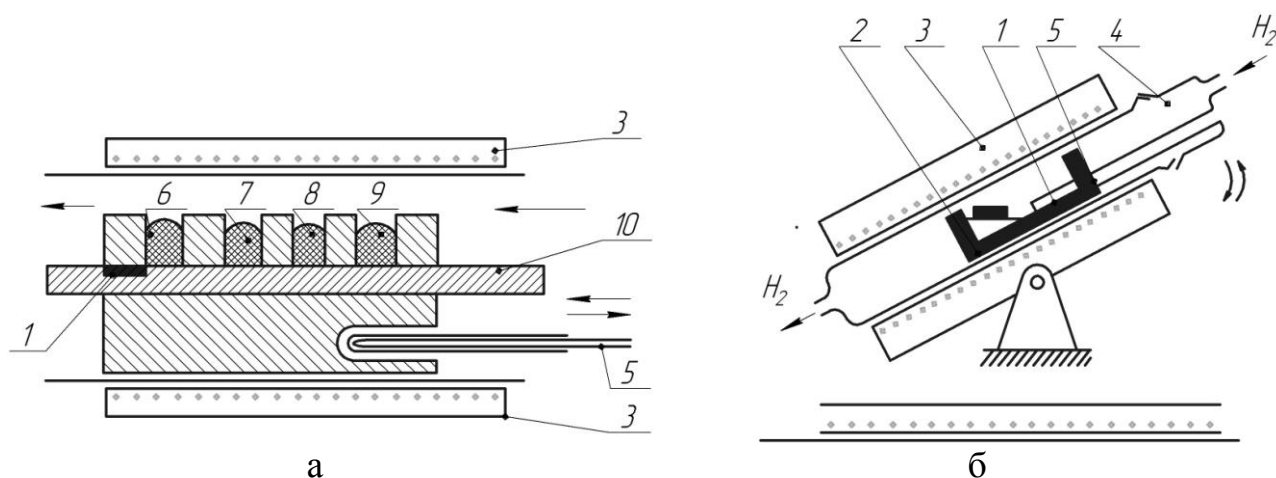


Рис. 4.1 – Схема пристроїв для рідкофазної епітаксії зі зливом розчину з поверхні півки (а) та примусовим видаленням розчину (б): 1 – підкладка; 2 – контейнер; 3 – піч опору; 4 – кварцова ампула; 5 – термопара; 6-9 розчини; 10 – повзунок касети

Рідкофазну епітаксію можна проводити при відносно невисоких температурах (400...500 °C). За допомогою маски SiO<sub>2</sub> вона дає змогу отримати багатошарові епітаксійні структури і плівки певної конфігурації.

На рис.4.2 наведена схема пристрою рідинної епітаксії, який забезпечує одержання гетеропереходів (Ge-Si, GaAs-GaP) товщиною менше, ніж 1 мкм.

Якщо епітаксія керується струмом (електроепітаксія), через граничний шар, який вирощують, пропускають електричний струм, то температура системи підтримується постійною.

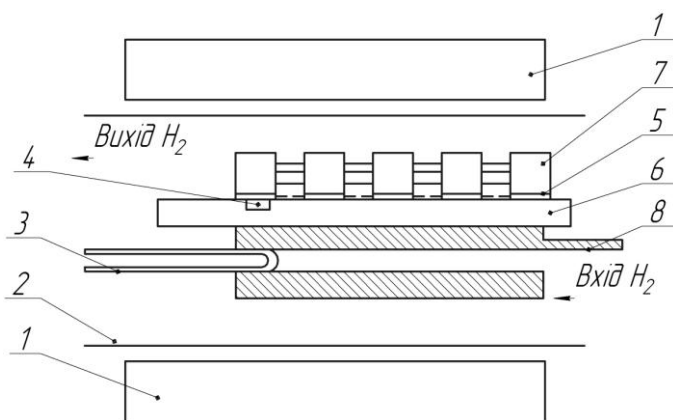


Рис. 4.2 – Схема рідинної епітаксії:

- 1 – електрична піч; 2 – кварцова труба;
- 3 – термопара; 4 – обмежувач; 5 – підкладинка;
- 6 – основний графітовий тримач; 7 – графітовий ковзний тримач розчину; 8 – штовхач

Таким способом вирощують напівпровідникові шари InSb, GaAs, InP і шари гранатів.

Підвищити ефективність реакторів для рідинної епітаксії можна пропусканням струму через межу розчин-підкладка (рис.4.3), що супроводжується Пельтьє-нагріванням або Пельтьє-охолодженням, залежно від напрямку струму.

Кінематика росту плівки залежить від товщини шару, утвореного на межі розчину.

Рідкофазна епітаксія є найважливішим методом отримання різних плівок і напівпровідникових кристалів.

В цілому, тонкоплівковий ріст, наприклад, плівок ферит-гранатів методом рідкофазної епітаксії складається з наступних етапів: спочатку, суміш оксидів (наприклад, Re<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, PbO, V<sub>2</sub>O<sub>3</sub> для отримання залізо-ітрієвого гранату) нагрівається до температури вище за температуру насичення ( $T_{нас}$ ) і витримується впродовж тривалого проміжку часу, щоб досягти максимальної гомогенності розплаву.

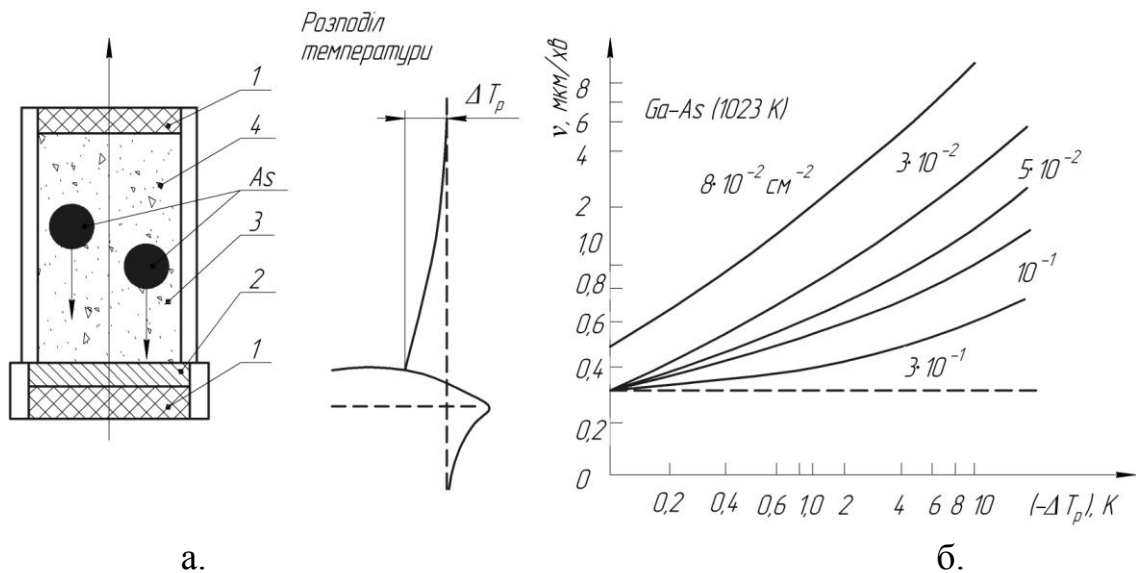


Рис. 4.3 – Епітаксійне нарощування: а – комірка для епітаксійного нарощування GaAs з розчинів Ga=As; б – залежність швидкості росту плівки GaAs з розчину Ga=As від зміни температури на межі; 1 – електроди; 2 – підкладинка, GaAs; 3 – розчин Ga=As; 4 – ізолятор

Потім температура знижується (менше, ніж  $T_{нас}$ ) так, що система деякий час перебуває в стані перенасичення і після цього вводиться підкладинка. В кінці процесу росту підкладинка з плівкою видаляється з системи.

Рідкофазна епітаксія в основному застосовується для одержання багатощарових напівпровідникових сполук, таких як GaAs, CdSnP<sub>2</sub>.

Шихта готується з речовини нарощуваного шару, легуючої домішки (може бути подана і у вигляді газу) і металу-розчинника, що має низьку температуру плавлення і добре розчиняє матеріал підкладинки (Ga, Sn, Pb).

Процес проводять в атмосфері азоту і водню (для відновлення оксидних плівок на поверхні підкладинок і розплаву) або у вакуумі (попередньо відновивши оксидні плівки). Розплав наноситься на поверхню підкладинки, частково розчиняючи її, видаляючи забруднення та дефекти.

Після витримки при максимальній температурі  $\approx 1000$  °C починається повільне охолодження. Надлишки напівпровідника осідають на підкладинку, що грає роль запалу.

Існують три типи контейнерів для проведення епітаксії з рідкої фази: контейнер, що обертається (коливається), контейнер пенального типу, контейнер шиберного типу.

## 4.2 Хімічні безвакуумні методи

### 4.2.1 Електрохімічне осадження покриттів

Метод електрохімічного одержання плівок відрізняється від попередніх тим, що робочою середовищем є рідина.

Проте характер процесів подібний до йонно-плазмового напилюванням, оскільки і плазма, і електроліт представляють собою квазінейтральну суміш йонів і неіонізованих молекул або атомів.

А головне, осадження відбувається поступово (пошарово) як і напилювання, тобто забезпечує можливість отримання тонких плівок.

В основі електрохімічного осадження лежить явище електролізу розчину, що містить йони необхідних домішок [55, 56].

Наприклад, якщо потрібно осадити мідь, використовується розчин мідного купоросу, а якщо золото або нікель – розчини відповідних солей.

Йони металів утворюють у розчині позитивний заряд. Тому, щоб осадити металеву плівку, підкладинку слід використовувати як катод.

Якщо підкладинка є діелектриком або має низьку провідність, на неї попередньо наносять тонкий металевий підшар, що й служить катодом. Підшар можна нанести методом термічного або йонно-плазмового напилювання.

Перевага електрохімічного осадження перед напилюванням полягає в набагато більшій швидкості процесу, яка легко регулюється зміною струму. Тому основна сфера застосування електролізу в мікроелектроніці – це отримання порівняно товстих плівок (10...20 мкм і більше).

Якість (структура) таких плівок гірша, ніж при напилюванні, але для ряду застосувань ці плівки є цілком прийнятними.

Один зі способів хімічного йонно-плазмового напилювання називають анодуванням. Цей процес полягає в окисленні поверхні металевої плівки (що знаходиться під позитивним потенціалом) негативними йонами кисню, що надходять із плазми газового розряду. Для цього до інертного газу (як і при чисто хімічному напилюванні) слід додати кисень.



Хімічне нанесення і анодування відбуваються разом, тому що в газорозрядній плазмі (якщо вона містить кисень) співіснують нейтральні атоми і йони кисню.

Для того щоб анодування превалювало над суто хімічним напилюванням, підкладинку розташовують металевою плівкою у бік, протилежний катоду, з тим, щоб на неї не потрапляли нейтральні атоми. При наростанні окисного шару струм в анодному ланцюзі падає, тому що оксид є діелектриком. Для підтримки струму потрібно підвищувати напругу живлення.

Оскільки частина цієї напруги падає на плівці, процес анодування протікає в умовах великої напруженості поля в окисній плівці. У результаті вона має підвищену електричну міцність.

До числа інших переваг анодування відносяться велика швидкість окислення і можливість керування процесом шляхом зміни струму в ланцюзі розряду. Якість оксидних плівок, одержуваних даним методом, вища, ніж при використанні інших методів.

Електрохімічні металеві покриття за механізмом захисту підрозділяються на катодні і анодні [57].

Катодними металевими покриттями називаються покриття, метал яких має більш позитивний електродний потенціал, ніж матеріал, що захищається. Наприклад, для деталей з вуглецевої, низько- і середньолегованої сталі в атмосферних умовах це – золото, срібло, мідь, нікель, хром, свинець.

Катодні покриття захищають метал деталі, ізолюючи його від довкілля. Основна вимога до катодних покриттів – безпористість.

У місцях несучільності покриття протікатиме корозія з утворенням продуктів корозії, поширюючись під покриттям, що може привести до його відшарування.

Анодними металевими покриттями називаються покриття, метал яких в атмосферних умовах має більше негативний електродний потенціал, ніж матеріал, що захищається (наприклад, цинк, кадмій, титан, алюміній для вуглецевої і середньолегованої сталі).

Анодні покриття захищають метал не лише ізолюючи його впливу зовнішнього середовища, але й електрохімічно, за рахунок протекторної дії покриття.

Загальну схему нанесення електрохімічних покриттів зазвичай розглядають на прикладі цинкування, де цинкове покриття є анодним, рис.4.4.

У сульфід цинку  $ZnSO_4$  занурюють анодні пластинки з цинку, а електроліт 2 узгоджується з позитивним полюсом генератора 1.

Оброблювана деталь  $K$  (катод) занурюється в електроліт між анодними пластинами ( $A$ ) і підключається до негативного полюса електричного ланцюга.

Сірчаноокислий цинк в електроліті дисоціює:  $ZnSO_4 \leftrightarrow Zn^{+} + SO_4^{-}$ .

При цьому катіони цинку починають переміщатися до катода, розряджаються (отримуючи два вільні електрони з катода) і цинк осідає на поверхні деталі.

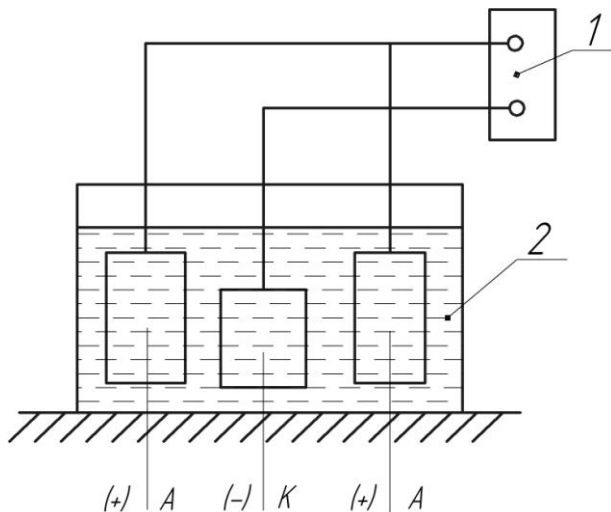


Рис. 4.4 – Схема електрохімічного

процесу нанесення металевих

покриттів

Аніони  $SO_4^{-}$  переміщуються до анода (цинкових пластин).

Тому концентрація аніонів  $SO_4^{-}$  і катіонів  $Zn^{+}$  у розчині електроліту підтримується практично постійною і процес осадження цинку на деталі-катоді триває.

В процесі електролізу в електроліті частково відбувається дисоціація води ( $H_2O \leftrightarrow H^{+} + OH^{-}$ ) і може мати місце небажане наводнення матеріалу, що покривається.

Для усунення цього явища в електроліт додають спеціальні речовини ( $Na_2SO_4$ ,  $NaCl$  тощо).

Цинкування здійснюється при температурах  $15...40$  °С, залежно від товщини покриття, час перетікання процесу складає від однієї хвилини до двох

і більше годин.

Нанесення електрохімічних покриттів на основі інших металів аналогічне цинкуванню і відрізняється тільки складом електроліту, вибором металу анода і параметрами процесу.

Прикладом катодного покриття на залізній основі (в умовах атмосферної корозії) є хромування.

Процес осадження хрому проводиться за температури 35...70 °С.

Катодом служить деталь (виріб).

Як анод використовують свинцеві пластини, які не розчиняються у використуваному для хромування електроліті: хромовий ангідрид ( $\text{CrO}_3$ ) і сірчана кислота ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ).

В результаті хромування можна отримувати покриття, що розрізняються за твердістю і крихкістю, залежно від температури і щільності струму.

При цьому розрізняють м'яке покриття (легко полірується і має найменшу крихкість), тверде (завтовшки від 5 мкм до 1 мм, з сильно розвиненою сіткою тріщин), а також найбільш тверде і крихке (з сильно розвиненою сіткою тріщин, яке застосовується обмежено).

Технологічний процес нанесення усіх електрохімічних покриттів включає три основні стадії: підготовчі операції, нанесення покриттів і завершальні, обробні операції.

Якість електрохімічних покриттів залежить від багатьох чинників, головні з яких якість підготовки поверхні деталі під покриття, склад електроліту і режим електрохімічного осадження, форма деталі та аноду тощо.

Недоліком електрохімічних покриттів є невелика міцність їх зчеплення з основним металом і різка зміна хімічного складу в зоні сполуки, а також можлива нерівномірність покриття на деталях складного профілю, труднощі нанесення покриття на деталі з різнорідних металів.

Поступовий перехід від металу покриття до основного металу можна отримати шляхом спеціальної термообробки виробу спільно з покриттям.

До інших способів нанесення електрохімічних покриттів належить електронатирання.

Цей спосіб також полягає в осадженні металу при пропусканні струму між катодом (деталлю) і анодом, до якого приєднують м'яку "подушечку" або голку, змочені у відповідному розчині, що містить метал покриття.

При додаванні напруги (~6 В) "подушечку" переміщують по поверхні оброблюваної деталі (при періодичному оновленні розчину) до утворення покриття необхідної товщини.

Таким чином, зокрема, наносять покриття на сталь і мідні сплави. Як метали покриттів найширше використовують нікель, хром, олово, мідь, цинк, кадмій, золото і срібло.

Зазвичай використовують розчини високої концентрації, за винятком розчинів для нанесення дорогоцінних металів (у зв'язку з їх великою вартістю) і випадків осадження цинку і кадмію з ціанідних розчинів (оскільки при цьому застосовують розчинні аноди).

Покриття, нанесені способом електронатирання, мають матову або злегка блискучу поверхню.

Електронатирання використовується, в основному, для відновлення зношених ділянок покриттів, а також для нанесення покриттів на вартісні агрегати, розбирання яких неможливе або занадто вартісне.

Електрохімічний метод нанесення покриттів використовують для отримання композиційних електрохімічних покриттів.

Вони відрізняються від звичайних гальванічних тим, що містять включення часток іншої речовини з розмірами 0,1-10 мкм: оксидів, карбідів, органічних полімерів, бориду, нітриду, алмазу, графіту, що мають високу хімічну інертність, твердість і термостійкість, змащення тощо.

До числа перспективних відноситься і спосіб електрополімеризації, із застосуванням якого можна покрити поверхню металевих матеріалів тонким шаром пластмаси.

## 4.2.2 Хімічна рідинна металізація

Хімічна металізація оснований на хімічній «реакції срібного дзеркала» і полягає в нанесенні на поверхні пластмас, пластику, алюмінію, кераміки дзеркальних металевих покриттів, які мають високу візеркалюючу здатність.

Дзеркальні металізовані поверхні, що утворюються в результаті хімічної металізації, відрізняються цілим рядом істотних переваг.

По-перше, хімічна металізація практична з економічної точки зору, не є технічно складною і оптимально вписується в технологічні процеси.

По-друге, хімічна металізація універсальна.

По-третє, металізовані поверхні, одержувані за методом хімічної металізації відрізняються механічними властивостями, зокрема високою зносостійкістю і твердістю.

По-четверте, хімічна металізація зручна тим, що розміри деталей практично не обмежені.

По-п'яте, хімічна металізація нешкідлива в екологічному відношенні, вона практично не впливає на здоров'я людей та на навколишнє середовище.

При використанні методу хімічної металізації технологічний процес здійснюється в три основних етапи.

Спочатку на поверхню деталі наноситься шар спеціального ґрунту, активного по відношенню до подальшого металевого шару.

Потім за допомогою установки, призначеної для хімічної металізації пластмас, на вкриту ґрунтом поверхню напилюють спеціально підготовлені хімреагенти, які в результаті хімічної реакції утворюють на поверхні деталі дзеркальне металеве покриття.

Нарешті, на отримане дзеркальне покриття наноситься шар захисного лаку, що оберігає металізовану поверхню від тьмяніння і механічного зносу. Після затвердіння і висихання захисного лаку металізоване покриття виглядає точно так, як покриття нанесене методом електrolітичного осадження.

Додаючи в захисний лак фарбувальні пігментні тонери, можна надати покриттю зовнішній вигляд хрому, алюмінію, золота, міді, бронзи, інших металів і сплавів.

Процес хімічної металізації є каталітичним або автокаталітичним, а каталізатором є поверхня виробу. Використаний розчин містить сполуку відновника і металу, що наноситься.

Оскільки каталізатором є поверхня виробу, виділення металу відбувається на поверхні, а не в об'ємі розчину.

Існують методи хімічного покриття металевих виробів нікелем, кобальтом, залізом, паладієм, платиною, міддю, золотом, сріблом, родієм, рутенієм і деякими сплавами на основі цих металів [58-61].

Як відновники використовують гіпофосфіт і боргідрид натрію, формальдегід, гідразин.

Металеві покриття ділять на дві групи: корозійностійкі; протекторні.

До першої групи входять покриття для сплавів на основі заліза: нікель, срібло, мідь, свинець, хром.

Вони більш електропозитивні по відношенню до заліза, тобто в електрохімічному ряді напруг металів стоять правіше заліза.

У другу групу входять цинк, кадмій, алюміній. Вони більш електронегативні по відношенню до заліза.

Металеві покриття захищають залізо від корозії при збереженні суцільності. При порушенні суцільності покриття виробу корозія протікає навіть більш інтенсивно, ніж без покриття.

Це пояснюється роботою гальванічного елемента залізо-метал. Тріщини і подряпини заповнюються вологою, в результаті чого утворюються розчини, йонні процеси в яких полегшують перебіг електрохімічного процесу (корозії).

Електрохімічний спосіб має ряд істотних недоліків, які обмежують його застосування. До них відносяться нерівномірність розподілу покриття на деталях складного профілю, труднощі при нанесенні покриття на вузли, елементи яких виготовлені з різних металів і неметалів.

Останнім часом практичного застосування набуває хімічне кобальтування і осадження деяких дорогоцінних металів. Існують також численні рекомендації до складів розчинів для нанесення хімічних покриттів олова, хрому, свинцю та деяких сплавів.

*Підготовка поверхні виробів перед нанесенням покриттів.* Підготовка поверхонь перед нанесенням металопокриттів полягає у видаленні окалини, жирів, оксидів і задирок, облою та інших поверхневих дефектів механічними, хімічними і електрохімічними методами, а також включає активацію поверхні різними способами.

Від ретельності проведення цих операцій залежить якість покриття, і в першу чергу зчеплення його з основою.

Основні етапи підготовки виробу перед хімічним нанесенням металевих покриттів: механічна підготовка, знежирення, попереднє травлення, травлення, знешкодження і активація [62, 63].

Механічна підготовка. Механічна підготовка великих і середніх деталей, що виконується для отримання мікрошорсткості поверхні, часто полягає в мокрому або сухому абразивному обдуванні стисненим повітрям 0,1...0,6 МПа або обробці абразивними колами та стрічками на шліфувально-полірувальних верстатах.

Один із сучасних способів підготовки поверхні виробів – вібраційна обробка (віброгалтування або віброполірування) - механічний або хіміко-механічний процес згладжування мікронерівностей і видалення найдрібніших частинок з оброблюваної поверхні абразивними частинками робочого середовища, що здійснюють в процесі обробки коливальний рух [64, 65].

Найбільш ефективна віброхімічна обробка.

В оптичній і деяких інших галузях промисловості широко застосовується процес лощіння – обробки деталей скляною пульпою (суспензія скляного порошку у воді) у спеціальних автоматичних установках, в результаті якого виходить матова, оксамитова поверхня.

Обробку здійснюють всуху або в рідкому середовищі, що містить розчин

лугу, кальцинованої соди або мила.

Вид обробки залежить від типу оброблюваної поверхні.

Так, у разі діелектриків як абразив використовують кварцовий пісок, наждачний порошок, електрокорунд, пемзу та інші матеріали. В умовах одиничного або дослідного виробництва для обробки застосовують шліфувальну шкурку, пемзу, абразивну пасту, сталеві щітки тощо [65].

Для металевої поверхні вибирають розчин для обробки в залежності від типу металу за довідковими даними [66].

Знежирення. Спосіб очищення деталей від жирових забруднень визначається їх природою [67-69].

Жири рослинного або тваринного походження практично не розчиняються у воді, але взаємодіють з розчинами лугів або солей лужних металів, утворюючи розчинне у воді мило.

Жири мінерального походження, до яких відносяться мінеральні масла, консистентні мастила, полірувальні пасти та інші у воді також не розчиняються.

Тому для їх видалення використовують водні розчини поверхнево-активних речовин або спеціальні органічні розчинники.

Органічні розчинники можуть бути токсичні, а деякі з них пожежонебезпечні.

Після видалення основної кількості жирових забруднень і видалення слідів поверхнево-активних речовин (ПАР) або розчинника деталі доочищують хімічним або електрохімічним способом у лужних розчинах.

Під впливом гарячого лужного розчину, який містить емульгатори і речовини, що знижують міжфазний натяг на межі «водний розчин – жир» і «водний розчин – метал», відбувається розрив жирової плівки, зменшення її товщини, утворення окремих крапель олії і відрив їх від поверхні металу.

При цьому одночасно видаляються і дрібні механічні забруднення.

Введення в лужні розчини поверхнево-активних речовин посилює їх емульгуючу дію і тим самим активно впливає на видалення жирових



забруднень.

Синтетичні поверхнево-активні речовини поділяються на катіоноактивні, аніоноактивні, нейоногенні [70].

До катіоноактивних поверхнево-активних речовин відносяться солі первинних, вторинних і третинних амінів, четвертинні амонієві основи та деякі інші сполуки. При цьому такі ПАР є токсичними і застосовуються в промисловості обмежено.

До катіоноактивних поверхнево-активних речовин належить також лужні ПАР, наприклад, марки ОС-20. Після обробки деталей в лужних розчинах, що містять поверхнево-активні речовини, їх ретельно промивають великою кількістю води.

Найважче змиваються розчини кальцинованої соди та їдкого натру, потім розчини силікатів і найлегше розчини фосфатів.

При виборі поверхнево-активних речовин необхідно враховувати можливість його знешкодження в стічних водах.

На відміну від біологічно жорстких поверхнево-активних речовин, виведення яких із стоків ускладнене або неможливе (алкіл-сульфонати, ОП-7, ОП-10, сульфонол, НП-1, контакт Петрова) біологічно м'які поверхнево-активні речовини (наприклад, сінтанол ДС-10) добре піддаються знешкодженню [70].

Після попереднього знежирення перед гальванічними операціями деталі зазвичай піддаються електрохімічному знежиренню.

Ефективність очищення поверхні металу в цьому випадку визначається електрохімічними процесами при електролізі. Процеси знежирення можуть бути інтенсифіковані застосуванням вібрації, перемішуванням, струменевої або ультразвукової обробки [71-73].

Струменева обробка особливо рекомендується для очищення великогабаритних деталей.

Ефективність дії ультразвукового поля основана на явищі кавітації [73]. При цьому досягається висока якість очищення поверхні від хімічних і механічних забруднень.

Однак обробка ультразвуком вимагає значних потужностей, спеціального обладнання та додаткових витрат, що не завжди економічно доцільно.

Використовувані при знежирюванні органічні розчинники можна розділити на дві групи – горючі і негорючі.

До першої групи належать нафтові фракції (нефрас), бензин, вайт-спірит, гас, толуол.

До другої хлоровані і фторовані вуглеводні – трихлоретилен, тетрахлоретилен (перхлоретилен), чотирихлористий вуглець, хладони (зокрема фреон-R113, 1,1,2-трифтор-трихлоретан).

Якщо застосування розчинників першої групи вкрай небажано через їх пожежонебезпеку, то розчинники другої групи характеризуються значно кращою знежирюючою дією.

Метод одночасного знежирення і травлення, що досягається одночасним введенням в розчини для травлення поверхнево-активних речовин, які емульгують жирові відкладення на поверхні металу, доцільно використовувати, особливо при роботі на автоматичних лініях.

Попереднє травлення. Безпосередньо перед травленням в деяких випадках виконують операцію попереднього травлення, яка включає обробку поверхні діелектрика органічними розчинниками, їх сумішами або емульсіями, розчинами кислот, лугів, солей.

До попереднього травлення відносять також термообробку, опромінення, обробку ультразвуком та інші види впливу. Попереднє травлення сприяє поліпшенню травлення матеріалу, що призводить до збільшення міцності зчеплення його з покриттям, рівномірності її розподілу по всій поверхні, зменшенню впливу режиму переробки матеріалу в деталі.

Одночасно знижуються тривалість (іноді в кілька разів) і (або) температура травлення, збільшується період експлуатації розчину.

Для попереднього травлення полімерів використовують окремі розчинники і частіше всього двох-або трикомпонентні їх суміші, в яких хоча б один розчиняє полімер або викликає його набухання, а інші не взаємодіють з

ним і є розчинниками.

Для металів немає необхідності проводити попереднє травлення.

Травлення. Є дуже важливим етапом при підготовці матеріалу виробу до нанесення металевого покриття. Механізм травлення залежить від типу підготовлюваної поверхні.

Так, у разі діелектриків при травленні змінюються структура і хімічні властивості поверхні. При цьому їй надають необхідні шорсткість, гідрофільність і здатність до реакції при виконанні подальших операцій нанесення покриттів.

У разі металевої поверхні, в залежності від природи металу, в результаті впливу навколишнього середовища, а також під впливом різного оброблення у процесі виготовлення – механічного, термічного і так далі, виникають оксидні плівки. Оксидні плівки з металевої поверхні видаляють як хімічним, так і електрохімічним способами.

Вибір способу і умов травлення залежить від природи оброблюваного металу, товщини і характеру плівки, а також від типу обробки виробу до і після травлення.

Видаляють оксидні плівки з поверхонь металів у розчинах кислот, кислих солей, лугів і їхніх сумішей.

Хімічне травлення. Хімічне травлення чорних металів в основному виконують в розчинах сірчаної, соляної і ортофосфорної кислот. Для запобігання корозії оброблюваного виробу в процесі травлення у травильний розчин вводять спеціальні добавки – інгібітори [74].

При травленні у сірчаній або соляній кислоті сталевих виробів на їх поверхні в ряді випадків утворюється шлак, нерозчинний в цих кислотах.

Для видалення шлаку здійснюють травлення при кімнатній температурі в рівнооб'ємній суміші сірчаної і соляної кислот або в розчині, що містить сірчану кислоту (30...40 г/л), хромовий ангідрид (70...80 г/л) і хлористий натрій (2...4 г/л), або електрохімічне знежирення на аноді в гарячому лужному розчині для отримання світлої поверхні на виробих з вуглецевих сталей.

Після травлення їх послідовно обробляють в розчинах таких складів: хлорне залізо 160...170, соляна кислота 140...150, миючий засіб «Прогрес» 3...5 г/л або фторид амонію 45...50 г/л, пероксид водню (30%-ний) 350...370 мл/л, сечовина 45...50 г/л.

Травлення корозійностійких сталей проводять головним чином у сумішах сірчаної соляної, азотної і плавикової кислот. У деяких випадках до цих розчинів додають солі цих кислот, і в деяких – з метою інтенсифікації – травлення проводять в ультразвуковому полі.

Для зняття травильного шламу з поверхні нержавіючих сталей використовуються нагріті до 20...30 °С розчини складів: сірчана кислота 15...30 г/л, хромовий ангідрид 70...120 г/л, хлорид натрію 3...5 г/л (тривалість  $\tau = 5...10$  хв), азотна кислота 350...450 г/л плавикова кислота 4...5 г/л (тривалість  $\tau = 1...5$  хв).

Видалення оксидних плівок з поверхні нержавіючої та швидкорізальної сталі, а також титану, можна досягти, використовуючи при температурі 370...380 °С розплав їдкового натру, в який введено 1,5...2 гідриду натрію.

Хімічне травлення кольорових металів проводять в різних кислотах або їх сумішах, а в деяких випадках і в лугах, наприклад, при обробці алюмінію та його сплавів.

Електрохімічне травлення. Електрохімічний спосіб дозволяє знизити витрати хімікатів, скоротити тривалість процесу, майже повністю виключає наводнення металу при травленні. Електрохімічне травлення металів проводять переважно на аноді при постійному струмі або із застосуванням реверсування струму.

Для електрохімічної обробки деяких металів запропоновано ряд розчинів. Універсальний електроліт для електрохімічної обробки тугоплавких металів – ніобію, хрому, титану та їх сплавів має такий склад (за масою): плавикова кислота 3...4%, фторид амонію 5...6%, нітрат амонію 5...6%, етиленгліколь 83...85%, вода 8...10%.

У табл.4.1 наведено найбільш поширені склади електролітів для

електрохімічного травлення чорних металів.

Таблиця 4.1 - Електроліти і технологічні режими  
електрохімічного травлення сталей

Оброблювані сталі	Концентрація, г/л					$I_a$ , А/дм <sup>3</sup>
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HCl	HF	FeSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O	NaCl	
Вуглецеві	200...500	—	—	2...1	20...25	5...10
Крем'яністі	—	300...350	0,2...0,3	—	—	5...11
Леговані	80...100	—	—	—	—	10...20
Високолеговані	—	250...300	—	—	—	5...10

У ряді випадків електрохімічне травлення сталевих деталей проводять реверсним струмом у лужному електроліті наступного складу: їдкий натр 100 г/л, триетаноламін 20 г/л, співвідношенні тривалості катодного і анодного періодів 4:4.

Вивантаження деталей проводять в анодний період.

Склад електроліту для обробки титану: плавикова кислота 4...5%, фторид амонію 5...6%, етиленгліколь 89%, вода інше.

Для ніобію і його сплавів запропоновані електроліти (за масою): сірчана кислота 10%, плавикова кислота 20%, етиленгліколь 70%; плавикова кислота 2%, фторид амонію 5...6%, нітрат амонію 3...4%, гліцерин 78-80%, вода 8...10%.

Останній електроліт не має агресивного впливу на оброблюваний виріб і обладнання. Електрохімічну обробку кобальту проводять в електроліті складу (за масою): хлорид кобальту 25%, етиленгліколь 72%, вода 3%.

Для травлення діелектриків найбільше промислове застосування отримали розчини сірчаної кислоти з сильним окислювачем, насамперед хромовим ангідридом, рідше – біхроматом калію або натрію.

При травленні сополімерів стиролу в цих розчинах відбуваються окислення і видалення полібутадієн (каучуку) і проникнення сульфогрупи в поверхневий шар пластику.

При цьому каркас пластику зазнає незначних змін, що виражаються в утворенні в поверхневому шарі поглиблень кулястої і овальної форми глибиною від сотих до декількох мікрометрів.

При травленні поліпропілену витравлюється розташовані в поверхневому шарі низькомолекулярні та аморфні ділянки полімеру. При цьому з'являються мікропоглиблення більш глибокі і зручні для зчеплення з металом, ніж у пластика АБС. Поверхня більшості інших діелектриків руйнується в процесі травлення, внаслідок чого створюється необхідна шорсткість (поглиблення, раковини, канали тощо).

Хромовою кислотою викликає і окислювальну деструкцію полібутадієнового ланцюга з утворенням  $\text{CO}_2$  і  $\text{H}_2\text{O}$ . Сірчана кислота в розчинах травлення діє переважно як обезводнювальний агент і розчинник окислених фракцій.

Зі збільшенням її концентрації знижується вміст хромового ангідриду в розчині (за рахунок зменшення розчинності) і зростає руйнівний вплив  $\text{H}_2\text{SO}_4$  на каркас діелектрика.

При вмісті в розчині 50...70% сірчаної кислоти вона з більшою швидкістю, ніж окислювач, руйнує не тільки каучук, але і каркас пластмаси (зокрема, пластика АБС). В інтервалі 70...80% спостерігається поліпшення травної здатності, проте поверхня швидко перетравлюється, тобто стає рихлою, знижується механічна міцність.

Швидкість травлення зростає з підвищенням температури. На практиці для травлення сополімерів стиролу найчастіше застосовують розчини, що містять 20...40% сірчаної кислоти і 20...30% хромового ангідриду.

При травленні поліолефінів, поліацеталів, полівінілхлориду та інших пластмас використовують насичені розчини хромового ангідриду або біхроматів в концентрованих розчинах сірчаної кислоти.

Для більш м'якої дії розчинів травлення у них додають ортофосфорну кислоту, але її присутність ускладнює аналітичний контроль процесу травлення.

У ряді випадків у розчин вводять й інші добавки для поліпшення

змочуваності, активації поверхні, регулювання швидкості травлення компонентів діелектрика тощо.

Травлення полікарбонату і поліефірів здійснюють також і в розчинах, що містять їдкий натр, а силікатних матеріалів – в розчинах, до складу яких входить фтористоводнева кислота та її солі, переважно кислі.

Залежність між складом розчину, температурою, тривалістю обробки і природою діелектрика досить складна.

Тому оптимальний склад розчину і режим травлення для конкретного діелектрика в більшості випадків встановлюють експериментально з урахуванням марки і способу його отримання, режимів виготовлення деталі, її геометричної форми, шорсткості поверхні, тривалості експлуатації розчину, вмісту в ньому продуктів реакції, інших факторів [75].

Найкращим для травлення пластику АБС-2020 є розчин, що містить: ангідрид хромовий  $\text{CrO}_3$  370...390 г/л, кислота сірчана  $\text{H}_2\text{SO}_4$  380...400 г/л (при режимі обробки: температура – 63...68 °С, тривалість – 8...15 хв).

Для поліпшення змочуваності пластику в розчин травлення вводять 0,5...1,5 г/л препарату «Хромін».

З метою відведення продуктів реакції, забезпечення рівномірності концентрації  $\text{Cr}^{6+}$  і температури, травлення проводять при помірному перемішуванні розчину стиснутим повітрям.

При обробці складнотравних діелектриків інколи на їх поверхню наносять проміжне лакове покриття, яке піддають травленню.

Коректують хромовокислі розчини травлення шляхом введення в них необхідної кількості хромового ангідриду або біхромату, розчиненого у мінімальній кількості води, і сірчаної (або сірчаної і ортофосфорної) кислоти.

Способи усунення можливих недоліків, які виявляються під час травлення в хромовокислих розчинах, наведено в табл.4.2.

Таблиця 4.2 - Основні недоліки в роботі хромовокислих розчинів травлення

Недоліки	Причина	Спосіб усунення
Після травлення поверхня пластику блискуча, не змочується водою	Недостатня тривалість травлення	Збільшити тривалість травлення
	Низька температура розчину	Нагріти розчин до необхідної температури
	Занижений зміст компонентів	Перевірити і відкоригувати склад розчину
	Накопичення в розчині більше 40...50 г/л $Cr^{3+}$ або важких металів понад 3 г/л	Регенерувати або замінити розчин
Підвищена деформованість деталей	Завищена температура розчину	Перевірити температуру і охолодити розчин

Контроль якості травлення поверхні здійснюють візуально або під мікроскопом.

Оптимально протравлена поверхня полімеру залишається гладкою на дотик, втрачає блиск і набуває незначну рівномірну матовість, добре змочується водою і забезпечує максимальне зчеплення покриття з основою.

Під мікроскопом вона має вигляд губки. Середньоарифметичне відхилення мікронерівностей від середньої лінії  $R_a \sim 1$  мкм.

Для визначення мікрошорсткості використовують різні мікроскопи (оптичні, металографічні, растрові, електронні скануючі), а також профілометри і профілографи [76].

Знешкодження. Для видалення значної кількості  $Cr^{6+}$ , що залишається на поверхні діелектрика після виконання операцій уловлювання та (або) промивання, проводять знешкодження, яке полягає в обробці поверхні одним з розчинів знешкодження.

При подальшому активуванні в колоїдному активаторі часто використовують розчин кислоти соляної HCl (щільність 1,19 г/см<sup>3</sup>) 150...500 мл/л. При цьому проміжні промивання між операціями не виконуються (їх виконують перед знешкодженням), що дає можливість



стабілізувати склад розчину активування.

Якщо промивні операції після травлення не забезпечують достатнього видалення сполук  $\text{Cr}^{6+}$ , знешкодження здійснюють у двох розчинах, наприклад, натрію піросульфіту  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$  або кислоти соляної  $\text{HCl}$ , а потім після промивання – у розчині соляної кислоти.

Хром, що залишився на поверхні оброблюваних деталей та пристроїв, призводить до зниження стабільності роботи подальших розчинів, особливо сенсibilізації та хімічного міднення [77-79].

Готують розчини знешкодження шляхом розчинення рецептурної кількості компонентів у робочій ванні, заповненій наполовину знесолею водою, і доведенням до необхідного об'єму.

Коригувати розчини можна за даними хімічного аналізу. Але часто експлуатують їх до накопичення значної кількості  $\text{Cr}^{3+}$  (на що вказує зеленуватий колір розчину, що спочатку був безбарвним), після чого замінюють свіжими.

Активування. *Активація металевих поверхонь.* Безпосередньо перед осадженням покриттів на деталі проводиться активування поверхні з метою видалення тонких окисних плівок.

Сталеві деталі витримують протягом 0,1...1,0 хв в 5...10%-ному розчині соляної чи сірчаної кислоти, а також у суміші, яка містить по 30...50 г/л кожної з кислот. Висококремністі сталі можна активувати в 0,5...1,0%-ному розчині плавикової кислоти.

У разі осадження на деталі зі сталі 20 мідного покриття з пірофосфатного електроліту активування проводять в розчині концентрованих кислот, наступного складу (об'ємна частка): азотної – 40%, фосфорної – 40%, сірчаної – 20%.

Особливо велику увагу необхідно звернути на активування хромонікелевих сталей типу 12X18H9T, що характеризуються високою пасивністю.

Перед срібленням в роданісто-залізно-синеродістому електроліті можна

проводити хімічну активацію протягом 20...30 хв в суміші, що складається зі 100 г/л азотної кислоти і 30 г/л біфториду калію, з наступним катодним активуванням в розчині, що містить 80 г/л хлористого нікелю і 40 г/л соляної кислоти.

Задовільні результати дає також анодна активація в 10...15%-ній сірчаній кислоті протягом 1...2 хв при щільності струму 10...15 А/дм<sup>2</sup>.

Для підготовки до осадження покриттів на нержавіючу сталь і нікелеві сплави, наприклад, пермалой, їх можна активувати катодною обробкою в 15...20% соляній кислоті протягом 20...30 с при щільності струму 8...10 А/дм<sup>2</sup>.

Представляє інтерес процес катодного активування з одночасним осадженням на деталі тонкого шару металу.

Високі результати отримані при обробці деталей з вуглецевої сталі перед пірофосфатним мідненням.

Електроліт містить 250 г/л сірчаноокислого нікелю і 50 г/л сірчаної кислоти. Катодна щільність струму 8...10 А/дм<sup>2</sup> тривалість обробки 20...30 с.

Деталі зі сплаву 40ХНЮ перед їх нікелюванням рекомендується після звичайного активування в розведеній соляній кислоті обробляти протягом 1...2 хв у суміші: оцтова кислота – 650 мл, азотна кислота (концентрована) – 300 мл, соляна кислота – 5 мл і барвник метиленовий блакитний – 1 мл.

Для активування поверхні деталей з міді та її сплавів використовують 0,5...1,0%-ний розчин соляної кислоти, або суміш, що складається з 30...50 г/л соляної і 30...50 г/л сірчаної кислоти.

Найбільш позитивні результати дає попередня обробка в 3...6%-ному розчині ціаністого калію, але її можна використовувати лише в тих випадках, коли в подальшому на деталі наносять покриття з ціаністого електроліту.

Активацію срібла або срібних покриттів перед паладіюванням або родіюванням проводять у 0,5...1,0%-ному розчині сірчаної кислоти. Підвищення концентрації кислоти до 2...3% дозволяє використовувати такий розчин для активації деталей з алюмінію.

Хоча видалення тонких окисних плівок з поверхні деталей вважається

обов'язковою і необхідною операцією, що сприяє міцному зчепленню покриття з основним металом, дослідження показали, що це можна досягнути іншим шляхом.

Іноді на металі формуються тонкі окисні плівки певної структури та пористості, присутність яких не лише не погіршує, а й підвищує міцність зчеплення покриття з основою, знижує пористість осаду.

Прикладом ефективності такої обробки є процеси осадження металевих покриттів на попередньо окисдований алюміній. Анодування алюмінію перед осадженням на нього металевих покриттів ведуть в 30%-ному розчині фосфорної кислоти при  $1,0 \dots 1,5 \text{ А/дм}^2$  протягом  $5 \dots 8$  хв.

Сталеві деталі перед хромуванням обробляють на аноді протягом  $0,5 \dots 1,0$  хв при щільності струму  $15 \dots 20 \text{ А/дм}^2$ , чавунні – протягом  $20 \dots 30$  с. Для анодної обробки сталевих деталей перед осадженням на них покриттів запропоновано використовувати розчини таких складів: розчин №1 – сірчана кислота –  $700 \dots 800$  г/л; розчин №2 – сірчана кислота –  $700 \dots 800$  г/л і діохромат калій –  $20 \dots 30$  г/л.

Розчин №3 готується з концентрованих сірчаної та фосфорної кислот у співвідношенні 1:1 за об'ємом початкова щільність струму в перших двох електролітах –  $10 \dots 15 \text{ А/дм}^2$ , в третьому –  $15 \dots 30 \text{ А/дм}^2$ .

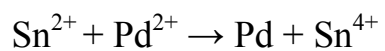
У міру формування окисної плівки струм знижується, а напруга зростає до  $10 \dots 15 \text{ В}$ .

Коли на аноді починається бурхливе виділення кисню, процес можна вважати закінченим.

При експлуатації електролітів не можна допускати розбавлення їх водою і попадання йонів хлору, оскільки це призводить до руйнування пасивуючої плівки і травлення металу.

Деталі з міді та її сплавів перед осадженням на них покриттів з ціаністих електролітів можна обробляти протягом  $0,5 \dots 1,0$  хв на аноді при щільності струму  $3 \dots 5 \text{ А/дм}^2$  в електроліті, що містить  $30 \dots 40$  г/л ціаністого калію і  $20 \dots 30$  г/л вуглекислого калію.

*Активация диелектричних поверхонь.* Процес активації полягає в отриманні каталітично активного металу в результаті взаємодії активатора з відновником адсорбованим поверхнею в розчині сенсibiliзації:



Одержуваний при цьому метал рівномірно розподіляється по всій поверхні у вигляді колоїдних частинок або малорозчинних сполук. Повне перетворення цих сполук у метал відбувається вже в розчині покриття.

Успішне проведення процесу нанесення покриття забезпечують частинки паладію діаметром близько 0,005 мкм в кількості 10...15 на 1 мкм<sup>2</sup>. Для активації використовують розчини, що містять 0,01...5 г/л двухлористого паладію і 0,25...20 мл/л соляної кислоти. Вони надають поверхням високу каталітичну активність, стабільні в роботі, застосовуються для всіх технологічних процесів отримання хімічних покриттів.

Такі розчини не рекомендується використовувати лише при обробці комбінованих поверхонь (з металу і діелектрика), тому що внаслідок реакції контактного обміну розчин швидко виснажується і не забезпечує міцності зчеплення покриття з металевою основою.

Розчини активування сполуками срібла знаходять обмежене застосування. Вони мало придатні для активування поверхні перед хімічним нікелюванням, кобальтуванням та іншими процесами, не дозволяють наносити покриття на деталі, дуже чутливі до забруднення хлор-йонами з ванни сенсibiliзації.

У зв'язку ж з міграцією срібла по поверхні полімерних матеріалів їх не використовують при обробці деталей в радіоелектроніці.

Застосовують сполуки срібла в основному для активації поверхні пластмас перед хімічним мідненням.

При цьому наявність на поверхні бурого забарвлення, викликаного осадом великих частинок срібла (0,005...0,01 мкм), свідчить про якість активування.

Рекомендовані склади розчинів наведені в табл. 4.3.

Таблиця 4.3 – Склади (г/л) розчинів і режими активування

Компоненти та параметри	Номер розчину	
	1	2
Паладій двохлористої PdCl <sub>2</sub>	0,1...0,5	
Кислота соляна HCl (щільність 1,19 г/см <sup>3</sup> ), мл/л	1...10	
Срібло азотнокисле AgNO <sub>3</sub>		2...5
Аміак водний NH <sub>3</sub> ·H <sub>2</sub> O (25%-ний), мл/л		10...15
Кислотність (оптимальна), рН	1,5...2,5	
Температура, °С	18...25	18...25
Тривалість, хв	1...5	1...3

Розчин №1 відрізняється малою концентрацією і невеликою витратою солі паладію, тому його використання більш доцільне, ніж розчину №2.

Після активування роблять промивку в непроточній знесоленій воді для уловлювання металу. Далі деталі промивають у проточній воді і завантажують у хімічну ванну.

При застосуванні розчину №2 після активування діелектрик обробляють у розчині, що містить 50 мл/л 25%-го розчину аміаку. Коректують розчини активування за даними хімічного аналізу концентрованим розчином активатора.

У розчини активування не повинні потрапляти йони заліза (Fe<sup>3+</sup>), оскільки вони окислюють металеві частинки паладію, руйнуючи центри каталізу.

Найчастіше, в приладобудуванні (особливо в галузях електроніки) використовуються такі процеси хімічного нанесення покриття, як міднення, сріблення, золочення, а також нанесення деяких рідкісних та благородних металів.

*Хімічне міднення.* Найбільшого практичного значення хімічне міднення набуло у виробництві друкованих плат. Воно використовується для металізації наскрізних отворів простих і багат шарових двосторонніх друкованих схем.

Для цього використовувати срібло не доцільно, не лише через високу його вартість, але й через те, що срібло при високій вологості повітря може

мігрувати на поверхні пластмас, особливо фенольних, викликаючи небажаний електронний ефект [79].

Тому при виготовленні друкованих плат застосовується хімічне міднення.

Міднення є найпоширенішим захисно-декоративним покриттям. Осаджена мідь має красивий рожевий колір; в умовах атмосферної корозії легко покривається оксидами і темніє.

Як самостійне покриття міднення застосовують для місцевого захисту сталевих деталей від цементації і збільшення електропровідності. Товщина шару в цьому випадку складає 20...40 мкм. Мідні покриття широко застосовуються в гальванопластиці для нарощування мідного шару великої товщини.

Зазвичай мідні покриття застосовують як перший підшар під нікель, кадмій, хром, золото і срібло.

У цих випадках товщина покриття в межах 15...30 мкм.

При заміні металевих деталей металізованими деталями зменшуються маса і собівартість приладів і виробів, тому металізація пластмас широко застосовується в радіоелектроніці, приладобудуванні, у виробництві побутової техніки, деталей промислового та побутового призначення тощо.

Деякі металеві деталі та вироби замінюються пластмасовими, на які наносять мідь хімічним способом в якості струмопровідного підшару.

Нарощують її електрохімічно, а потім також електрохімічно осаджують декоративне і корозійностійке нікелеве, хромове або інше покриття.

Металізація пластмас покращує зовнішній вигляд виробу і оберігає пластмасу від старіння [80].

У радіоелектроніки подібна металізація забезпечує електростатичне і електромагнітне екранування приладів.

У деяких випадках мідь наносять хімічним способом на багат шарову поверхню, з почергових шарів металу і діелектрика (метал-напівпровідник-діелектрик).

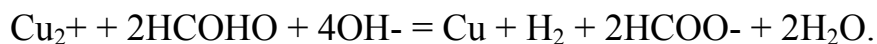
Через збільшення попиту на профільовані металеві вироби, які

потребують покриття, популярним стало хімічне міднення заліза, сталі, алюмінію і деяких інших металів. Крім того, мідь еластичніша за отриманий хімічним шляхом нікель, а хімічне міднення може здійснюватися на холоді.

Попит на мідні дзеркала змушує шукати раціональні методи міднення гладкої поверхні скла.

Хімічне міднення використовується в гальванопластиці, а також для захисту окремих ділянок сталевих деталей при цементації.

Існує кілька теорій, що пояснюють механізм процесу хімічного міднення, який заснований на відновленні міді з його комплексної солі формальдегідом в лужному середовищі за рівнянням:



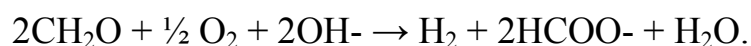
Процес міднення визначається двома реакціями:

- а) дегідрогенізації формальдегіду:  $\text{CH}_2\text{O} + \text{ОН}^{-} \rightarrow \text{H}_2 + \text{НСОО}^{-}$ ;
- б) відновлення  $\text{Cu(II)}$  воднем:  $\text{Cu(II)} + \text{H}_2 + 2\text{ОН}^{-} \rightarrow \text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O}$ .

Можливо, в попередній реакції бере участь активний водень і навіть атомний. Вважається, що цей процес носить як каталітичний, так і автокаталітичний характер.

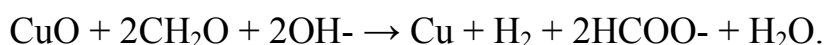
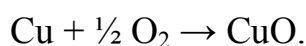
Встановлено, що водень виділяється лише в тому випадку, коли в розчині міститься кисень. Після видалення водню інертним газом, його виділення припиняється.

Можна зробити висновок, про каталітичне окислення формальдегіду киснем:



Ця реакція за кімнатної температури помітно протікає лише під впливом каталізатора, в даному випадку – міді.

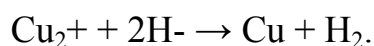
Схема каталізу:



З останньої реакції випливає, що на холоді металева мідь не викликає дегідрогенізації формальдегіду і, отже, механізм відновлення  $\text{Cu(II)}$ , що

передбачає першу стадію саме дегідрогенізацію, малоїмовірний.

Відомий гідридний механізм, за яким на поверхні каталізатора з формальдегіду відщеплюється негативний йон водню Н<sup>-</sup> відновлюючи Cu:



Для пояснення каталітичного впливу металевої поверхні на процес хімічного міднення запропонована електрохімічна теорія, за якою на окремих ділянках поверхні каталізатора відбувається катодне відновлення Cu(II) і анодне окислення CH<sub>3</sub>O.

Каталізатор служить для передачі електронів, перехід яких від формальдегіду до йонів міді ускладнений.

Хімічне осадження дорогоцінних металів.

*Хімічне сріблення.* Хімічне сріблення широко застосовується у виробництві дзеркал. Крім того, в ряді випадків проводиться сріблення різних пластмас, воскових композицій і металів [81].

В основі процесу хімічного сріблення лежить реакція відновлення срібла з його сполук. Звичайно, як основний компонент застосовують сіль срібла у вигляді нітрату, ціаністого або аміачного комплексу.

З відновників використовують пірогалол, формальдегід, сегнетову сіль, гідразингідрат. Як відновник також використовують інвертований цукор, глюкозу.

Утворення дзеркальної плівки можливе тільки при досить повільномуплині процесу.

З цієї причини сильні відновники малоприсадатні. Тому рекомендується процес сріблення проводити при зниженій температурі. Хімічне сріблення можна проводити методом занурення деталей у розчин, поливу або розпилення розчинів стисненим повітрям зі спеціального пістолету.

Найбільш економічний метод пульверизації, який дозволяє зменшити витрати срібла приблизно в 10 разів у порівнянні з першими двома способами.

Процес відновлення срібла досить легко протікає не тільки на поверхні оброблюваних форм, але й в усьому об'ємі розчину.



Тому розчини сріблення малостабільні, для їх стабілізації вводять різні добавки: желатин, піридин, сполуки хрому, а також сполуки міді, ртуті і свинцю.

Таким чином отримують дуже тонкі покриття, які не перевищують 1 мкм.

Для збільшення товщини шару покриття можна застосовувати контакт з алюмінію або магнію.

Склад розчину для хімічного сріблення скла наступний:

перший розчин – нітрат срібла 5 г, гідроксид натрію 3,5 г, вода дистильована 1 л;  
другий розчин – глюкоза 5 г, вода дистильована 1 л.

Розчин сріблення готують: розчиненням нітрату срібла в 1 л дистильованої води, окремо розчиняють у воді гідроксид натрію (або еквівалентну кількість гідроксиду калію) і змішують.

Утворений при зливанні розчинів гідрат окису срібла розчиняють в 22...24 мл 25%-ного розчину аміаку, розбавляють до необхідного об'єму, а потім фільтрують.

Відновлювач готують простим розчиненням глюкози в одному літрі дистильованої води.

Розчини срібла і відновника зберігають окремо і змішують тільки безпосередньо перед срібленням, при цьому на два об'єми комплексної срібно-аміачної солі береться один об'єм розчину глюкози.

При тривалому зберіганні срібного розчину можуть утворюватися вибухові речовини (азид і нітрид срібла). Тому робота з цими розчинами вимагає виняткової обережності і дотримання правил техніки безпеки.

З цієї причини залишки невикористаного розчину для сріблення необхідно зливати в відстійник, в якому знаходиться в надлишку сірчана кислота з метою руйнування аміачного комплексу срібла.

Перед срібленням поверхня скла повинна бути ретельно очищена і знежирена.

Деталі, що підлягають срібленню, укладають у кювети, заливають азотною кислотою (щільність 1,4), витримують 4...10 хв, потім кислоту

зливають і деталі ретельно промивають водою, після цього протирають тампоном, змоченим 15...20%-ним розчином лугу і знову промивають дистильованою водою.

Деталі обробляють протягом декількох хвилин у 0,05...0,1%-ному розчині хлористого олова, промивають водою і зберігають у дистильованій воді перед срібленням.

У деяких випадках виникає необхідність нанести тонкий шар срібла на вироби з воску або воскових композицій.

Для підвищення змочуваності поверхня воску попередньо промивається етиловим спиртом (1...2 хв) потім активують протягом 5 хв розчином наступного складу: олово хлористе 5 г, соляна кислота (густина 1,19) 40 мл, дистильована вода 1 л.

Потім форму промивають дистильованою водою і піддають срібленню. Для цього використовують два розчини: розчин 1 – нітрат срібла 20 г, дистильована вода 1 л; розчин 2 – пірогалол-1935, лимонна кислота 25 г, дистильована вода 1 л.

На пластмасові деталі можна наносити шар срібла методом пульверизації, попередньо активуючи їх поверхню розчином хлористого олова.

Склади розчинів для сріблення методом пульверизації аналогічні запропонованим раніше розчинам для сріблення воску і воскових композицій.

Процес сріблення здійснюється на холоді, але покриття більш високої якості отримують при температурі 8...12 °С. Товщина шару срібла становить 0,1...0,2 мкм.

При необхідності отримання більш товстих шарів срібла операцію повторюють. Після закінчення процесу виріб промивають водою і сушать.

Для сріблення форм з полімерних матеріалів застосовують концентровані розчини, які містять 60 г/л нітрату срібла і 70 мл/л 25%-ного гідроксиду амонію. Як відновник використовується розчин, що містить 100 г/л глюкози і 65 мл/л 40%-ного розчину формаліну.

Максимальна величина зчеплення плівки срібла з матеріалом виробу

виходить при використанні глюкози, мінімальна – з формаліном, з сегнетовою сіллю величина зчеплення має проміжне значення.

При отриманні срібних покриттів невеликої товщини на дрібних виробах з міді, латуні, мельхіору та інших мідних сплавів застосовують контактне сріблення, використовуючи цинковий електрод.

Розчин має наступний склад: нітрат срібла 10 г/л, ціаністий калій 30 г/л, температура ванни 60...70 °С, тривалість занурення 2...3 хв.

Контактне сріблення можна здійснити також шляхом протирання поверхні міді за допомогою щітки.

Для цього використовують розчин наступного складу: нітрат срібла 20 г, калій ціаністий 30 г; хлористий натрій 8 г, вода 1 л.

Невелику кількість цього розчину змішують з тонко подрібненою крейдою або віденським вапном. Отриманою кашкою натирають поверхню виробу. Натирання проводять до отримання рівномірного відкладення срібла.

Пропонується також розчин, що містить: хлористого срібла 10 г/л, хлористого натрію 20 г/л і кислого виннокислого калію 20 г/л.

При срібленні деталей пристроїв точного приладобудування у кошику або в барабані (з вініпласту, поліетилену, поліпропілену) контакт здійснюється за допомогою мідних або латунних шин розташованих у середині.

Алюміній у процесі роботи розчиняється, в результаті чого утворюються гідрати окису алюмінію. Щоб уникнути забруднення розчину гідратами алюміній поміщають у мішок з бавовняної або капронової тканини.

У процесі роботи в розчині утворюється невелика кількість вільного ціаніду, для зв'язування якого необхідно поміщати в розчин свіжоприготовлене хлористе срібло (в бязеві мішки).

Розчин контактної-хімічного сріблення досить стабільний.

При зниженні вміст срібла в розчині коректують концентрованим розчином комплексної солі срібла. Отримане срібне покриття відрізняється високою рівномірністю, корозійною стійкістю і добре паяється каніфольним флюсом.

*Хімічне золочення.* Покриття золотом, незважаючи на високу вартість металу, широко використовуються завдяки хімічній стійкості, електропровідності і декоративності.

Золочення застосовують в приладобудуванні та радіоелектроніці, а також в ювелірній практиці та при виготовленні годинників [61].

Плівки золота пропускають видимі промені світла і відбивають інфрачервоні промені і радіохвилі.

Тому їх використовують для виготовлення відбивачів радіохвиль, селективних світлових фільтрів, наносять на поверхню різного устаткування для терморегуляції, особливо в космічній техніці.

Відома значна кількість рецептів хімічного золочення. Хімічне золочення здійснюється в розчині діціаноаурату калію  $\text{KAu}(\text{CN})_2$ , до якого як відновник додають гіпофосфіт або борогідрид натрію.

Склад розчину для осадження золота на мідь і її сплави: золото (у вигляді діціаноаурата калію) 2...3 г/л; натрій лимоннокислий (тризаміщений) 45...50 г/л; амоній хлористий 70...75 г/л, гіпофосфіт натрію 8-10 г/л; рН 7,5; температура розчину 80...85 °С, щільність завантаження 1...2  $\text{дм}^2/\text{л}$ ; швидкість осадження 1 мкм/год.

Покриття виходить блискучим, але кращі результати отримують при використанні як підшар хімічно осаджений нікель.

Для отримання оптичних фільтрів застосовують розчини золочення таких складів:

- розчин 1 - золото-хлористоводнева кислота 1 г/л; вуглекислий натрій 30 г/л, глюкоза 10 г/л, температура 10 °С;
- розчин 2 - хлорне золото 3 г/л; натрій вуглекислий 30 г/л, формалін 10 мл/л, температура 8 °С.

Покриття товщиною в 0,15...0,02 мкм утворюється протягом 1...5 хв.

У ціаністо-лужному розчині в присутності борогідриду натрію можна отримати більш товсті покриття і з більшою швидкістю осадження, ніж у розчині з гіпофосфітів натрію.

Рекомендується наступний склад розчину для хімічного золочення виробів з міді, нікелю та основи: діціаноаурат калію 6 г/л, гідроксид калію 7 г/л, ціаністий калій 6,5 г/л; борогідрид натрію 0,4 г/л, температура 95...98 °С, швидкість осадження золота 2...3 мкм/год; товщина покриття може досягати 10 мкм.

Для приготування розчину до діціаноаурату калію необхідно додати ціаністий калій (як стабілізатор), а потім борогідрид натрію, попередньо розчинений у лужному розчині, все ретельно перемішати і нагріти до необхідної температури.

Для хімічного золочення може бути використаний розчин, який не містить ціаністих сполук.

У цьому випадку ретельно очищений виріб (процес обробки аналогічний процесу перед хімічним срібленням) обробляють розчином хлористого олова.

Після ретельного промивання дистильованою водою виріб занурюють у ванну золочення.

Процес проводять при температурі 25...30 °С.

Рекомендується наступний склад:

- розчин 1 – хлористе золото 37 г, вода дистильована 1 л;
- розчин 2 – вуглекислий натрій 100 г, вода дистильована 1 л;
- розчин 3 – формалін (40%-ний) 50 мл; вода дистильована 1 л.

Для робочого складу всі три розчини беруться в рівних об'ємах.

Золочення виробів, виготовлених з міді і латуні, а також сталевих обміднених або латуньованих деталей, виконують із застосуванням пористої діафрагми і цинкового контакту.

Золочення мідних і латунних виробів у результаті контактного золочення здійснюють у розчині наступного складу: золотохлористоводнева кислота (кристалогідрат) 0,6 г/л; ціаністий калій 10 г/л; фосфат натрію двозаміщений

(кристалогідрат) 6,0 г/л; гідроксид натрію 1,0 г/л; сульфат натрію 3,0 г/л; температура ванни 90 °С.

Концентрація золота в цьому розчині підтримується на заданому рівні періодичним додаванням в розчин золотохлористоводневої кислоти.

*Хімічне паладіювання і платикування.* Паладієві покриття застосовуються для надання виробам високої корозійної стійкості, електропровідності, термостійкості, зносостійкості, а також як замічник золотих покриттів в радіоелектроніці та інших галузях промисловості.

Оскільки електролітичний спосіб паладіювання не забезпечує рівномірність покриттів для виробів складного профілю, то в таких випадках використовується хімічне паладіювання [61].

Осадження паладію хімічним способом можливе на залізі, нікелі, алюмінії.

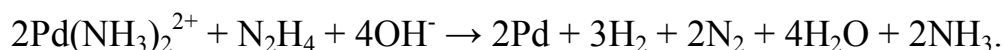
Процес має автокаталітичний характер. Перші ж порції паладію, що осіли на поверхні вказаних металів, діють як каталізатори, і процес надалі продовжується без ускладнень.

Для паладіювання таких некаталітичних металів, як мідь та її сплави, на поверхні виробів осаджують шар срібла або нікелю (хімічним або електрохімічним способом).

Перед нанесенням покриття поверхня деталей повинна бути підготовлена звичайними способами.

При хімічному паладіюванні як відновник застосовують гідразингідрат.

Процес протікає за реакцією:



Розчини для хімічного паладіювання містять розчинну сіль паладію (зазвичай хлористий паладій), комплексоутворювач – аміак, а як відновник – гідразингідрат.

Склад розчину для хімічного паладіювання наступний: паладій хлористий 4 г/л, аміак (25%-ний) 300...350 мл/л; трилон Б 2 г/л, гідразингідрат 2 г/л, температура 50...55 °С, швидкість покриття 2...3 мкм/год. Відношення площі

поверхні, що покривається до об'єму робочого розчину 1:3.

Для приготування розчину хлористий паладій розчиняють при нагріванні в 25%-ному розчині аміаку, потім додають трилон Б, після чого розчин фільтрується.

Гідразингідрат у вигляді 5%-го розчину додають безпосередньо перед початком процесу. Через кожні 30 хв додають половину початкової кількості гідразингідрату. Для прискорення процесу паладіювання застосовують струшування виробів з покриттям в барабанах.

Відомий розчин хімічного паладіювання, що має стійкість і забезпечує отримання високоякісних плівок металу. Він складається із хлористого паладію, аміаку, пірофосфату і гіпофосфіту натрію.

Відновлювач – гіпофосфіт натрію – вводить в розчин перед початком роботи. Встановлено, що швидкість хімічного паладіювання зростає із збільшенням температури, а стабільність зменшується.

Оптимальна температура, при якій розчин достатньо стійкий, а швидкість процесу технологічно прийнятна, складає 40...45 °С.

Зі збільшенням концентрації йонів паладію і гіпофосфіту стабільність розчину зменшується, а зі збільшенням рН середовища дещо збільшується. Збільшення концентрації пірофосфату натрію призводить до зменшення швидкості паладіювання, але збільшує стабільність розчину.

Для прискорення процесу хімічного паладіювання рекомендується вводити в розчин фторид амонію.

Розчин хімічного паладіювання дуже чутливий до різних домішок, що містяться в розчині.

Йони цинку міді, заліза, нікелю викликають відновлення паладію в повному об'ємі розчину.

Вже при концентрації йонів цинку 0,0004 г·йон/л стабільність розчину зменшується в сім разів, а в присутності йонів заліза в такій же концентрації стабільність знижується майже в три рази.

Аналогічний вплив має присутність в розчині деяких речовин органічного

походження. Одночасно з погіршенням стабільності розчину погіршується і якість одержуваних покриттів.

При відновленні паладію паралельно протікає реакція відновлення фосфору, в результаті чого фосфор потрапляє в покриття паладію. Встановлено, що кількість фосфору в паладієвому покритті може коливатися в межах від 1 до 2,5 % (масові частки) залежно від умов та режиму осадження.

Аналіз показав, що в процесі хімічного паладіювання водень практично не потрапляє в осад паладію.

Відомий склад хімічного паладіювання: паладій хлористий 0,05 моль/л; пірофосфат натрію 0,11 моль/л; фторид амонію 0,3 моль/л; аміак 8 моль/л, гіпофосфіт натрію 0,05 моль/л, рН 10; температура 45-55°C; швидкість осадження 3...4 мкм/год.

Із розчину отримують світлі, гладкі паладієві покриття товщиною до 10 мкм на міді та мідних сплавах, на нікелі, кобальті і їх сплавах, сріблі та платині.

В роботі [82] приведено склад розчину для хімічного паладіювання: паладій хлористий 2 г/л; гіпофосфіт натрію 10 г/л; хлористий амоній 27 г/л; аміак (25%-ний) 160 мл/л, соляна кислота (щільність 1,19) 4 мл/л, рН 9,8. Швидкість осадження покриття при 30 °С приблизно 1,0 мкм/год, а при температурі 80 °С ~10 мкм/год.

Платинові покриття наносять методом занурення виробів у ванну. Можливе нанесення платини на такі непровідні матеріали, як кераміка, порцеляна, кварц, скло, пластмаса.

Для приготування робочого розчину необхідно 2 г платини розчинити в суміші концентрованих кислот соляної та азотної (відповідно 35 і 5 мл) при нагріванні. Розчин випаровують до 20 мл.

Для нанесення платини до 5 мл розчину додається 0,5 г. гідроксиламінгідрохлорида. Замість останнього можна застосовувати гідроксиламінсульфат або формалін.

Після нанесення платини вироби сушать і обпалюють. Товсті покриття



отримують багаторазовим повторенням процесу.

*Цинкування* є основним методом захисту від корозії деталей з чорних металів. Покрыття добре витримує розвальцьовування і вигини, але погано паяється і приварюється.

Для деталей пар тертя, цинкове покриття непридатне. Воно не може бути декоративним, оскільки на повітрі цинк тьмяніє покриваючись тонкою плівкою оксидів. При температурі 70 °С у вологому середовищі цинк швидко кородує.

Тривалість захисної дії цинкових покриттів залежить від умов експлуатації і товщини покриття. Для виробів, що знаходяться в легких умовах експлуатації, мінімальна товщина покриття складає 7 мкм, для середніх умов 15 мкм і важких (вологе повітря, забруднена промисловими газами атмосфера) – 30 мкм.

Захисні властивості цинкового покриття можна посилити пасивуванням, тобто обробкою свіжооцинкованих деталей в розчинах солей хромової кислоти. В результаті цинкове покриття набуває зеленувато-жовтого забарвлення.

Замість пасивування можна застосовувати фосфатування, в результаті якого на покритті утворюється цинкофосфатна плівка темно-сірого кольору, що має високу механічну міцність і корозійну стійкість.

Цинкування часто застосовують для захисту від корозії кріпильних виробів (болти, шпильки та інше).

*Кадміювання* застосовується як антикорозійне і декоративне покриття для деталей із сталі, кольорових металів і сплавів. Кадмій за своїми хімічними властивостями дуже близький до цинку, але більш стійкий. На відміну від цинку кадмій нерозчинний у лугах. Добрі результати дає кадмієве покриття при захисті деталей, що працюють у морських умовах.

Кадмій добре покриває поглиблені місця і застосовується для деталей, що мають різьблення, піддаються розвальцьовуванню, витягу, згинанню. Товщина покриття від 7 до 20 мкм

Великі значення товщин беруться для важких умов роботи.

Підвищення корозійної стійкості покриття досягається додатковою

обробкою в хроматних розчинах.

Колір покриття – сріблясто-білий з синім відтінком. Внаслідок дефіцитності кадмію його застосовують лише у тих випадках, коли не можна застосувати цинкове покриття.

*Хромування* застосовують для надання поверхневому шару високої корозійної стійкості, високої твердості, зносостійкості і жаростійкості. Недоліки цих покриттів: значна поруватість; погана змочуваність мастилом; крихкість.

Хром має корозійну стійкість по відношенню до багатьох кислот, лугів і солей. Покриття зберігає свій блиск і забарвлення при високих температурах (до 500 °С).

Звичайні хромові покриття погано змочуються мастилом і припоєм.

Декоративному хромуванню піддаються деталі із сталі, міді, алюмінію, алюмінієвих, мідних і цинкових сплавів.

Як самостійне покриття хром може бути застосований лише для мідних і латунних виробів. Товщина шару хрому в цих випадках береться від 3 до 15 мкм. Для виробів із сталі, цинкових і алюмінієвих сплавів застосовують підшар з міді і нікелю. Багатошарові покриття практично не поруваті.

Хромове покриття на міді або нікелі має незначну товщину осаду (1-2 мкм). Незважаючи на це, хром має позитивний вплив на покриття відносно хімічної стійкості і зносостійкості. Колір покриття – блакитнувато-білий. Осаджуваний на поліровану поверхню хром має дзеркальний блиск з коефіцієнтом віддзеркалення 70%.

В деяких випадках для декоративної обробки або пониження віддзеркалення світла потрібен чорний колір покриття, що досягається відповідним складом електроліту.

У разі зносостійкого хромування товщина покриття складає 0,3 мм і більше. Найчастіше зносостійкому хромуванню піддають сталеві деталі, що не мають проміжного шару з іншого металу.

*Нікелювання* широко застосовується завдяки цінним фізико-хімічним

властивостям нікелю. Покриття добре поліруються, стійкі в розчинах багатьох солей і лугів. Як захисно-декоративне покриття його застосовують з підшаром міді. Товщина шару нікелю від 5 до 15 мкм.

Нікелювання без підшару застосовується лише для дрібних і кріпильних деталей. Товщина покриття приймається від 12 до 35 мкм. При захисно-декоративному нікелюванні застосовуються електроліти, що дають дзеркально-блискучу поверхню.

В приладобудуванні широко застосовується нікелювання алюмінію і його сплавів. Нікелювання підвищує стійкість до хімічного впливу, стирання, плівкоутворення оксидів, що перешкоджає зварюванню і паянню.

Деталі складного профілю і внутрішні поверхні, для яких осадження нікелю неможливе, можна піддавати хімічному нікелюванню. Воно полягає у відновленні нікелю з водних розчинів без застосування електричного струму.

Оскільки відновлення відбувається на поверхні виробу, товщина нікелю, що виділяється, на усіх ділянках однакова незалежно від конфігурації деталі.

Процес хімічного нікелювання виконується при температурі 84...90°C в сталевих емальованих, керамічних і фарфорових ваннах.

Хімічне осадження нікелю на скло, кварц, пластмасу або папір досягається таким чином: деталь після знежирення обробляють 10%-вим розчином хлористого олова, а потім гарячим розчином хлористого паладію. Після такої обробки деталь відразу ж опускають у ванну. Отриманий шар нікелю має дуже малу товщину. Повторення процесу (без обробки хлористим паладієм) дозволяє отримувати товстіше покриття.

*Лудінням* називається процес утворення на поверхні матеріалу металевого шару шляхом плавлення припою, змочування припоєм поверхні і подальшої його кристалізації. Лудіння здійснюється паяльником або зануренням деталей в розплавлений припій.

Лудіння застосовують для оберігання від окислення і полегшення паяння, для герметизації загвинчуваних різьбових з'єднань тощо.

*Олово* дуже пластичне, має значну хімічну стійкість: слабо реагує з

розчинами кислот і не окислюється під дією вологого повітря. В умовах атмосферної корозії електрохімічне олово не захищає залізо.

#### 4.2.2.1 Взаємодія діелектричної поверхні з рідкими середовищами

Більшість діелектричних матеріалів схильні до гігроскопічності, тобто здатні поглинати вологу з навколишнього середовища. Крім того, вони є вологопроникні, бо можуть пропускати вологу, яка знаходиться у повітрі у вигляді водяного пару.

Підвищена вологість повітря сильно знижує поверхневий опір діелектриків. Для захисту поверхонь твердих діелектриків їх вкривають шаром лаку, який не змочується водою.

Здатність діелектрика змочуватися водою або іншою рідиною характеризується крайовим кутом змочування  $\Theta$  краплі води, яка нанесена на плоску поверхню тіла. Чим менший кут  $\Theta$  тим сильніше змочування.

При наявності в діелектрика об'ємної відкритої пористості або при нещільній його структурі волога попадає і в середину матеріалу.

Якщо розмістити зразок діелектричного матеріалу в середовищі з постійними значеннями температури та вологості повітря, то через деякий значний час він досягне деякого стану рівноваги вологості.

При розміщенні порівняно сухого зразка матеріалу у вологе повітря з відносною вологістю  $\theta$  спостерігається поступове поглинання ним вологи з повітря, причому вологість матеріалу  $\psi$  – тобто вміст вологи в одиниці маси матеріалу, протягом часу  $\eta$  буде підвищуватися, асимптотично наближаючись до стану рівноваги вологості  $\psi_p$ , що відповідає даному значенню  $\theta$  (рис.4.5, крива 1).

Навпаки, якщо в повітрі з тією ж відносною вологістю  $\theta$  розміщений зразок того ж самого матеріалу з початковою вологістю, більшою за  $\psi_p$ , то вологість зразка буде зменшуватися, асимптотично наближаючись до значення рівноваги вологості  $\psi_p$  (рис.4.5, крива 2).

Текстильні та подібні їм матеріали характеризуються так званою кондиційною вологістю, що відповідає стану рівноваги вологості матеріалу, при знаходженні їх в нормальних умовах ( $\theta = 65\%$ ;  $t = 20^\circ\text{C}$ ;  $p = 0,1$  МПа), для кабельного паперу кондиційна вологість приймається  $\theta = 8\%$ .

На гігроскопічність матеріалу суттєво впливають його будова та хімічна природа; наявність і розмір капілярних проміжків в матеріал, в який потрапляє волога.

Сильно пористі матеріали є більш гігроскопічними ніж матеріали щільної будови.

Орієнтовні розміри пор (в нанометрах) у різних діелектричних матеріалах:

- макropори в кераміці –  $100 \dots 100000$  нм;
- капіляри в волокнах целюлози –  $100$  нм;
- міжмолекулярні пори різних матеріалів –  $1 \dots 5$  нм;
- внутрішньомолекулярні пори –  $< 1$  нм.

Ефективний діаметр молекул води становить приблизно  $0,27$  нм, тому вони легко потрапляють у внутрішньомолекулярні пори целюлозних електроізоляційних матеріалів.

Якщо волога здатна створювати в діелектричному матеріалі нитки або плівки по товщині ізоляції, які можуть пронизувати значну частину між електродним проміжком, то вже при незначній кількості поглиненої вологи електроізоляційні якості матеріалу різко зменшаться.

Якщо ж волога розподіляється по об'єму матеріалу у вигляді окремих не з'єднаних між собою малих включень, то вплив вологи на електричні властивості матеріалу менш суттєвий.

Рис. 4.5 – Графіки залежності вологості матеріалу від часу:  $\tau$   
1 – сухий зразок (вологість зразка менша за вологість оточуючого середовища);  
2 – вологий зразок (вологість зразка більша за вологість оточуючого середовища)

При змінній напрузі найбільш чутливим параметром пористих діелектриків є тангенс кута діелектричних витрат  $\operatorname{tg} \delta$ , який помітно зростає при зволоженні матеріалу.

Менш чутливою є діелектрична проникність  $\epsilon_r$ , однак і вона, як правило зростає з поглинанням вологи у зв'язку з більшим значенням діелектричної проникності води ( $\epsilon_r=80$ ) в порівнянні з іншими діелектриками.

Тому в деяких випадках про гігроскопічність матеріалу судять за збільшенням електричної ємності зразка під дією вологи.

Окрім гігроскопічності, більш практичне значення має вологопроникність діелектричних матеріалів, тобто їхня здатність пропускати крізь себе пари води.

Ця характеристика надзвичайно важлива для оцінки якості матеріалів, що застосовуються для створення захисних шарів (шланги кабелів, опресовування конденсаторів, компаундні заливки, лакові покриття деталей).

Завдяки наявності мізерної пористості є можливість дослідити більшість матеріалів на вологопроникність.

Кількість вологи  $m$ , яка проходить за час  $\eta$  крізь поверхню  $S$  шару ізоляційного матеріалу товщиною  $h$  під дією різниці тиску водяних парів  $P_1$  і  $P_2$  з обох сторін цього шару можна розрахувати за формулою:

$$m = \Pi (P_1 - P_2) \cdot S \cdot \eta / h ,$$

де коефіцієнт  $\Pi$  (с) – вологопроникність даного матеріалу.

Для різних матеріалів вологопроникність змінюється в широких межах:

- церезін –  $1,5 \cdot 10^{-16}$  с;
- полістирол –  $6,2 \cdot 10^{-15}$  с;
- триацетат целюлози –  $2,1 \cdot 10^{-13}$  с.

Для зменшення гігроскопічності та вологопроникності пористих діелектричних матеріалів застосовують їх просочення спеціальними розчинами.

При цьому просочення целюлозних та інших органічних діелектричних матеріалів лише сповільнює процес зволоження, не впливаючи при цьому на питомий об'ємний опір матеріалу, після тривалого його знаходження під впливом вологи.

Це пояснюється тим, що молекули речовин призначених для просочення більших за розмірами молекул води, і є нездатними створити повну непроникність пор матеріалу для вологи, а в найменші пори матеріалу, що просочується вони взагалі не можуть проникнути.

При тривалій експлуатації апаратури, особливо в тропічних умовах, на органічних діелектриках може розвинути пліснява, яка здатна: значно зменшити питомий поверхневий опір; зменшити механічну міцність ізоляції; викликати корозію металевих частин.

Найчастіше всього пліснява розвивається в каніфолі, масляних лаках, целюлозних матеріалах, у тому числі і просочених (гетинакс, текстоліт).

Найбільш стійкими до утворення плісняви є неорганічні діелектрики, як то кераміка, скло, слюда, кремнійорганічні матеріали та деякі органічні, наприклад, епоксидні смоли, фторопласт-4, поліетилен, полістирол.

З метою покращення стійкості до плісняви органічної електричної ізоляції в її склад вводять отруйні для грибків плісняви домішки – фунгіциди (органічні сполуки, в склад яких входять хлор, ртуть, азот).

#### 4.2.2.2 Обладнання для хімічного осадження металевих покриттів

Для проведення процесу хімічного відновлення металів досить істотним є підбір матеріалу ванни. Матеріал повинен відповідати наступним вимогам: бути хімічно стійким до розчинів з кислотністю в межах рН 3...11 і витримувати температуру до 100 °С без зміни фізико-хімічних і механічних властивостей.

Тому найбільш прийнятними матеріалами для хімічного осадження металевих покриттів є фарфор, емалі, скло, поліетилен.

На рис.4.6 показана принципова схема установки для хімічного нікелювання деталей у непроточному лужному розчині, підігрів якого

здійснюють за допомогою циркулюючої по спеціальній системі води, що підігрівається в особливому баку зі змійовиком.

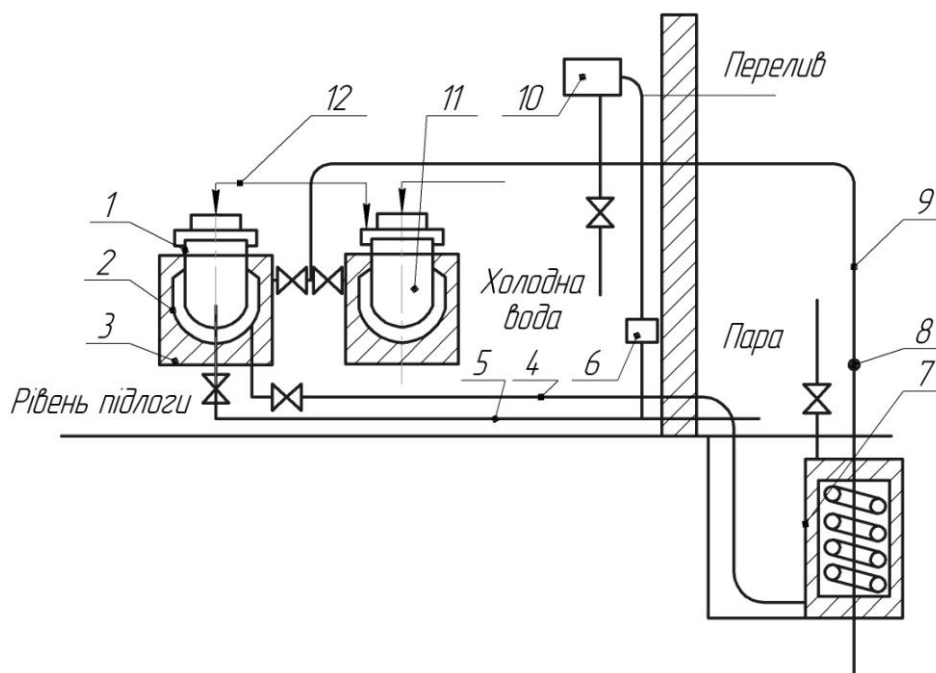


Рис. 4.6 – Принципова схема установки для хімічного нікелювання в непроточному лужному розчині: 1 – ванна для нікелювання, 2 – обігрівна сорочка, 3 – термоізоляція, 4 – лінія цехової каналізації, 5 – трубопровід для охолодження води, 6 – бочок для зливу води, 7 – бак для підігріву води, 8 – термометр, 9 – трубопровід з термоізоляцією для гарячої води, 10 – розширювальний бачок, 11 – ванна для коригування, 12 – фільтр

Установка складається з двох 100-літрових ванн, що представляють собою залізні баки, футеровані кобальтової емаллю Е-1.

Одна ванна призначена для хімічного нікелювання, інша для фільтрування та коригування відпрацьованого розчину.

Баки обігріваються циркулюючою по замкнутому контуру водою, нагрітою паровим змійовиком до 98 °С.

Підігрівач 7 розташований нижче рівня підлоги для забезпечення безперервності циркуляції за рахунок різниці щільності гарячої та охолодженої води, щоб не використовувати насос. Трубопровід гарячої води 9 і підігрівач мають теплоізоляцію.

Фільтрують і коректують розчин один раз на добу на початку робочого дня. Коректувальні розчини містять: перший – хлористого нікелю 160 г/л;



хлористого амонію 50 г/л; лимоннокислого натрію 45 г/л; другий – гіпофосфіти натрію 400...500 г/л.

Кількість коректувальних розчинів встановлюється аналізом або розрахунковим шляхом,  $pH$  8...9 підтримують додаванням 25%-го розчину аміаку.

Середня щільність завантаження ванни деталями – 40  $дм^2$ . Деталі підвішують на сталевий дріт або у кошику зі склотканини.

Як джерело струму застосовують акумулятор або батарею акумуляторів, а також використовують живлення від мережі змінного струму через випрямляч. Анодна щільність струму - 0,004 А/ $дм^2$ , катодна щільність струму не повинна перевищувати 25...30 А/дм.

Поверхня катода (пластини і корозійностійкої сталі) розраховують виходячи із заданої катодної щільності струму або сили струму, що подається на ванну з корозійностійкої сталі марки 1X18H9T.

Накладенням на металеву конструкцію слабого анодного струму можна тривалий час підтримувати метал у пасивному стані, гальмуючи вплив на нього агресивного середовища.

Установка для одноразового покриття деталей в непротічному розчині представляє собою фарфорову ванну, вміщену в ємність більшого розміру термостат.

Простір між стінками обох ванн заповнюють водою або маслом, які нагрівають електронагрівальними приладами або гарячою парою.

У ванні встановлюють контактний термометр з терморегулятором для підтримки необхідної температури робочого розчину. При використанні як ванни порцелянових котлів, футерованих кобальтовою емаллю, необхідно дотримуватися особливої обережності, щоб при зриві деталі з підвіски порцеляна ванни не була пошкоджена.

Принципова схема установки для хімічного нікелювання в лужному проточному розчині показана на рис.4.7.

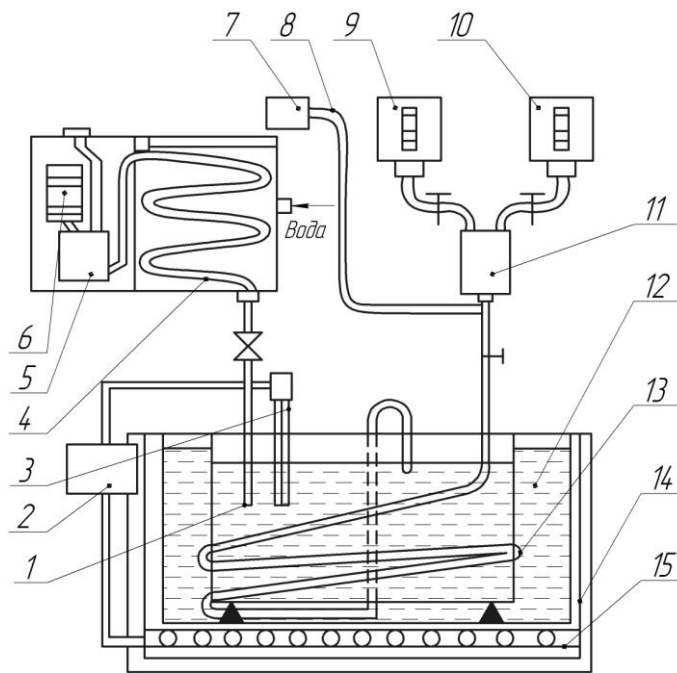


Рис. 4.7 – Принципова схема установки для хімічного нікелювання деталей у проточному лужному розчині: 1 – ванна для нікелювання, 2 – термометр, 3 – контактний термометр, 4 – змієвик, 5 – насос, 6 – електродвигун, 7 – фільтр, 8 – трубопровід, 9 – коригувальний бак з концентрованим розчином хлористого нікелю та гіпофосфіту натрію, 10 – коригувальний бак з 25%-ним розчином аміаку, 11 – змішувальний бак, 12 – водяна або масляна сорочка, 13 – змієвик, 14 – ванна-термостат, 15 – електронагрівальний елемент

Гарячий розчин з ванни нікелювання 1 безперервно перекачується поршневым насосом 5, проходить через змієвиковий холодильник 4 і фільтр 7 після чого по трубопроводу 8 повертається у ванну.

У ванну необхідними порціями з коректувальних баків 9 і 10 подається самопливом розчини хлористого нікелю гіпофосфіти натрію і аміаку.

Розчини надходять в змішувальний бак 11, а з нього у ванну нікелювання. Трубопровід 8 з'єднаний з ємністю, наповненою розчином для нікелювання.

Коли відпрацьований і відфільтрований розчин змінює забарвлення (стає зеленим, що не відповідає необхідної кислотності), у ванну додається розчин аміаку.

Принципова схема автоматизованої установки для хімічного нікелювання деталей у проточному регенованому кислому розчині показана на рис.4.8.

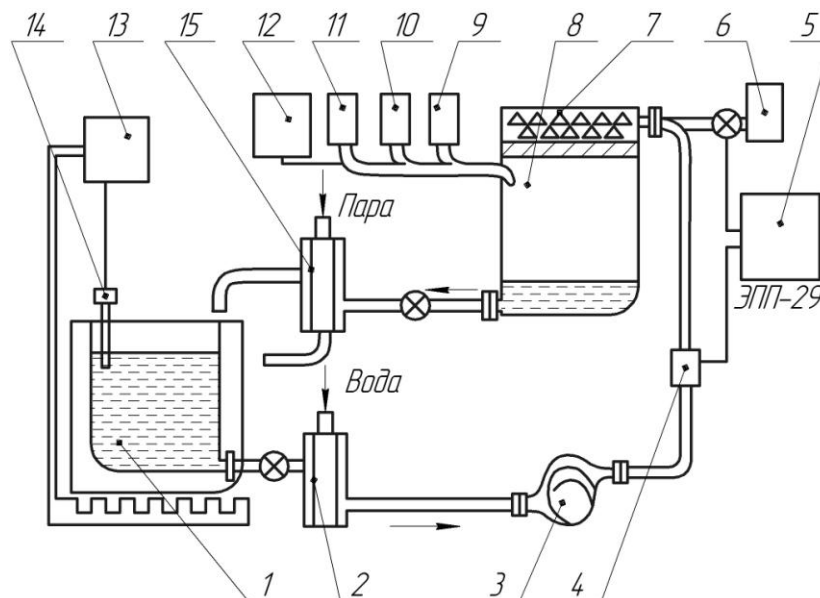


Рис. 4.8 – Принципова схема автоматизованої установки для хімічного нікелювання деталей у проточному регенованої кислотному розчині:

- 1 – ванна нікелювання; 2 – теплообмінник для охолодження відпрацьованого розчину; 3 – насос; 4 – датчик ДКІ-1; 5 – електронний *pH*-метр; 6 – коригувальний бачок з розчином гідроксиду натрію; 7 – фільтр; 8 – змішувальний бак; 9, 10, 11 – бачки з концентрованими розчинами хлористого нікелю, гіпофосфіти натрію і яблучної кислоти; 12 – автомат програмного коригування; 13 – автоматичний терморегулятор 14 – контактний термометр; 15 – теплообмінник для нагріву регенованого розчину

Розчин, нагрітий до 88 °С, надходить з ванни 1 в теплообмінник 2, де охолоджується водою до 55 °С і потім перекачується насосом 3 в змішувальний бак 8 через фільтр 7.

За допомогою датчика 4 автоматичного електронного *pH*-метра 5 і виконавчого механізму відкривається кран коректувального бачка 6 з розчином гідроксиду натрію для доведення до заданого значення *pH* розчину.

У бак 8 з бачків 9, 10 і 11 за допомогою автомату програмного коригування 12 надходять певні порції концентрованих розчинів солей нікелю, гіпофосфітів та буферної добавки.

Температура розчину підтримується автоматичним терморегулятором 13 з електронагрівачами, які підігрівають масляну сорочку реактора. Датчиком є контактний ртутний термометр 14.

Включення електронагрівачів здійснюється магнітним пускачем через проміжне реле. Відфільтрований і відкоригований розчин проходить через теплообмінник 15, де підігрівається до 88...90 °С, після чого поступає у ванну – фарфоровий котел з тубуса.

Теплообмінник 2 складається з двох концентрично розташованих судин. Зовнішня посудина з'єднана з ванною і насосом, а по внутрішній – протікає водопровідна вода.

Коловратний насос 3 з корозійностійкої сталі або пластмаси має продуктивність 2...6 л/хв.

Фільтруючий елемент бязь, коректувальні бачки представляють собою порцелянові котли з тубуса.

Трубопроводи виготовлені з фторопласту або кислотостійкої гуми.

Автоматичний електронний *pH*-метр дозволяє заміряти *pH* від 1 до 8.

Автомат програмного коригування складу розчину оснований на використанні електронного універсального реле часу. Дозування кількості доданих компонентів задається зміною відповідних опорів, які підключаються в ланцюг при спрацюванні реле.

Через задані проміжки часу кроковий шукач включає виконавче реле, а його контакти (магніти виконавчих механізмів) відкривають крани коректувальних бачків.

Технічна характеристика установки: ємність реактора – 35 л; загальний обсяг розчину, що заливається в установку – 55 л; ємність змішувального бака – 35 л; ємність бачків з розчинами компонентів – 5...7 л, швидкість прокачування розчинів – 2...6 л/хв; габаритні розміри установки – 180×700×1250 мм, площа одночасного покриття виробів – 50 дм<sup>2</sup>.

Установка для хімічного нікелювання виробів різної номенклатури, наведена на рис.4.9.

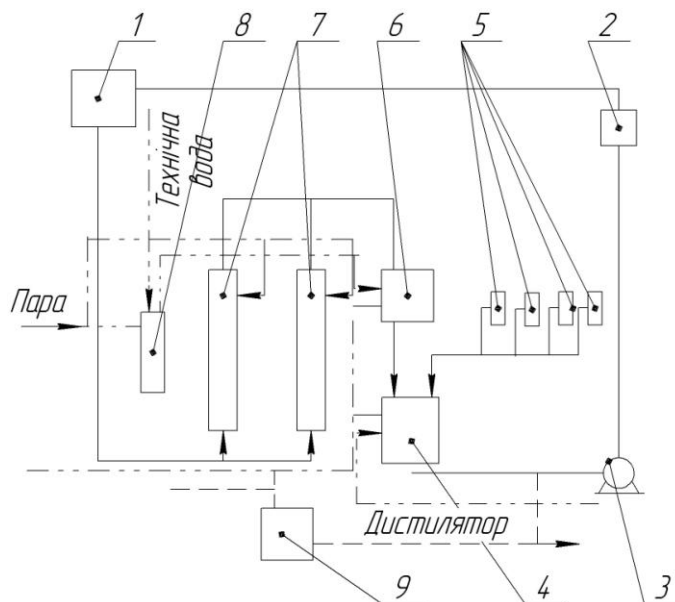


Рис. 4.9 – Принципова схема автоматизованої установки хімічного нікелювання деталей різної номенклатури: 1 – напірний бак, 2 – фільтр, 3 – насос, 4 – бак, 5 – коректувальні баки, 6 – ванна-реактор, 7 – нагрівач, 8 - пароводопідігрівач, 9 – ємність для конденсату

Установка складається з бака 4 для приготування і коректування розчину хімічного нікелювання, насосу 3 для перекачування приготовленого й відфільтрованого через фільтр 2 розчину в напірний бак 1, нагрівачів 7 для підігріву розчину, ванни 6 ємністю 100 л для хімічного нікелювання і бачків з коректувальними розчинами 5.

Відпрацьований розчин безперервно стікає в бак 4 для приготування і коректування розчину. Установка включає також пароводопідігрівач 8 і ємність для конденсату 9.

Установка має пульт управління і працює з автоматичного циклу.

Що стосується матеріалів, з яких зроблені окремі вузли установки, то нагрівач 7 складається з трубчастої підігрівачої камери і емальованих знімних підігрівачою труб.

Окремі частини нагрівача, стикаючись з розчином мають лакофарбове покриття, що складається з двох шарів клею БФ-2, пігментованого окисом хрому, і двох шарів епоксидно-фенольного лаку.

Трубопроводи для нагрітого розчину – поліетиленові, вентилі футеровані поліетиленом.

Вода для обігріву труб нагрівача може додатково підігріватися паром, що подається до міжтрубного простору гріючої камери.

Технічна характеристика установки: загальний об'єм розчину – 600 л, швидкість циркуляції розчину – 400 г/л, температура розчину 90...92 °С, ємність ванни – 100 л, поверхня нікелюємих виробів – 200 дм<sup>2</sup>, швидкість нікелювання – 15...20 мкм/год, продуктивність за масою осаджуваного покриття – 0,4 кг/год,

Промислова установка, призначена для отримання покриття Ni-B у стандартних розчинах, наведено на рис.4.10.

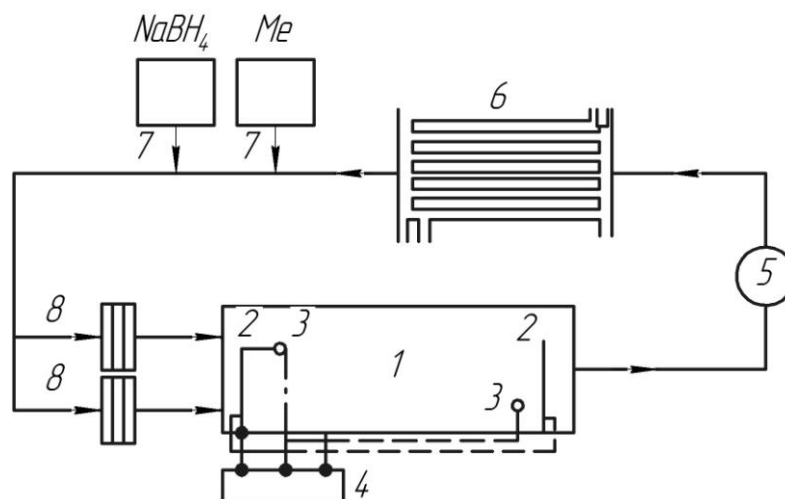


Рис. 4.10 – Принципова схема для отримання Ni-B-покриттів в стандартних розчинах:  
1 – ванна нікелювання, 2 – катоди, 3 – електроди порівняння, 4 – регулюючий пристрій,  
5 – насос, 6 – теплообмінник, 7 – реагентні бачки, 8 – фільтри

Ванна 1 об'ємом 700 л виготовлена з корозійностійкої сталі, включена в ланцюг постійного струму в якості анода, щоб запобігти відновленню іонів металу на її стінках.

Пластини 2, що служать катодами, знаходяться біля торцевих сторін ванни.

Спеціальна схема включає електроди порівняння 3, виготовлені у вигляді тонких нікелевих стержнів, що регулює пристрій 4, підтримуючи на ванні постійне значення (~0,6 В) «захисного потенціалу».

Католи та електроди повинні мати по можливості малу поверхню для попередження випадіння осаду.

Система циркуляції і регенерації розчину містить у собі відцентровий насос 5, теплообмінник 6 для підтримки необхідної температури, бачки 7 для поповнення розчину реагентами та фільтри 8, через які відкоригований розчин вводиться знову у ванну.

#### 4.2.2.3 Отримання молекулярних моно- та мультишарів на основі органічних речовин (метод Ленгмюра-Блоджетт)

Плівки Ленгмюра-Блоджетт принципово новий об'єкт сучасної фізики, що мають унікальні властивості [83-99].

Навіть прості плівки, складені з однакових моношарів, мають ряд унікальних особливостей, не кажучи вже про спеціально побудовані молекулярні ансамблі.

Плівки Ленгмюра-Блоджетт знаходять різноманітне практичне застосування в різних областях науки і техніки: в електроніці, оптиці, прикладній хімії, мікромеханіці, біології, медицині тощо.

Ленгмюровські моношари з успіхом використовуються як моделі для вивчення фізичних властивостей впорядкованих двовимірних структур.

Метод Ленгмюра-Блоджетт дозволяє досить просто змінювати властивості поверхні моношару і формувати якісні плівкові покриття.

Все це можливо за рахунок точного контролю товщини одержуваної плівки, однорідності покриття, низької шорсткості і високої адгезії плівки до поверхні.

Властивості плівок можна легко варіювати, змінюючи структуру полярної голівки амфіфільних молекул, склад моношару, а також умови отримання – склад субфази і поверхневий тиск.

Метод Ленгмюра-Блоджетт дозволяє вбудовувати в моношар різні молекули і молекулярні комплекси, в тому числі й біологічноактивні.

*Історія відкриття ленгмюрівської плівки.* Ця історія починається з одного з численних захоплень Бенджаміна Франкліна, видатного американського вченого і респектабельного дипломата.

Будучи в 1774 році в Європі, де він залагоджував черговий конфлікт між Англією і північноамериканськими Штатами, Франклін у вільний час експериментував з масляними плівками на поверхні води.

Вчений був неабияк здивований, коли з'ясувалося, що всього-на-всього одна ложка олії розтікається по поверхні озера площею 2000 м<sup>2</sup>.

Якщо підрахувати товщину плівки, то виявиться, що вона не перевищує десяти нанометрів; інакше кажучи, плівка містить тільки один шар молекул. Цей факт, однак, був усвідомлений лише 100 років по тому.

Англійка на ім'я Агнес Поккельса у своїй власній ванні почала вимірювати поверхневий натяг води, забрудненої органічними домішками, а просто кажучи, милом. Виявилось, що суцільна мильна плівка помітно знижує поверхневий натяг (нагадаємо, що поверхневий натяг представляє собою енергію поверхневого шару в розрахунку на одиницю площі).

Про свої досліді Поккельса написала знаменитому англійському фізику і математику лорду Релею, а той направив лист в науковий журнал, зробивши свої коментарі.

Потім Релей сам відтворив досліді Поккельса і прийшов до наступного висновку: «Спостережувані явища виходять за рамки лапласівської теорії, а їх пояснення вимагає молекулярного підходу».

Іншими словами, порівняно простих – феноменологічних – міркувань виявилось недостатньо, потрібно було залучати уявлення про молекулярну будову речовини, тоді ще далеко не очевидну і не загальноприйнятну.

Незабаром на науковій сцені з'явився американський вчений та інженер Ірвінг Ленгмюр (1881-1957 роки). Вся його наукова біографія спростовує відоме «визначення», згідно з яким «фізик – це той, хто все розуміє, але нічого не знає; хімік, навпаки, все знає і нічого не розуміє, а фізико-хімік і не знає і не розуміє».



Ленгмюр удостоєний Нобелівської премії саме за свої роботи з фізичній хімії, чудові за простотою і продуманістю.

Крім результатів, отриманих Ленгмюром в області термоелектронної емісії, вакуумної техніки та абсорбції, він розробив багато нових експериментальних прийомів, які підтвердили мономолекулярну природу поверхневих плівок і навіть дозволили визначити орієнтацію молекул і питому площу плівки.

Більш того, Ленгмюр був першим, хто почав переносити плівки товщиною в одну молекулу – моношари – з поверхні води на тверді підкладинки.

Згодом його учениця Катаріна Блоджетт розробила техніку багаторазового перенесення одного моношару за іншим, так що на твердій підкладинці виходила стовпчаста структура – етажерка, або мультишар, що на сьогодні називається плівкою Ленгмюра-Блоджетт.

За моношаром, що лежить на поверхні води, часто зберігається назва «ленгмюрівська плівка», хоча його використовують і задля отримання багат шарових плівок.

*Особливості утворення плівки Ленгмюра-Блоджетт.* Виявляється, у досить складних молекул є свої особливості щодо просторового розташування.

Наприклад, одні органічні молекули контактують з водою, а інші уникають такого контакту. Їх і називають відповідно – гідрофільними і гідрофобними молекулами.

Існують, однак, ще й молекули на кшталт русалок – одна їх частина гідрофільна, а інша гідрофобна.

Молекули-русалки повинні вирішити для себе проблему: бути їм у воді, чи не бути (якщо вони використовуються у приготуванні водного розчину). Знайдене рішення: звичайно ж, вони будуть у воді, але тільки наполовину.

Молекули-русалки розташовуються на поверхні води так, що їх гідрофільна голівка (має, як правило, розділені заряди – електричний дипольний момент) опущена у воду, а гідрофобний хвіст (зазвичай це

вуглеводневий ланцюжок) знаходиться назовні в навколишньому газоподібному середовищі (рис.4.11).

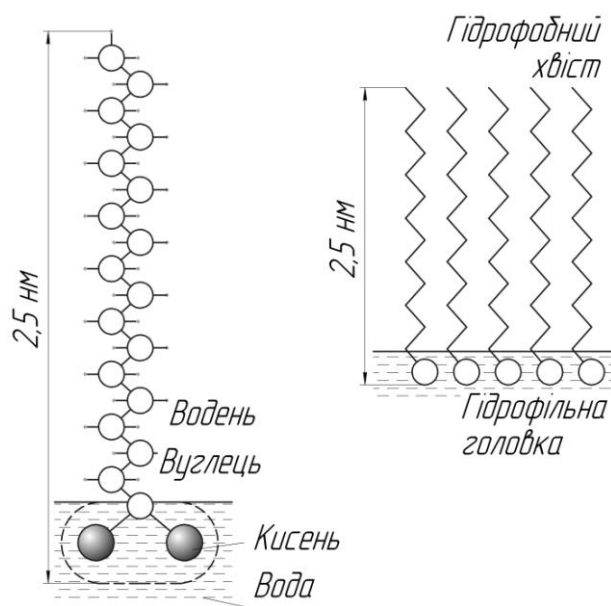


Рис. 4.11 – Молекула стеаринової кислоти

Положення таких молекул задовольняє одному з основних принципів фізики систем з багатьох частинок – принципу мінімуму вільної енергії.

При утворенні мономолекулярного шару на поверхні води гідрофільні голівки молекул опущені у воду, а гідрофобні хвости розташовуються вертикально над водною поверхнею.

Не слід думати, що схильністю до розташування відразу в двох фазах (водній та неводній), так звані амфіфільні, мають лише якісь екзотичні речовини.

Навпаки, методами хімічного синтезу можна, принаймні в принципі, «пришити» гідрофобний хвіст практично до будь-якої органічної молекули, так що асортимент молекул-русалок виключно широкий, і всі вони можуть мати найрізноманітніше призначення.

*Типи ленгмюрівських плівок.*

Є два способи перенесення моношарів на тверді підкладки, причому обидва вони достатньо прості.

Моношари амфифільних молекул можна перенести з поверхні води на тверду підкладинку методом Ленгмюра-Блоджетт (рис.4.12, а) або методом Шеффера (рис.4.12, б).

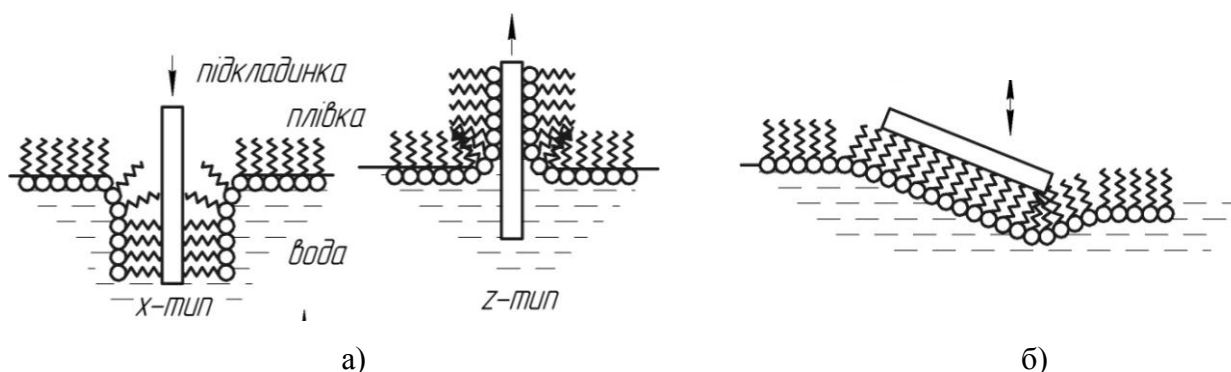


Рис. 4.12 – Методи перенесення моношарів на тверді підкладинки  
а – метод Ленгмюра-Блоджетт; б – метод Шеффера.

Перший спосіб полягає в «протіканні» моношару підкладинкою, що рухається вертикально.

Він дозволяє отримувати шари як X-типу (молекулярні хвости спрямовані до підкладинки), так і Z-типу (зворотний напрямок).

Другий спосіб – це просто дотик моношару горизонтально орієнтованою підкладинкою. Він дозволяє отримати моношари X-типу.

Перший спосіб отриманий Ленгмюром і Блоджетт. Моношар за допомогою плавучого бар'єру перетворюють на рідкий кристал – приводять у двовимірний рідкокристалічний стан, а потім буквально протикають його підкладинкою. При цьому поверхню, на яку потрібно перенести плівку, орієнтують вертикально.

Орієнтація ж амфифільних молекул на підкладинці залежить від того, чи опускають підкладинку крізь моношар у воду або, навпаки, піднімають з води у повітря.

Якщо підкладинку занурюють у воду, то хвости молекул виявляються спрямованими до підкладинки (Блоджетт назвала таку конструкцію моношаром X-типу), а якщо витягують, то, навпаки, від підкладинки (моношар Z-типу), рис.4.12, а.

Повторюючи перенесення одного моношару за іншим у різних умовах, можна отримувати мультишари-етажерки трьох різних типів ( $X$ ,  $Y$ ,  $Z$ ), які відрізняються один від одного своєю симетрією.

Наприклад, в мультишарах  $X$ - і  $Z$ -типів (рис.4.13) відсутній центр відображення – інверсії, і вони мають полярну вісь, спрямовану від підкладинки або до підкладинки, залежно від орієнтації рознесених в просторі позитивного і негативного електричних зарядів, тобто в залежності від напрямку електричного дипольного моменту молекули.

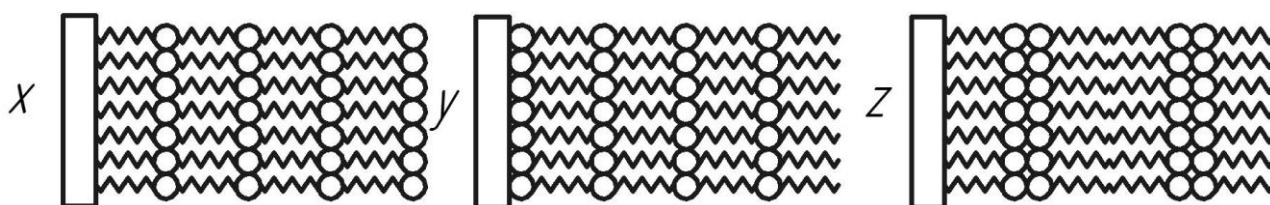


Рис. 4.13 – Структури  $X$ - і  $Z$ -типів відповідає неполярній двошаровій упаковці, що нагадує будову біологічної мембрани.

Мультишари  $Y$ -типу складені з подвійних шарів, або бішарів (до речі, вони побудовані аналогічно біологічним мембранам), і виявляються центрально-симетричними.

Багатошарові структури  $X$ -,  $Z$ - і  $Y$ -типів відрізняються орієнтацією молекул щодо підкладинки.

Структури  $X$ - і  $Z$ -типів полярні, оскільки усі молекули «дивляться» узгоджено в одну сторону (хвости – до підкладинки або від підкладинки для  $X$ - і  $Z$ -типів, відповідно).

Другий спосіб запропонований Шеффером – теж учнем Ленгмюра.

Підкладинка орієнтується практично горизонтально і приводиться в легке зіткнення з моношаром, який утримується у твердій фазі (рис.4.12, б).

Моношар просто прилипає до підкладинки. Повтором цієї операції можна отримати мультишар  $X$ -типу.

На рис.4.14 показано схему процесу осадження моношару при піднятті підкладинки із субфазі: гідрофільні голови амфіфільних молекул

«прилипають» до підкладки.

Якщо ж підкладка опускається з повітря в субфазу, то молекули «прилипають» до неї вуглеводневими хвостами.

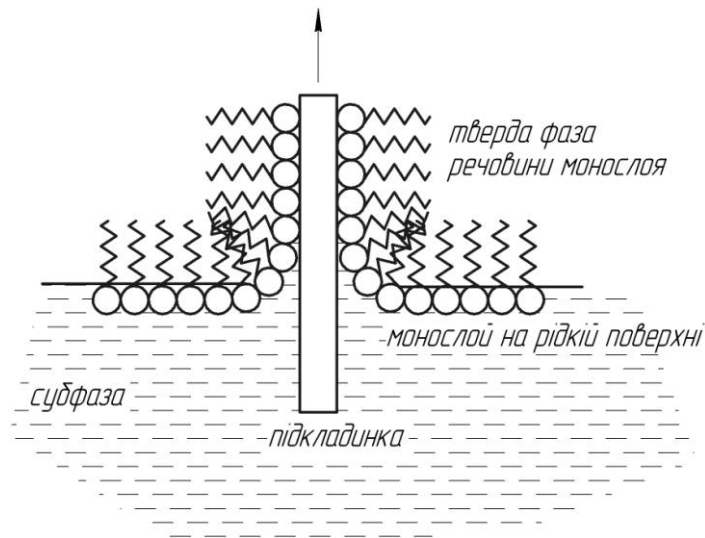


Рис. 4.14 – Осадження моносару на підкладку за методом Шеффера

*Установки для одержання ленгмюрівських плівок.*

Загальна блок-схема установки для отримання ленгмюрівських плівок наведена на рис.4.15.

Управління установкою здійснюється через персональний комп'ютер за допомогою спеціальної програми.

Для вимірювання поверхневого тиску використовуються ваги Вільгельмі (поверхневий тиск моносару є різницею поверхневих натягів на чистій поверхні води і на поверхні, покритій моносаром ПАР).

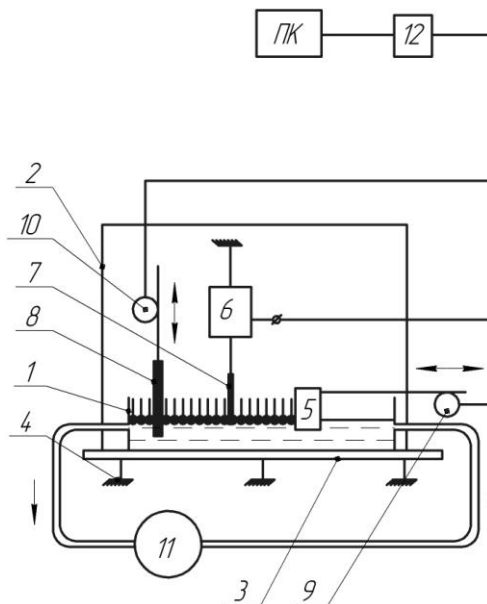


Рис. 4.15 - Загальна блок-схема установки для отримання ленгмюрівських плівок:  
 1 – ленгмюрівська ванна; 2 – прозорий герметичний бокс; 3 – масивна металева плита-основа; 4 – амортизатори; 5 – рухливий бар'єр; 6 – ваги Вільгельмі; 7 – пластинка ваг Вільгельмі; 8 – підкладинка; 9 – електропривід бар'єру 5; 10 – електропривід підкладинки 8; 11 – перистальтичний насос; 12 – АЦП/ЦАП інтерфейс з підсилювачами потужності; 13 – персональний комп'ютер

Фактично ваги Вільгельмі вимірюють силу  $F = F_1 + F_2$ , з якою змочувана у воді пластинка втягується у воду (рис.4.16).

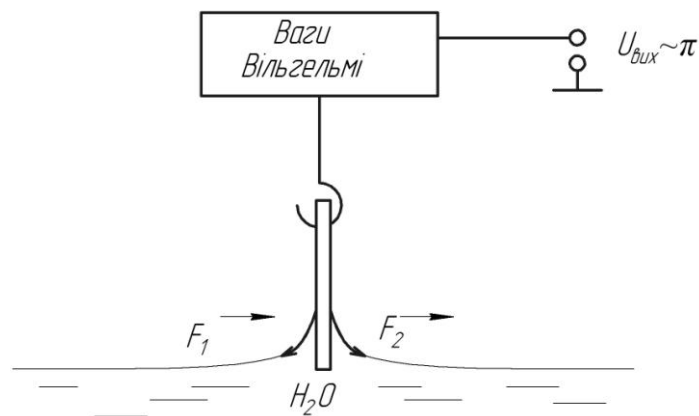


Рис. 4.16 – Вимірювання поверхневого натягу водної субфазы вагами Вільгельмі

Як змочувана пластина використовується шматочок фільтрувального паперу. Напряга на виході ваг Вільгельмі лінійно пов'язана з поверхневим тиском. Ця напряга надходить на вхід АЦП, вмонтованого в комп'ютер.

Площа моношару вимірюється за допомогою реостату, падіння напруги на якому прямо пропорційне значенню координати рухомого бар'єру.

Сигнал з реостату також надходить на вхід АЦП.

Для здійснення послідовного перенесення моношару з поверхні води на твердотільну підкладинку з утворенням багат шарових структур використовується механічний пристрій (10), що повільно (зі швидкістю декількох міліметрів у хвилину) опускає і піднімає підкладинку (8) крізь поверхню моношару.

При послідовному перенесенні моношарів на підкладинку кількість речовини, що утворює моношар, на поверхні води зменшується, і рухливий бар'єр (5) пересувається автоматично, підтримуючи поверхневий тиск постійним.

Управління бар'єром (5) здійснюється через комп'ютер за допомогою напруги, що подається з виходу ЦАП через підсилювач потужності на відповідний мотор.

Управління рухом підкладинки відбувається з пульта управління за допомогою ручок грубого і плавного регулювання швидкості підкладинки.

Напруга живлення подається з блоку живлення на пульт управління, а звідти через підсилювач потужності – на електродвигун підйомного механізму.

*Принцип дії автоматизованої установки KSV 2000 для отримання плівки Ленгмюра-Блоджетт.*

Методика отримання плівок Ленгмюра-Блоджетт включає безліч елементарних технологічних операцій, тобто елементарних впливів на систему ззовні, в результаті яких в системі «субфази – моношар – газ – підкладинка» мають місце структуро-формуєчі процеси, що визначають в кінцевому рахунку якість і властивості мультиструктур.

Для отримання плівок використовують автоматизовану установку KSV 2000. Схема установки наведена на рис.4.17.

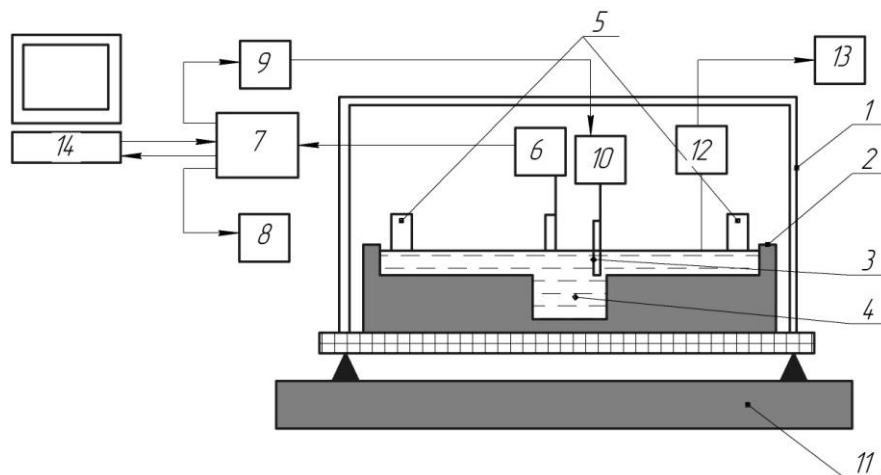


Рис. 4.17 – Схема автоматизованої установки KSV 2000:

1 – захисний ковпак; 2 – тефлонова кювета; 3 – підкладинка; 4, 12 – субфаза; 5 – тефлоновий бар'єр; 6 – датчик поверхневого тиску; 7 – блок управління; 8 – бар'єр; 9 – привід; 10 – пристрій переміщення; 11 – антивібраційний стіл; 13 – насос; 14 – ПК.

Під захисним ковпаком 1 розміщена симетрична трисекційна тефлонова кювета 2 на антивібраційному столі 11, по бортах якої здійснюється зустрічне узгоджене пересування тефлових бар'єрів 5.

Поверхневий тиск на межі розділу «субфаза 4 – газ» визначається електронним датчиком поверхневого тиску 6.

Блок управління 7 пов'язаний з двигуном переміщення бар'єрів 8 і забезпечує підтримку заданого поверхневого тиску (що визначається з ізотерми стиснення і відповідного впорядкованого стану моношару) в процесі перенесення моношару на поверхню підкладинки.

Підкладинка 3 затискається в тримачі під певним кутом до поверхні субфази і переміщується пристроєм 10 (оснащений механізмом перенесення підкладинки між секціями кювети) за допомогою приводу 9.

Перед технологічним циклом здійснюється попередня підготовка поверхні субфази 12 очищенням за допомогою насоса 13.

Установка автоматизована і оснащена комп'ютером 14. Основна частина установки – тефлонова кювета (вид згори показано на рис.4.18) – складається з трьох відсіків: двох однакового розміру для розпилення різних речовин на субфази і одного маленького з чистою поверхнею.



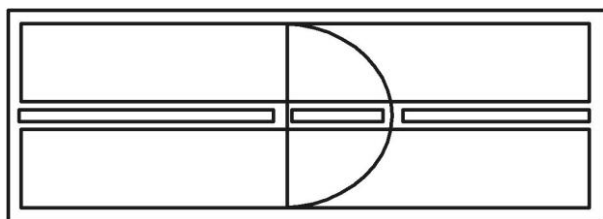


Рис. 4.18 – Тефлонова кювета, вид згори

Наявність в установці трьохсекційної кювети, механізму перенесення підкладинки між секціями і двох незалежних каналів управління бар'єрами дозволяє

отримувати змішані ленгмюрівські плівки, що складаються з моношарів різних речовин.

На рис.4.19 показано один із двох однакових відсіків кювети з датчиком поверхневого тиску і бар'єрами.

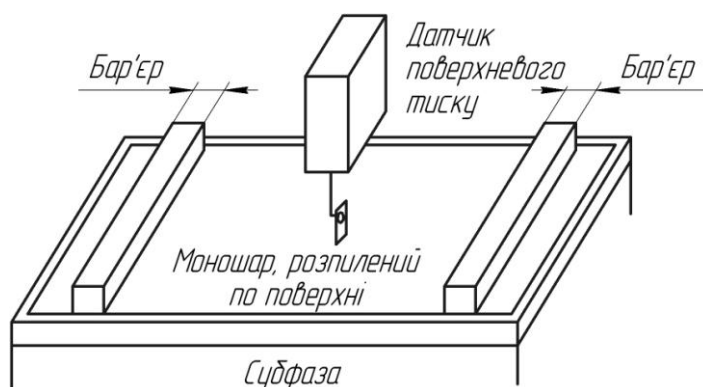


Рис. 4.19 – Зовнішній відсік кювети

Площа поверхні моношару змінюється завдяки руху бар'єрів. Бар'єри зроблені з тефлону і досить важкі, щоб запобігти протіканню моношару під бар'єр.

Фактори, що впливають на якість плівок Ленгмюра-Блоджетт. Фактор якості плівок Ленгмюра-Блоджетт виражається наступним чином:

$$K=f(K_{\text{вп}}, K_{\text{тех}}, K_{\text{нар}}, K_{\text{ми}}, K_n),$$

де  $K_{\text{вп}}$  – вимірювальні пристрої;  $K_{\text{тех}}$  – технологічна чистота;  $K_{\text{нар}}$  – фізико-хімічна природа поверхнево-активної речовини, що розпорошується на субфазі;  $K_{\text{ми}}$  – фазовий стан моношару на поверхні субфазі;  $K_n$  – тип підкладинки.

Перші два фактори –  $K_{\text{вп}}$ ,  $K_{\text{тех}}$  відносяться до конструкторсько-технологічних, а решта,  $K_{\text{нар}}$ ,  $K_{\text{ми}}$  – до фізико-хімічних.

Вимірювальні пристрої включають пристрої переміщення підкладки і бар'єру. Вимоги, що пред'являються до них при формуванні мультиструктур, наступні: відсутність механічних вібрацій; сталість швидкості переміщення зразка; сталість швидкості переміщення бар'єру.

Підтримка високого рівня технологічної чистоти забезпечується:

- контролем чистоти вихідних матеріалів (використання дистильованої води в якості основи субфази, приготування розчинів ПАР та електролітів безпосередньо перед їх застосуванням);
- проведенням підготовчих операцій, таких, як травлення і відмивання підкладок;
- попереднім очищенням поверхні субфази;
- створенням в робочій зоні установки квазізамкнутого об'єму;
- проведенням робіт у спеціалізованому приміщенні зі штучним кліматом – «чисті приміщення».

Фактор, що визначає фізико-хімічну природу поверхнево-активної речовини, характеризує такі індивідуальні властивості речовини, як:

- структура (геометрія) молекули, визначальна співвідношенням гідрофільних і гідрофобних взаємодій між молекулами поверхнево-активної речовини та між молекулами ПАР і субфази;
- розчинність поверхнево-активної речовини у воді;
- фізико-хімічні властивості ПАР.

Для отримання плівок високої структурної досконалості необхідний контроль таких параметрів як поверхневий натяг в моношарі і коефіцієнт перенесення, що характеризує наявність дефектів в плівці Ленгмюр-Блоджетт; температури, тиску і вологості навколишнього середовища, *pH*-субфази, швидкості осадження плівки, коефіцієнта стисливості для ділянок ізотерми, який визначається наступним чином:

$$K = -\frac{1}{S_n} \cdot \frac{S_n - S_{n-1}}{P_n - P_{n-1}},$$

де  $(S_n, P_n)$  – координати початку і кінця лінійної ділянки ізотерми.

*Унікальні властивості плівок Ленгмюр-Блоджетт.*

Мультишар – принципово новий об'єкт сучасної фізики, і тому будь-які їх властивості (оптичні, електричні, акустичні тощо) абсолютно незвичайні.

Навіть найпростіші структури, складені з однакових моношарів, мають ряд унікальних особливостей, не кажучи вже про спеціально побудовані молекулярні ансамблі.

При отриманні моношарів однаково орієнтованих молекул на твердій підкладці, виникає ідея підключення до неї джерела електричної напруги або, скажімо, вимірювальний прилад, фактично підключаючи ці пристрої безпосередньо до кінців індивідуальної молекули.

До моношару можна прикласти електричне поле і спостерігати за зрушенням смуг оптичного поглинання речовини або вимірювати тунельний струм у зовнішньому ланцюзі.

Підключення джерела напруги до моношару через пару плівкових електродів призводить до двох виразних ефектів (рис. 4.20).

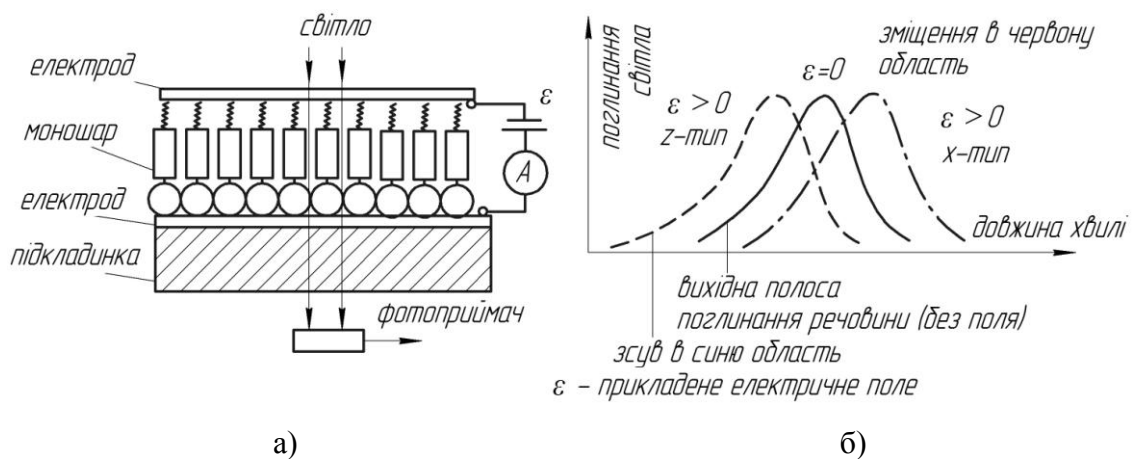


Рис. 4.20 – Мономолекулярний шар можна перенести з поверхні води на підкладинку з прозорим електродом, а потім згори на моношар нанести ще один електрод:  
а – схема перенесення; б – залежність зрушенням смуг оптичного поглинання речовини.

По-перше, електричне поле змінює положення смуг поглинання світла молекулою на шкалі довжин хвиль.

Це класичний ефект Штарка (названий так іменем відомого німецького фізика, що відкрив його у 1913 році), який, проте, має цікаві особливості.

Справа в тому, що напрям зрушення смуги поглинання залежить від взаємної орієнтації вектора електричного поля і власного дипольного моменту молекули, що призводить до наступного: для однієї і тієї ж речовини і до того ж при однаковому напрямку поля смуга поглинання зсувається в червону область для моношару *X*-типу і в синю – для моношару *Z*-типу.

Таким чином, у напрямку зсуву смуги можна судити про орієнтацію диполів в моношарі.

Теорія ефекту Штарка побудована у припущенні про точкові атоми і молекули (їх розміри набагато менші за довжину, на якій змінюється поле), тут же підхід повинен бути докорінно іншим, і поки що він не розроблений.

Інший ефект полягає у протіканні тунельного струму через моношар (йдеться про механізм квантово-механічного просочування електронів крізь потенціальний бар'єр).

При низьких температурах тунельний струм через лєнґмюрівський моношар спостерігається також.

Кількісна інтерпретація цього суто квантового явища має враховувати складну конфігурацію амфіфільної молекули.

При підключенні вольтметра до моношару можна стежити за зміною електричних характеристик молекули при впливі зовнішніх факторів.

Наприклад, засвітлення моношару іноді супроводжується помітним перерозподілом заряду в кожній молекулі, що поглинула квант світла.

Це ефект так званого внутрішньомолекулярного перенесення заряду.

Квант світла як би переміщує електрон уздовж молекули, що наводить у зовнішньому ланцюзі електричний струм.

Вольтметр, таким чином, реєструє внутрішньомолекулярний електронний фотопроцес.

Внутрішньомолекулярне перенесення зарядів можна викликати і шляхом зміни температури.

При цьому змінюється сумарний електричний дипольний момент моношару, а в зовнішньому ланцюзі реєструється так званий піроелектричний струм.

Підкреслимо, що жодне з описаних явищ не спостерігається в плівках з хаотичним розподілом молекул по орієнтаціям.

Ленгмюрівські плівки можна застосувати для моделювання ефекту концентрації світлової енергії на якійсь обраній молекулі.

Наприклад, на початковій стадії фотосинтезу в зелених рослинах світло поглинається молекулами хлорофілу певного типу.

Збуджені молекули живуть досить довго, і самозбудження може переміщатися по однотипним щільно розташованим молекулам.

Таке збудження називається екситоном. «Прогулянка» екситону закінчується в момент потрапляння його у «вовчу яму», роль якої грає молекула хлорофілу іншого типу з дещо меншою енергією збудження.

Саме цій обраній молекулі і передається енергія від багатьох екситонів, порушених світлом.

Енергія світла, що збирається з великої площі, концентрується на мікроскопічній ділянці – виходить «воронка для фотонів».

Цю воронку вдається змоделювати за допомогою моношару молекул, що поглинають світло, в який вкраплене невелике число молекул – перехоплювачів екситонів.

Після захоплення екситону молекула-перехоплювач випромінює світло з характерним для неї спектром. Схему такого моношару показано на рис.4.21, а.

У змішаному моношарі є молекули, які поглинають світло (хвостаті прямокутники) та молекули-перехоплювачі (хвостаті кола) віднімають енергію від поглиначів.

Інтенсивність люмінесценції моношару при його освітленні приблизно однакова для поглиначів і перехоплювачів, хоча перехоплювачів набагато менше і самі вони майже не поглинають світло.

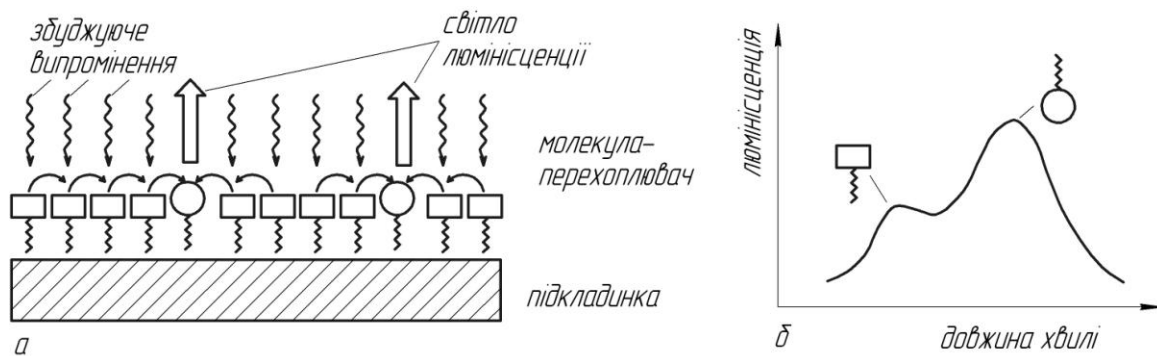


Рис. 4.21 – Схема змішаного моношару (а) та інтенсивність смуг люмінесценції (б) молекул – поглиначів світла (прямокутна позначка), так і молекул – перехоплювачів екситонів (кругла позначка)

При його висвітленні можна спостерігати люмінесценцію як молекул-поглиначів світла, так і молекул-перехоплювачів екситонів.

Інтенсивність смуг люмінесценції молекул обох типів приблизно однакова (рис.4.21, б), хоча їх чисельності відрізняються на 2-3 порядки.

Це і доводить той факт, що існує механізм концентрації енергії, тобто ефект фотонної воронки.

В науковій літературі активно дискутується питання: чи можна зробити двомірні магніти?

А на фізичній мові йдеться про те, чи є принципова можливість того, що при взаємодії молекулярних магнітних моментів, розташованих в одній площині, виникне спонтанна намагніченість.

Щоб вирішити цю проблему, в амфіфільні молекули вводять атоми перехідних металів (наприклад, марганцю), а потім отримують моношари методом Блджетт і вивчають їх магнітні властивості при низьких температурах.

Перші результати говорять про можливість феромагнітного упорядкування в двовимірних системах.

І ще один приклад, який демонструє незвичайні фізичні властивості ленгмюрівських плівок.

Виявляється, на молекулярному рівні можна здійснити перенесення інформації від одного моношару до іншого, сусіднього.

Після цього сусідній моношар можна відокремити і, таким чином, отримати копію того, що було «записано» в першому моношарі.

Робиться це в такий спосіб. Отриманий методом Блоджетт моношар з таких молекул, які здатні з'єднуватися – димерізуватися – під дією зовнішніх факторів, наприклад, електронного променя (рис.4.22).

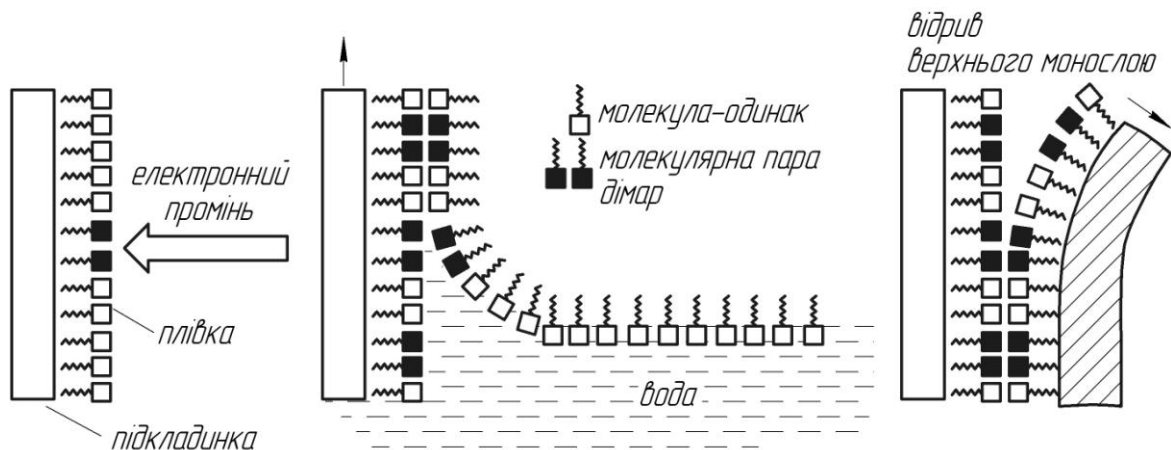


Рис. 4.22 – Моношар амфільного барвника при опроміненні електронами змінює свої оптичні властивості за рахунок утворення молекулярних пар – димерів:

Неспарені молекули будемо вважати нулями, а спарені – одиницями двійникового інформаційного коду.

За допомогою цих нулів і одиниць можна, наприклад, записати текст, що зчитується оптично, оскільки неспарені і спарені молекули мають різні смуги поглинання.

На цей моношар методом Блоджетт будемо наносити другий моношар.

Тоді в силу особливостей міжмолекулярної взаємодії молекулярні пари притягують до себе точно такі ж пари, а молекули-одинаки мають притягувати молекули-одинаки.

В результаті роботи цього «клубу за інтересами» інформаційна картина повториться на другому моношарі.

Відокремивши верхній моношар від нижнього, можна отримати копію.

Такий копіювальний процес цілком аналогічний процесу реплікації інформації з молекул ДНК – зберігачів генетичного коду – на молекули РНК, що переносять інформацію до місця синтезу білків в клітинах живих організмів.

Проте, така технологія, не дивлячись на те, що зовні проста і дешева (не потрібен надвисокий вакуум, високі температури тощо) має певні недоліки.

Так, дана технологія вимагає значних витрат для створення особливо чистих приміщень, оскільки будь-яка порошок, що осіла навіть на одному з моношарів в гетероструктурі – це суттєвий дефект.

Також структура моношару полімерного матеріалу істотно залежить від типу розчинника, в якому готується розчин для нанесення.

Зараз вже зрозумілі принципи, згідно з якими можна планувати і здійснювати конструювання та виробництво наноструктур за допомогою ленгмюрівських технологій.

Проте потрібні нові методи дослідження характеристик вже виготовлених нанопристроїв.

Тому ми зможемо добитися більшого прогресу в проектуванні, виготовленні та складанні наноструктур тільки після того, як глибше зрозуміємо закономірності, що визначають фізико-хімічні властивості таких матеріалів та їх структуру.

Для дослідження плівок Легмюр-Блоджетт традиційно застосовується рентгенівська та нейтронна рефлектометрія і дифракція електронів.

Однак дифракційні дані завжди усереднені по області, на якій сфокусований пучок випромінювання.

Тому вони доповнюються атомно-силовою та електронною мікроскопією. Останні досягнення в структурних дослідженнях пов'язані з запуском синхротронного джерела.

На сьогодні створюються установки, в яких поєднуються можливості ванни Ленгмюр-Блоджетт і рентгенівських дифрактометрів, завдяки чому структуру моношарів можна досліджувати безпосередньо в процесі формування на водній поверхні.



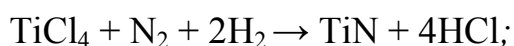
## 4.2.3 Хімічне осадження з газової фази

### 4.2.3.1 Газотранспортні реакції

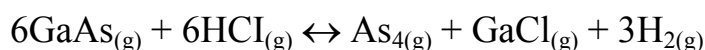
Метод хімічного осадження плівок оснований на гетерогенних хімічних реакціях в парогазовому середовищі, що оточує підкладинку, в результаті яких утворюються покриття.

Початковими продуктами служать, газоподібні галогеніди, при взаємодії яких з іншими складовими сумішшю (воднем, аміаком, окислом вуглецю і так далі) утворюється покриття.

Розкладання галогеніду відбувається внаслідок термічної хімічної реакції ( $T = 1000 \dots 1100 \text{ }^\circ\text{C}$ ), наприклад, для випадку отримання нітриду титану:



Інший приклад реакції хімічного перенесення. Осадження арсеніду галію за допомогою хлоридного процесу залежить від наступної оборотної реакції:



Для цих процесів перенесення GaAs від джерела до підкладинки залежить від різниці рівноважних постійних між джерелом GaAs і газоносієм, з одного боку, і підкладинкою і газоносієм – з іншої.

Кожна з цих областей підтримується при різних температурах.

За умови  $T_1 \gg T_2$  (де  $T_1$  – температура джерела GaAs,  $T_2$  – температура підкладинки, на якій осідає GaAs) відбувається випаровування арсеніду галію з гарячого джерела при температурі  $T_1$  у напрямі до холоднішої підкладинки при температурі  $T_2$  через проміжне газоподібне середовище різного хімічного складу.

Реакція відновлення. Водень є найбільш поширеним відновним елементом. Прикладами є осадження кремнію при відновній реакції тетрахлориду кремнію з воднем, яке відбувається при температурі  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Реакція окислення. Плівки двоокису кремнію можна осаджувати, використовуючи реакцію силану з киснем.

Хімічне осадження з газової фази для отримання плівок відбувається в процесі хімічної реакції речовини на гарячій поверхні підкладинки.

Осаджуваний матеріал знаходиться в газоподібному стані і змішаний з інертним газом-носієм.

Важливість цього методу полягає у наступному:

- осадження різноманітних елементів і з'єднань при відносно низьких температурах і атмосферному тиску;
- піролітичне осадження графіту з метану  $\text{CH}_4$ , яке відбувається при температурі підкладинки  $2200\text{ }^\circ\text{C}$ ;
- осадження кремнію з силану ( $\text{SiH}_4$ ) при температурах ( $800\dots 1350\text{ }^\circ\text{C}$ );
- осадження нікелю з його карбонільних з'єднань, яке проводиться приблизно при температурі  $100\text{ }^\circ\text{C}$ .

*Хімічне парофазне нанесення плівок CVD (Chemical Vapor Deposition) метод.*

Хімічне парофазне осадження (CVD метод) – це хімічний процес, який розроблений для отримання твердих покриттів, як правило, підвищеної чистоти.

Суть цього методу полягає в тому, що кінцевий продукт утворюється на підкладинці-мішені, в результаті взаємодії газоподібних речовин-прекурсорів або термолізу пари речовини-прекурсора.

При цьому речовини-прекурсори за нормальних умов можуть бути не лише газами, але й твердими речовинами або рідинами, в цьому випадку їх переганяють або випаровують в спеціальній зоні реактора, а за тим транспортують до підкладинки-мішені за допомогою газу-носія, який може бути як "інертним", так і брати участь в синтезі.

Якщо в результаті реакції утворюються газоподібні побічні продукти, вони видаляються з реактора потоком газу носія або вакуумним відкачуванням.

Процес CVD часто використовується в індустрії напівпровідників для створення тонких плівок.

За допомогою CVD-процесу утворюють покриття різних структур: монокристали, полікристали, аморфні тіла та епітаксiальні.

Методом CVD отримують різні матеріали: кремній, вуглецеве волокно,

вуглецеве нановолокно, вуглецеві нанотрубки, окисел кремнію  $\text{SiO}_2$ , вольфрам, карбід кремнію, нітрид кремнію, нітрид титану, різні діелектрики, а також синтетичні алмази.

Різні види CVD широко використовуються дослідниками і практиками. Процеси розрізняються за способами запуску хімічних реакцій і за умовами протікання процесу [100].

Плівки на поверхні підкладки отримують при зниженому атмосферному тиску і в глибокому вакуумі при тиску нижче  $10^{-6}$  Па залежно від необхідних властивостей покриттів.

Методи CVD можуть розрізнятися за фізичними характеристиками використовуваного в процесі матеріалу-попередника (прекурсору) покриття, що наноситься.

Наприклад: прекурсори можуть поступати до підкладки у вигляді аерозолу, який може створюватися, у тому числі, ультразвуком; для високої швидкості зростання плівки може упорскувати через інжектор у вигляді рідкої фази (у чистому вигляді або розчиненим в розчиннику); нарешті, подаватися у вигляді пари або газових компонентів.

Матеріали-попередники, що поступають до підкладки мають бути активовані так, щоб до поверхні підійшли компоненти, які зможуть утворити покриття з необхідними властивостями.

Це означає, що молекули прекурсору мають бути збуджені до такої енергії, що відповідає умовам протікання потрібної реакції.

В деяких випадках молекули прекурсору необхідно розкласти на радикали, які на поверхні утворюють матеріал отримуваної плівки з необхідною кристалічною будовою і властивостями.

Відповідно до цього методи CVD розрізняють за способом активації.

Плазмові методи активації розподіляють на:

- CVD активоване мікрохвильовою плазмою (Microwave plasma chemical vapor deposition, MPCVD);
- посилене плазмою CVD (Plasma enhanced chemical vapor deposition, PECVD) –

CVD-процес, який використовує плазму для збільшення швидкості реакції прекурсорів. PECVD працює при нижчих температурах, які необхідні при виробництві напівпровідників.

Інші методи:

- атомно-шарове CVD (Atomic layer CVD, ALCVD) – формує послідовні шари різних матеріалів для створення багаторівневої кристалічної плівки;
- CVD з гарячою ниткою (Hot wire chemical vapor deposition, HWCVD / hot filament CVD, HFCVD) – також відомий як каталітичний CVD (Catalytic chemical vapor deposition, Cat-CVD). Використовує гарячий каталізатор для прискорення реакції газів;
- металорганічний CVD (Metalorganic chemical vapor deposition, MOCVD) – CVD-процес, що використовує металорганічні прекурсори, наприклад, пентакарбоніл заліза  $\text{Fe}(\text{CO})_5$  або тетрадиметил(етил)аміди металу  $\text{M}[\text{N}(\text{CH}_3)_2]_4$  та  $\text{M}[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2]_4$ , що мають високий тиск пари при відносно низьких температурах;
- гібридне фізико-хімічне парофазне осадження (Hybrid Physical-Chemical Vapor Deposition, HPCVD) – процес, що використовує і хімічну декомпозицію прекурсору, і випар твердого матеріалу;
- парофазна епітаксія (Vapor phase epitaxy, VPE) – різновид методу хімічного осадження з газової фази, при якому формуються епітаксціальні плівки.

Газофазне епітаксціальне нарощування на підкладинці монокристалічних шарів напівпровідникових речовин здійснюється з металорганічних сполук в реакторі при зниженому тиску.

Газофазна епітаксія зараз застосовується для вирощування більшості напівпровідникових матеріалів, використовуваних в мікро- і оптоелектроніці.

В реакторі розташовуються підкладинки (тонкі зрізи монокристалу), до яких поступає газова суміш.

При вирощуванні кремнію основним компонентом газової суміші є тетрахлорид кремнію  $\text{SiCl}_4$  або силан  $\text{SiH}_4$ , при вирощуванні арсенідів та

фосфідів – алкіли відповідних металів:  $\text{Ga}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ ,  $\text{Ga}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ ,  $\text{In}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ , а також арсин  $\text{AsH}_3$  і фосфін  $\text{PH}_3$ .

Газова суміш при високій температурі піролітично розкладається поблизу поверхні росту, і компоненти взаємодіють між собою.

В результаті відбувається пошарове формування напівпровідникової сполуки. За допомогою газової епітаксії вирощують гетероструктури  $\text{GaAlAs}/\text{GaAs}$  з квантовими ямами для інжекційних лазерів.

Інжекційний лазер – найбільш поширений різновид напівпровідникового лазера, що відрізняється використанням інжекції носіїв заряду через нелінійний електричний контакт (р-п-перехід) в якості механізму накачування.

У інжекційному лазері електрична енергія безпосередньо перетворюється в енергію лазерного випромінювання з відносно високим ККД (до 30...40% при 300 К), широкозонні напівпровідникові матеріали на основі  $\text{GaN}$  для виготовлення синіх і зелених світлодіодів і короткохвильових лазерів.

Завдяки високій рухливості та інтенсивності процесів масоперенесення, властивих газоподібним середовищам, метод CVD покриттів має виняткову "криючу" здатність.

Можливість забезпечувати високі масові потоки металомістких з'єднань в газоподібному стані до поверхні, що покривається, дозволяє реалізувати високу продуктивність процесів нанесення покриття, в яких швидкість зростання може досягати від декількох сотень мікрон в годину до декількох міліметрів в годину.

Висока поверхнева рухливість адсорбованих металевих з'єднань дозволяє в CVD процесах отримувати покриття з щільністю, близькою до теоретичної, при температурах  $\sim 0,15...0,3$  від температури плавлення матеріалу, що неможливе для інших методів нанесення покриттів, а також формувати досконалі епітаксiальні покриття.

Потужним інструментом є метод CVD з плазмовою підтримкою (PECVD).

Застосування різних прийомів збудження плазми в реакційному об'ємі і управління її параметрами дозволяє інтенсифікувати процеси росту покриттів, зрушувати їх в ділянку нижчих температур, робить більш керованими процеси формування заданого мікрорельєфу і структури покриття, домішкового складу та інших характеристик покриття.

Схеми методів CVD і PECVD показані на рис.4.23.

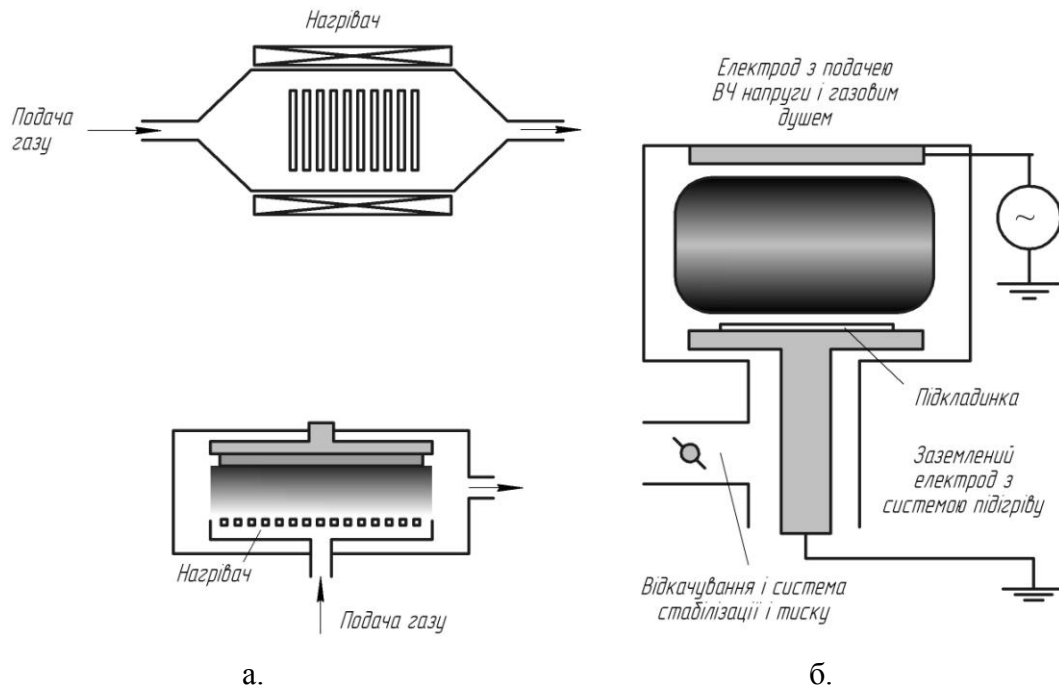


Рис. 4.23 – Схеми методів CVD:

а – термічний CVD з підігрівом стінок (вгорі) та підсилений плазмою (внизу) і PECVD (б).

Таким чином, серед відомих методів нанесення покриттів високої якості методи CVD і PECVD знаходяться поза конкуренцією у більшості випадків, коли необхідно:

- наносити рівномірні по товщині, високощільні покриття на вироби складної форми з розвиненою поверхнею, у тому числі, на внутрішні поверхні, протяжні і глухі порожнини, отвори;
- отримувати покриття з тугоплавких, важкооброблюваних металів, сплавів і з'єднань зі щільністю близької до теоретичної та високої чистоти, формувати з них вироби різної геометрії;

– наносити покриття на порошки та інші сипкі матеріали, просочувати (ущільнювати) пористі структури.

Формування каталітичних покриттів CVD методом може відбуватися за рахунок протікання на нагрітій поверхні виробів гетерогенних процесів розкладання (водневого відновлення) металовмісних хімічних сполук, що знаходяться в реакційному об'ємі у газоподібному стані.

Схема методу HWCVD для осадження полімерних покриттів показана на рис.4.24.

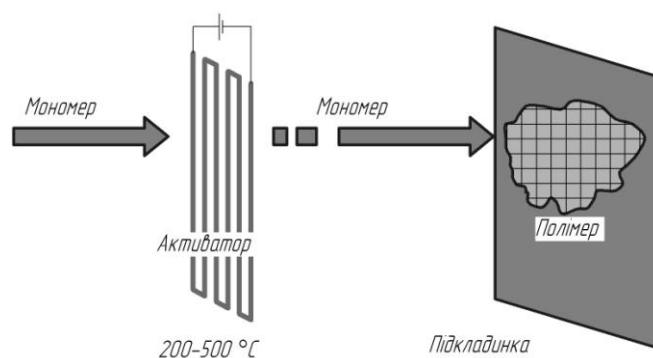


Рис. 4.24 – Схема методу HWCVD для осадження полімерної плівки

Різновидом CVD методу є метод металоорганічного хімічного газофазного нанесення плівок – MOCVD – це процес нанесення плівок з газової фази в якому використовуються металоорганічні леткі прекурсори (наприклад,  $Ta(OC_2H_5)_5$ , щоб отримати плівку  $Ta_2O_5$ ).

#### 4.2.3.2 Особливості отримання епітаксialьних покриттів

Епітаксія – це процес нарощування шарів напівпровідникового матеріалу з упорядкованою кристалічною структурою на орієнтованій пластині.

Вирощувані шари можуть повторювати структуру пластини, наприклад, при вирощуванні кремнію на кремнії, германію на германії.

Вони можуть відрізнятися за структурою, наприклад, при вирощуванні кремнію на сапфірі, кремнію на шпінелі, кремнію на оксиді берилію.

Термін «епітаксія» утворено з двох грецьких слів «епі» – ну, «Таксис» –

розташовувати в порядку.

Вперше вирощування кристалів з парової фази було запропоновано у 1957 році. Практичне використання цього методу почалося з 1960 році.

Епітаксію можна підрозділити на три види: авто-, гетеро- і хемоепітаксія. На рис. 4.25 показана схема епітаксійних структур з прихованим шаром

Автоепітаксія – процес орієнтованого нарощування речовини, що не відрізняється або незначно відрізняється за хімічним складом від речовини пластини.

Вона забезпечує можливість формування гомогенних (однорідних)  $p-n$ -переходів і іноді називається гомоепітаксією.

Гетероепітаксія – процес орієнтованого нарощування речовини, що відрізняється за хімічним складом від речовини пластини.

На межі «епітаксіальний шар – пластина» утворюється гетерогенний (неоднорідний)  $p-n$ -перехід.

Гетероепітаксія проводиться для елементів не схильних до хімічної взаємодії.

Хемоепітаксія – процес орієнтованого нарощування, при якому утворення шару відбувається за рахунок хімічної взаємодії речовини пластини з наошуваною речовиною.

Отриманий шар за хімічним складом відрізняється як від речовини пластини, так і від накошуваної фази, але закономірно має кристалічну структуру пластини.

При утворенні таких шарів може бути сформований гетероперехід або невіпрямляючий контакт.

Маркують кремнієві епітаксіальні структури буквами: К – кремній; Д – дірковий тип електропровідності; Е – електронний тип електропровідності; Б, Ф, С, М – легуючі елементи, відповідно, бор, фосфор, сурма, миш'як.

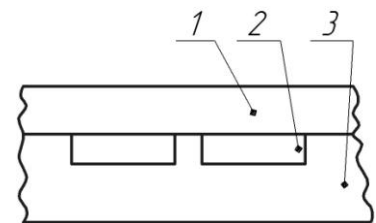


Рис. 4.25 – Схема епітаксійних структур з прихованим шаром:

1 – епітаксіальний шар; 2 – підкладка; 3 – контакти



Одношарові епітаксіальні структури, виготовлені на кремнієвих пластинах  $n$ -типу з епітаксіальним шаром  $p$ -типу, маркують дробом з цифровим коефіцієнтом.

Наприклад:  $76 \frac{8 \hat{\text{A}} - 0,5}{380 \hat{\text{A}} - 0,01}$ , де 76 - діаметр пластини, мм;

8 - товщина епітаксіального шару, мкм; 380 - товщина пластини, мкм, 0,5 і 0,01 - питомий опір епітаксіального шару і пластини відповідно, Ом·см.

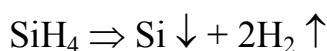
Маркування багатошарових епітаксіальних структур, виготовлених у процесі автоепітаксіальних нарощування шарів різних типів електропровідності аналогічна маркуванню одношарових структур, але має кілька рівнів.

Епітаксіальні структури з прихованим шаром (рис.4.25), виготовлені, як правило, на кремнієвих пластинах  $p$ -типу з локальними ділянками  $n$ -типу, які формують на них дифузією або йонним легуванням миш'яком або сурмою, маркують так:

$$76 \frac{4 \hat{\text{A}} 0,2 / 5 \hat{\text{A}} 12}{380 / \hat{\text{A}} - 10},$$

де 76, 380 - діаметр і товщина пластини відповідно в мм та мкм; КЕФ, КЕМ, КДБ - тип електропровідності епітаксіального, прихованого шару і пластини відповідно; 4, 5 - товщини епітаксіального і прихованого шару, мкм.

*Хлоридний та сілановий методи отримання епітаксіальних шарів.*  
Гидридні епітаксії проводять найчастіше при температурі 1000 °С реакцією піролізу силану, яка йде майже з такою ж швидкістю, як і реакція відновлення  $\text{SiCl}_4$  при температурі 1200 °С:



- швидкість зростаючої плівки залежить від тиску в реакторі.

В інтервалі температур 1100...1225 °С швидкість росту плівки практично не залежить від температури.

При температурах вище 1225 °С починається газофазне розкладання силану, що призводить до зменшення швидкості осадження Si.

Швидкість осадження плівки залежить також від концентрації силану в

газовому потоці.

При концентраціях силану більших за 0,2 мас.%, і температурах вище 1100 °С швидкість осадження зменшується через газофазне розкладання  $\text{SiH}_4$ .

Газофазне розкладання силану окрім зменшення кількості Si, що осаджується на пластину, призводить до потрапляння твердих частинок продуктів газофазного піролізу  $\text{SiH}_4$  в зростаючий шар.

Силановий процес, який проводиться при відносно низькій температурі, дозволяє легко регулювати концентрацію  $\text{SiH}_4$  в газовому потоці, обирати діапазон швидкостей, слабо залежить від температури, що полегшує підтримку робочої температури з точністю  $\pm 10$  °С.

До недоліків гідридної епітаксії слід віднести пірофорну властивість силану (можливість до самозаймання на повітрі та вибуху).

Це призводить до необхідності розбавляти силан аргоном або воднем до безпечних концентрацій у балоні (2,5...4%).

Крім того, якщо відбулося газофазне розкладання  $\text{SiH}_4$ , то реактор, який не має водяного охолодження, «заростає» і вирощені плівки мають велику щільність дефектів.

При гідридному процесі потрібно ретельно герметизувати усі елементи газових магістралей і вузли реакційної камери, тому що при взаємодії  $\text{SiH}_4$  з повітрям утворюється сполуки, яке може забити магістралі.

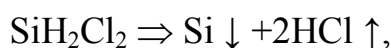
У порівнянні з хлоридом, силан – вартісний продукт.

Піроліз діхлорсилану. Гідридні епітаксії можна здійснити реакцією піролізу діхлорсилану  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ .

Реакція починається при температурі 600 °С. Оптимальні температури для отримання плівок 1080...1100 °С.

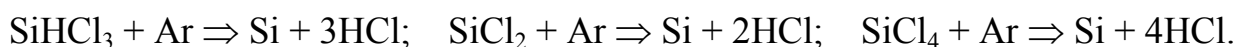
Погіршення якості шарів відбувається за температури нижче 1050 °С. Хімічні реакції за участю  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  займають проміжне положення між реакціями за участю  $\text{SiCl}_4$  і  $\text{SiH}_4$ .

Осадження Si з  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  може відбуватися в середовищі аргону або азоту за реакцією:



причому водень не надає відновлюючої дії.

Крім основної реакції можливі побічні:



Розкладання  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  при надлишку  $\text{H}_2$  зменшує вірогідність протікання побічних реакцій.

Як і при попередньому процесі, на швидкість росту епітаксialьних плівок сильно впливає концентрація  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  у  $\text{H}_2$  і температура процесу.

Проте, навіть у діапазоні 1100...1200 °C цей вплив незначний.

Енергія активації процесу при піролізі діхлорсилану невелика, що свідчить про те, що швидкість осадження визначається тільки масоперенесенням реагентів у газовій фазі.

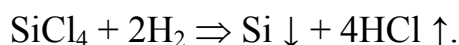
При піролізі  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$ , що протікає при відносно низьких температурах (1080...1100 °C), практично відсутнє газофазне розкладання, можливий підбір умов осадження, що не залежать від температури.

До недоліків відносять підвищену вимогу до герметичності газових магістралей і реакційної камери та більшу вартість  $\text{SiH}_2\text{Cl}_2$  в порівнянні з  $\text{SiCl}_4$ .

Вибір тієї чи іншої кремнійвмісної сполуки для епітаксії Si залежить від можливостей обладнання та температурних обмежень конкретного технологічного маршруту.

Наступний метод полягає у відновленні воднем кремнію з  $\text{SiCl}_4$ .

Реакція відновлення є гетерогенною:



При відносно низьких температурах швидкість осадження плівок описується рівнянням:

$$V_p = A \exp [- \Delta E / (RT)],$$

де  $\Delta E$  – енергія активації процесу;  $A$  і  $R$  – постійні,  $T$  – температура процесу.

Пластини після попереднього аміачно-перекісного відмивання встановлюють на тримачі підкладинки.

Перевіряють герметичність установки за швидкістю зменшення надмірного тиску газу азоту.

Герметичність установки і реактора вважаються достатніми, якщо надлишковий тиск  $0,2 \cdot 10^5$  Па за 30 хв не зменшується.

Після цього реакційну камеру продувають азотом протягом 5 хв (з витратою газу  $1,5 \text{ м}^3/\text{год}$ ).

Далі реактор продувають робочим газом-носієм воднем протягом 5 хв і нагрівають тримач підкладки з пластинами до робочої температури ( $1200 \dots 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Робочу температуру контролюють оптичним пірометром через спеціальне оглядове вікно в реакторі.

Після відпалу пластин при робочій температурі протягом  $5 \dots 7$  хв проводиться їх газове травлення.

Для цього до основного газу-носію додають газоподібний хлористий водень (витрату хлористого водню визначають за ротаметром або більш точно з використанням регулятора витрати газу).

Газове травлення проводиться  $1 \dots 2$  хв зі швидкістю травлення  $0,1 \dots 0,2 \text{ мкм/хв}$ .

Після травлення газову магістраль з хлористим воднем закривають.

Під час газового травлення випарник з  $\text{SiCl}_4$  продувають воднем на байпасну лінію для встановлення необхідних робочих витрат.

Водень, проходячи через випарник, насичується його парами.

Суміш  $\text{SiCl}_4 + \text{H}_2$  після закінчення газового травлення додають до основного потоку водню шляхом відкривання відповідних газових кранів.

Після закінчення вирощування епітаксціальних структур лінію подачі водню у випарник закривають.

Збільшення концентрації  $\text{SiCl}_4$  вище деякого критичного значення призводить до утворення газоподібного  $\text{HCl}$ , який протравлює поверхню пластини і осаджуваного шару.

Збільшення швидкості росту зі збільшенням температури пов'язано з

більш інтенсивним протіканням реакції відновлення.

Підвищення швидкості газового потоку при фіксованій температурі також призводить до збільшення швидкості осадження, що пов'язано з інтенсифікацією доставки і відведення продуктів реакції.

Питомий опір епітаксіальних структур залежить від типу і кількості домішок, введених в газову суміш у процесі осадження.

Як джерела легуючої домішки *n*- і *p*-типів використовують фосфін ( $\text{PH}_3$ ) і диборан ( $\text{B}_2\text{H}_6$ ).

Залежність концентрації домішки в зростаючій плівці від концентрації домішки в газовій фазі дуже складна.

Хлоридним методом отримують епітаксіальні структури з низькою дефектністю, тобто малою щільністю дефектів упаковки та дислокації ( $2 \dots 5 \cdot 10^2 \text{ см}^{-2}$ ), що пов'язано з гетерогенним характером протікання реакції.

Умови реакції можна підібрати таким чином, щоб не відбувалося взаємодії між реагентами і стінками реактора, що забезпечує чистоту процесу.

Крім того,  $\text{SiCl}_4$  легко піддається очищенню, нетоксичний і недорогий, що дозволяє пред'являти знижені вимоги до герметичності газових магістралей.

Недоліки хлоридного процесу – порівняно високий діапазон робочих температур ( $1200 \dots 1250 \text{ }^\circ\text{C}$ ) і, як наслідок неможливість отримання різких *p-n*-переходів через дифузійне розмиття межі «плівка – пластина» під час процесу епітаксіального осадження.

Якщо необхідно отримувати плівки з різкою зміною концентрації домішок на межі «пластина – епітаксіальний шар», використовують реакцію піролізу силану.

Епітаксії з парогазових сумішей проводять при атмосферному тиску ( $10^5 \text{ Па}$ ). Зниження тиску до  $6,5 \dots 13 \text{ кПа}$  дозволяє зменшити ефекти бічного і вертикального автолегкування.

*Легування при епітаксії.* Кремній при автоепітаксіальному зростанні легують елементами III і V груп періодичної таблиці [хімічних елементів](#).

Найбільш часто для легування використовують сполуки, що містять

фосфор, миш'як і бор. Залежно від концентрації домішки, її типу і способу легування одержують кремнієві шари, що мають різний опір.

Звичайно необхідна невелика концентрація домішки, тому при використанні рідких джерел їх багато разів розбавляють, в результаті чого отримують розчини з відносним вмістом домішки від  $10^{-9}$  до  $10^{-2}$ .

Це забезпечує рівень легування від  $10^{14}$  до  $10^{19}$  ат/см<sup>3</sup>.

Для отримання відтворюваних результатів при легуванні бором необхідно застосовувати сполуки, що містять бор з високою температурою кипіння.

При цьому легуючі сполуки поміщають в окремий випарник, а кількість бору, що надходить в реактор, регулюють потоком транспортуючого газу  $H_2$ , що проходить через випарник.

У залежності від температури осадження при легуванні в системі  $SiCl_4-PCl_5$  і  $SiCl_4-SbCl_5$  опір одержуваних шарів виявляється різним. При легуванні сурмою ця залежність більш яскраво виражена.

Концентрація фосфору і сурми у вирощуваних шарах зазвичай пропорційна їх концентрації в суміші і не залежить від швидкості росту плівки.

Рідинні методи легування застосовують при вирощуванні одношарових структур.

При вирощуванні багатшарових структур з різним типом електропровідності або зі змінною концентрацією домішки по товщині вони непридатні.

Це пов'язано з тим, що галогеніди добре адсорбуються стінками газопроводів і реакторів, забруднюючи установку і викликаючи необхідність промивки газової системи і реакторів перед вирощуванням наступного шару.

*Газове легування.* При легуванні з використанням газоподібних домішкових сполук, а саме: гідридів фосфіну ( $PH_3$ ), арсину ( $AsH_3$ ), диборану ( $B_2H_6$ ) їх взаємодія з поверхнею газопроводів і реактора істотно зменшується.

Рівень легування залежить від температури, зменшуючись з її ростом, від концентрації легуючих домішок в газі і від його парціального тиску.

Так, при  $120\text{ }^\circ\text{C}$  рівень легування кремнієвої плівки фосфором з  $PH_3$  аж до

концентрацій  $10^{18} \text{ см}^{-3}$  лінійно зростає з підвищенням концентрації  $\text{PH}_3$ .

При одному і тому ж значенні парціального тиску легуючого газу більш високу концентрацію домішки в зростаючому шарі отримують при легуванні його бором (з диборану) в порівнянні з As (з арсину).

Це пов'язано з тим, що арсин частково конденсується на внутрішніх стінках реакційної камери із-за високого парціального тиску, а бор, що існує у вигляді газоподібної сполуки нижчої валентності  $\text{BH}_3$ , при високих температурах на них не конденсується.

Основним чинником, що впливає на рівень легування шарів кремнію гідридами, є концентрація парогазової суміші і температура процесу.

Тому для дозування легуючих гідридів застосовують витратоміри з точністю відліку не менше 1% і відтворюваністю відліку, дорівнює 0,2% максимальної витрати.

Для регулювання в широкому діапазоні концентрації легуючого гідриду використовують системи подвійного розбавлення воднем і контролюють скидання основної частки газового потоку витратоміром.

*Газорозрядні легування.* Газорозрядний спосіб легування найбільш безпечний для обслуговуючого персоналу, тому при проведенні процесу робітник може знаходитися поряд з реакційною камерою.

Легувальну газову суміш готують у спеціальній газорозрядній камері, через яку пропускають водень.

У камері розташовують електроди, матеріал яких містить елементи III і V груп періодичної системи [хімічних елементів](#).

Матеріали електродів повинні бути провідними, високооднорідними, мати високу теплоту випаровування.

Для отримання епітаксціальних шарів діркового типу електропровідності найчастіше використовують електроди з бориду лантану  $\text{LaB}_6$ , електронного типу – з сурми, сплаву кремнію з 0,1 мас.% P або сплаву сурми з 1,0 мас.% As.

При подачі на електроди високої постійної або імпульсної напруги між ними виникає газовий розряд, у результаті якого утворюються леткі сполуки

елементів матеріалу електрода.

Цей спосіб дозволяє легувати кремнієву пластину в діапазоні контрольованих концентрацій: миш'яком  $5 \cdot 10^{15} \dots 1 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3}$  і бором  $3 \cdot 10^{15} \dots 5 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$ .

Для отримання контрольованого легування необхідно управляти швидкістю протікання газу через розрядну камеру, відстанню між електродами, потужністю, що підводиться до електродів, мати необхідний матеріал електродів.

Найбільш гнучким способом управління ступенем легування в режимі тліючого розряду є зміна розрядного струму.

На рис.4.26 показана залежність рівня легування бором від струму газового розряду для електродів з  $\text{LaB}_6$ , звідки випливає, що при зміні розрядного струму до 500 мкА рівень легування досягає граничної концентрації.

Процеси, що відбуваються при цьому в розрядній камері, наступні. При подачі високої напруги в камері виникають нестабільні легуючі сполуки.

Час їх існування збільшують за рахунок підвищення швидкості потоку водню через камеру.

Присутність в камері водню призводить також до зростання кількості легуючих атомів в об'ємі камери.

При дуже великих потоках водню зростання концентрації легуючих атомів сповільнюється, тому що швидкість утворення легуючих сполук у зоні розряду обмежена.

Підвищити її можна лише шляхом збільшення потужності розрядного генератора, що прикладається до електродів.

Зі зростанням частоти імпульсів рівень легування також підвищується за рахунок збільшення енергії, що

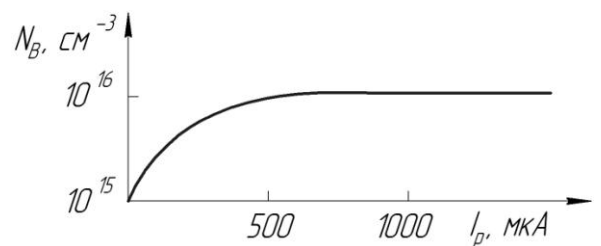


Рис. 4.26 – Залежність рівня  $N_B$  легування

бором від струму газового розряду  $I_p$



виділяється в зоні розряду в одиницю часу.

При легуванні бором утворюються в результаті розряду атоми, які є його гідридами. При легуванні миш'яком просто розпорошуються електроди.

Газорозрядні легування переважно використовують для отримання малих концентрацій легуючої домішки і при створенні багатошарових структур.

Слід зазначити, що процес росту плівки і її легування тісно взаємопов'язані.

Так, при підвищенні швидкості росту плівки від 0,1 до 1,0 мкм/хв концентрація легуючої домішки, наприклад, As, в епітаксіальному шарі зменшується на порядок.

*Автолегування.* Крім контрольованих домішок у епітаксіальний шар потрапляють і неконтрольовані домішки з пластини.

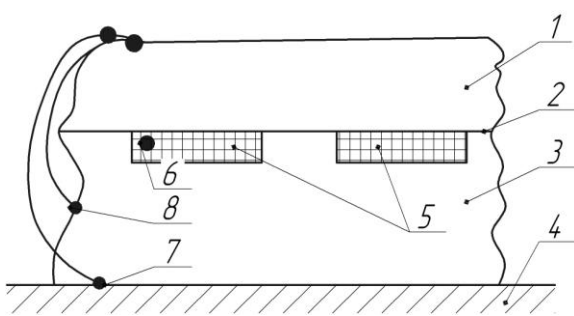


Рис. 4.27 – Схема автолегування:

1 – епітаксіальний шар; 2 – межа «епітаксіальний шар – пластина»,

3 – пластина; 4 – тримач

підкладки;

автолегування проявляється як збільшення ширини перехідної області  $d-d_1$  між шаром і пластиною (рис.4.28).

При епітаксії кремнію швидкість росту плівки істотно перевершує швидкість дифузії атомів домішки, тому швидкість легування в основному визначається швидкістю перенесення домішки через газову фазу.

Домішка переходить в газову фазу на етапі попереднього прогріву.

Цей процес називається автолегуванням. Схема механізму автолегування представлена на рис.4.27.

Неконтрольовані домішки впроваджуються в зростаючий епітаксіальний шар 1 за рахунок твердотільної дифузії 6 через межу 2 «епітаксіальний шар – пластина» 3, а також за рахунок випаровування домішки з неробочих поверхонь пластини і перенесення через газову фазу 7, 8.

З лицьового боку пластини

На поверхні пластини утворюється адсорбований шар домішкових атомів, які і захоплюються зростаючої плівкою. Домішкові атоми адсорбуються на тримачі підкладинки.

При автолегуванні дифузія по поверхні пластини не відіграє суттєвої ролі. Встановлено, що різниця між максимальними концентраціями домішки при автолегуванні миш'яком становить 2-3 порядки.

Для зменшення автолегування неробочу поверхню пластини маскують  $\text{SiO}_2$  або  $\text{Si}_3\text{N}_4$ . Останнім часом для зменшення автолегування використовують знижений тиск.

Різницю у швидкості випаровування при використанні для епітаксії кремнію проточної системи і вакууму можна пояснити наявністю прикордонного шару біля поверхні пластини, що впливає на умови випаровування.

Потік домішки в газову фазу з неробочих поверхонь пропорційний концентрації в поверхневому шарі цих поверхонь. Частина потоку осідає на зростаючій плівці, а у вакуумі – зводиться до мінімуму.

Автолегування зменшується і при зниженні швидкості росту плівки (як над прихованим шаром, так і поза ним).

Воно залежить від площі прихованого шару і з її зменшенням зменшується пропорційно  $\sqrt{S_{cc}}$ , де  $S_{cc}$  – площа прихованого шару.

Зменшення автолегування спостерігається при підвищенні температури епітаксії аж до 1050...1100 °С.

У хлоридному процесі (у порівнянні з сілановим) воно менше, що пояснюється наявністю додаткового підтравлення поверхні хлористим воднем,

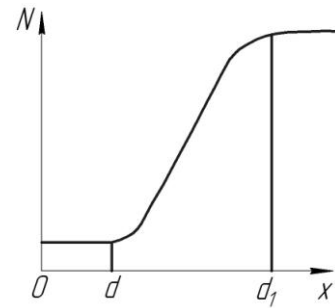


Рис. 4.28 – Розподіл концентрації домішки  $N$  на межі переходу «пластина – епітаксіальна структура» по глибині  $x$  пластини:  $0$  – початок рівномірної ділянки домішкового профілю в епітаксіальному шарі;  $d$  – початок

у результаті чого зменшується кількістю атомів домішки, що захоплюються зростаючою плівкою.

#### **4.2.4 Формування діелектричних покриттів шляхом окислення поверхонь**

##### 4.2.4.1 Термічне окислення

Метод термічного окислення при одержанні діелектричних плівок в основному застосовують в кремнієвій технології.

В цьому випадку в атмосфері вологого або сухого окислення кремнієву пластину нагрівають до температури 1073...1473 К.

Методика окислення. Атоми кисню адсорбуються на поверхні кремнієвої пластини, і в результаті взаємодії з атомами кремнію виникає тонка плівка  $\text{SiO}_2$ .

При подальшій адсорбції атомів кисню по поверхні пластини проходить їх дифузія через створений шар  $\text{SiO}_2$  і взаємодія з атомами кремнію на границі розділу кремнію-двоокис кремнію.

Швидкість процесу окислення залежить від температури і тиску кисню або парів води. Крім того, на швидкість окислення впливає присутність домішок на поверхні пластини.

Причому більш високій концентрації домішок відповідає більш висока швидкість окислення. Ріст плівки  $\text{SiO}_2$  залежить від орієнтації поверхні підкладинки.

Найбільшою швидкістю росту характеризується кристалографічна поверхня (111), найменшою – (100).

На границі розділу кремнію-двоокис кремнію у випадку орієнтації (100) густина поверхневих станів є найменшою.

Така властивість поверхні (100) використовується при розробці елементів ІМС. Структура плівок  $\text{SiO}_2$  залежить від способу їх одержання.

Так, у вологому кисні, як правило, одержують аморфні плівки, в сухому – кристалічні.

Властивості термічного окислення. Одна з важливіших властивостей

термічного окислення полягає в тому, що термічно нарощені плівки двоокису кремнію мають великий позитивний заряд ( $10^{11} \dots 10^{12} \text{ Кл см}^{-2}$ ), який виникає на поверхні незалежно від типу електропровідності напівпровідникової плівки.

Величину цього заряду можна виміряти під дією низькотемпературної обробки 473...773 К.

Особливо ефективною така термообробка є при наявності перпендикулярного електричного поля.

Деякі окисні діелектрики можна отримати шляхом термічного окислення металу у відповідній атмосфері.

Метали, подібні танталу або алюмінію, утворюють дуже тонкі аморфні окисли товщиною 50...100 Å при температурах порядку 773 К. При більш високих температурах утворюються змішані аморфно-кристалічні окисли з поганими діелектричними властивостями.

Але діелектрики, що мають високу електричну стійкість були одержані на кремнію при температурах 1173...1473 К.

Основною перевагою їх є зменшення станів по границі розділу внаслідок тісного хімічного зв'язку, що виникає в процесі вирощування плівки [101].

#### 4.2.4.2 Анодне окислення

При анодному окисленні використовують електроліт, який має негативно заряджені йони кисню. Самим анодом служить пластинка напівпровідника, що окислюється.

Властивості плівок, які можна одержати цим методом залежить від складу електроліту.

В розчинах кислот виростають плівки, які мають значну товщину і велику шорсткість поверхні. Якщо в якості електроліту використати розчин солей, то виростуть міцні і хімічно стійкі аморфні плівки.

Швидкість процесу окислення збільшується, якщо в електроліті є йони хлору і фтору.

Крім того, присутність цих йонів локалізує позитивний заряд поблизу

границі розділу «кремній – двоокис кремнію».

При наявності йонів хлору густина заряду складає близько  $4,6 \cdot 10^{12}$  Кл·см<sup>-2</sup> і зі зростанням концентрації йонів хлору зростає.

Густину заряду можна зменшити шляхом низькотемпературного відпалювання.

Ці ефекти обумовлені проникненням йонів галогенів в плівку SiO<sub>2</sub>, причому існування заряду можна пояснити захватом дірок пастками поблизу границі розділу «кремній – двоокис кремнію».

Товщина плівок визначається прикладеною напругою і тривалістю процесу окислення. Якість плівок можна збільшити шляхом їх згущення в парах води при підвищеній температурі.

Шар, одержаний анодним окисленням, характеризується головним чином аморфною структурою і великим опором пробою.

Незважаючи на різносторонні дослідження різних металів в мікроелектроніці широко використовуються тільки анодний алюміній і тантал.

Часто в структурі у вигляді другого шару використовують напівпровідниковий окис, осаджений на діелектрик. Це покращує частотні і температурні характеристики плівок в порівнянні з тими плівками, для одержання яких використовується рідкий електроліт.

Тонкі плівки із розпиленого танталу внаслідок її відносної високої частоти і гладкої поверхні в порівнянні з масивним матеріалом дозволяють формувати діелектричні шари такої високої якості, що електроди від випаровуваного матеріалу можна наносити без використання проміжного шару.

Це напевне, найбільш легкий спосіб одержання плівок з великими постійними часу.

Хоча цей метод виготовлення діелектричних плівок і не зв'язаний з вакуумною апаратурою та деякі результати цього методу заслуговують на його існування.

Окис алюмінію. Популярним процесом в електроніці є анодування алюмінію.

В загальному, основними практичними вимогами при цьому процесі є: висока чистота металу та електроліту при точному контролі напруги формування; густина струму; температура електроліту.

При дослідженні властивостей конденсаторів, які виготовлені анодним методом дуже чистої алюмінієвої фольги і напилюванням у вакуумі верхнього алюмінієвого електроду показано, що найкращі характеристики можна досягнути двохступеневим анодуванням.

При цьому переваги товстої плівки, яку одержують в щавелевокислому електроліті, доповнюються перевагами щільної окисної плівки, яка утворюється в електролізі із борної кислоти.

Для окисних плівок 1 мкм, які можна використовувати при напрузі до 400 В по амплітуді, досягнуті значення ємності порядку 0,006 мкФ/см<sup>2</sup>. Коефіцієнт витрат дорівнює 0,005 на частоті 50 Гц, був менший, ніж у електролітичного конденсатора відповідної ємності [102].

Окис танталу. Електролітично анодований тантал можна вважати одним із найкращих діелектриків для конденсаторів.

При виготовленні конденсаторів спочатку наносять плівку танталу катодним розпиленням в атмосфері аргону, потім анодуванням нарощують шар діелектрика і на кінець зверху наносять алюмінієвий або золотий електрод.

В результаті дослідження танталових тонкоплівкових конденсаторів виявилось, що електрична стійкість анодованого танталу становить приблизно  $6 \cdot 10^6$  В/см.

Діелектрична проникність такої плівки 25 і ємність 0,1 мкФ/см<sup>2</sup> при робочій напрузі 50 В.

Як встановлено, коефіцієнт витрат при 293 К не перевищує 0,01 в широкому інтервалі частот.

При робочих частотах більше 50 кГц коефіцієнт витрат зростає через наявність ефективного послідовного опору нижнього танталового електроду.

Схеми на основі танталу мають перевагу сумісності, оскільки і резистори, і конденсатори виготовляють із одного вихідного матеріалу одним і тим же

методом нанесення.

Велика величина ємності на одиницю площі разом з високою стабільністю опорів із нітриду танталу є дуже затребуваною в мікроелектроніці. Головним недоліком треба вважати опір нижнього електроду конденсатора, який на високих робочих частотах є дуже чуттєвим.

Окис вольфраму. Анодним методом також виготовляють діелектричні плівки з вольфраму.

На основі цих плівок виготовлені опори і ємності. Анодування таким чином проводять в 1%-й сірчаній кислоті при напрузі 35 В.

В результаті встановлений великий розкид струмів витоку, який складає коефіцієнт 0,6, розрахована по товщині окислу діелектрика стала дорівнювати 40.

Окис титану. При виготовленні тонкоплівкових конденсаторів на керамічній підкладинці використовують нанесення плівок титану хімічним шляхом, а потім анодуванням.

Це дозволяє отримувати конденсатори ємністю до  $0,01 \text{ мкФ/см}^2$  при коефіцієнті витрат менше 1% в широкому інтервалі частот. Опір витрат при 50 В перевищив  $10^{10} \text{ Ом/см}^2$ , а температурний коефіцієнт ємності склав 0,08%/град.

Цим же методом виготовляють резистори, причому для точної підгонки величини опору використовували анодування.

Виявлено, що титан забезпечує ті ж переваги при виготовленні пасивних кіл в мікроелектроніці що й титан.

Найкращі характеристики анодування досягають в електроліті метилетилового ефіру фосфорної кислоти зі швидкістю створення плівок 2 нм/В.

Нерівність поверхні плівок перешкоджає точному обрахунку величини діелектричної постійної при використанні срібного верхнього електроду. Усереднена по товщині діелектрична постійна дорівнює приблизно 20.

Титанові плівки наносяться також випаровуванням. Поверхня титану анодувалася в електроліті, який містив етиленгліколь і водний розчин

щавелевої кислоти.

Процес анодування використовують для підгонки величини титанових опорів і для виготовлення діелектричних шарів для конденсаторів і діодів. Швидкість створення окисних плівок складає 2,2 нм/В, а їх діелектрична постійна дорівнює приблизно 40, температурний коефіцієнт ємності в інтервалі від -473 до +473 К складає +0,03%/град.

Діелектричні витрати таких конденсаторів в інтервалі частот від 100 Гц до 400 кГц збільшувалися при підвищенні частоти від  $\text{tg } \delta = 0,02$  до  $\text{tg } \delta = 0,05$ , що обумовлено існуванням ефективного послідовного опору нижнього електроду.

При виготовленні конденсаторів можна анодувати нанесені випаровуванням титанові плівки. Виявлено, що напруга пробою залежала від полярності прикладеної напруги.

Конденсатори ємністю  $0,05 \text{ мкФ/см}^2$  в прямому напрямі витримують напругу від 2 до 14 В, в той час як в зворотному режимі ця величина досягає 50 В.

Пробій в будь-якому напрямку призводить до незворотного виходу конденсатора з ладу.

Діелектричні витрати такої плівки виявились дуже низькими (менше 1% на частоті 1 кГц при 293 К), а діелектрична проникність 50.

#### **4.2.5 Метод розпилювального піролізу**

Серед хімічних методів отримання плівок досить широко розвивається метод розпилюючого піролізу, що полягає в тому, що на розігріті підкладинки розпилюють аерозолі, які включають термічні солі відповідних компонентів складних або простих оксидів, що розкладаються.

Застосовуючи цей спосіб, слід зважати на те, що сольові компоненти в силу різної стійкості до нагрівання можуть розкладатися або ще на підльоті до підкладинки і тоді частина компонентів осідатиме вже у вигляді твердих часток і агломератів, або піддаватися піролізу тільки після досягнення мікрокраплею



заданої температури підкладки.

Таке явище може призводити до зниження хімічної і фазової гомогенності плівок, також як і можлива висока летючість деяких сольових форм, при цьому доводиться коригувати склад початкових розчинів, підвищуючи в них частку летких компонентів.

Введення в робочі розчини розчинних в цьому розчиннику (наприклад, воді) полімерів понижує негативний вплив вказаних чинників, оскільки температури розкладання солей нівелюються.

Для отримання керамічних порошків з поліпшеними фізичними і хімічними властивостями використовуються методи (наприклад, осадження), згідно з якими початкові компоненти беруться у вигляді рідких розчинів.

Осадки, що утворюються в цьому випадку, при подальшій обробці повинні пройти етапи попереднього випалення (кальцінації) і подрібнення.

В результаті ті переваги, які забезпечує розчин компонентів, нівелюються, внаслідок чого буває важко забезпечити субмікронні розміри і низьку агломерацію отримуваних керамічних порошків.

В той же час методи, що включають використання при синтезі порошків аерозолу, отриманого розпиленням розчину (метод розпилювального піролізу), дозволяють об'єднати в один процес такі стадії, як осадження, попереднє випалення, помел.

Залежно від механізму генерації аерозолу і типу реакцій розкладання прекурсорів розрізняють декілька різновидів методу розпилювального піролізу [103]: ультразвуковий розпилювальний піроліз, аерозольний піроліз, розпилювальне випалення, плазмове розпилення розчинів, розкладання аерозолів, хімічна взаємодія в аерозолі, розпилювальне розкладання розчинів, розкладання рідких аерозолів.

Типова схема установки розпилювального піролізу показана на рис.4.29.

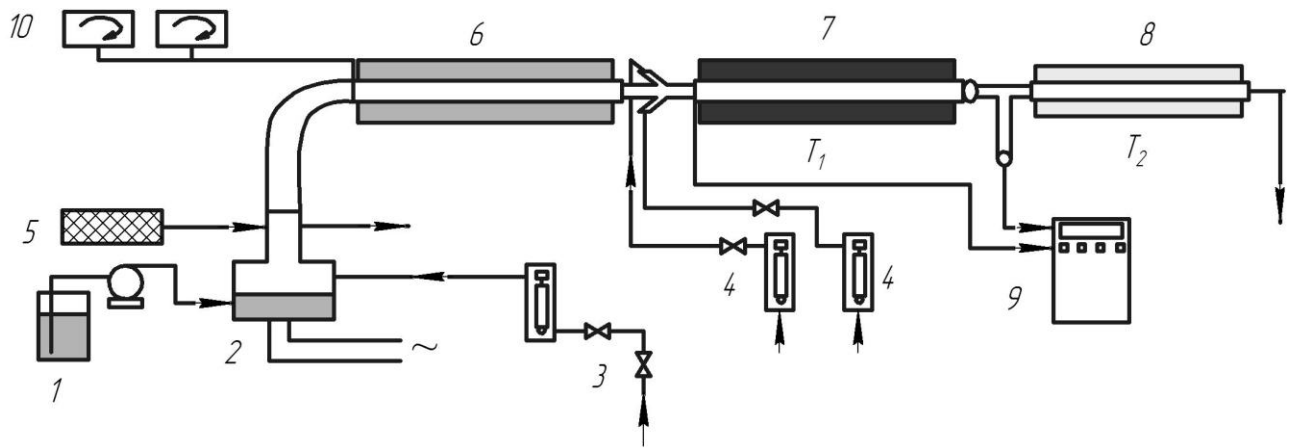


Рис. 4.29 – Схема установки розпилювального піролізу: 1 – розчин; 2 – розпилювач; 3 – газ-носії; 4 – реакційні гази; 5 – аналізатор розміру крапель; 6 – пристрій дифузійного сушіння; 7, 8 – реактор синтезу; 9 – аналізатор швидкості частинок; 10 – датчик тиску і ВОЛОГИ

Після того, як краплі розчину піддаються термообробці і проходять трубчасту піч, розчинник випаровується і утворюється тверда фаза розчиненої речовини, яка потім висушується.

Подальша термообробка призводить до утворення пористих частинок, які в ході спікання ущільнюються (рис.4.30).

Переваги цього методу полягають в тому, що виникає унікальна можливість контролювати умови утворення твердої частинки з краплі рідкого розчину.

За рахунок цього вдається зберегти стехіометричний склад отриманого матеріалу на рівні крапель аерозолі, що у край важливо у багатьох випадках синтезу багатокомпонентної кераміки.

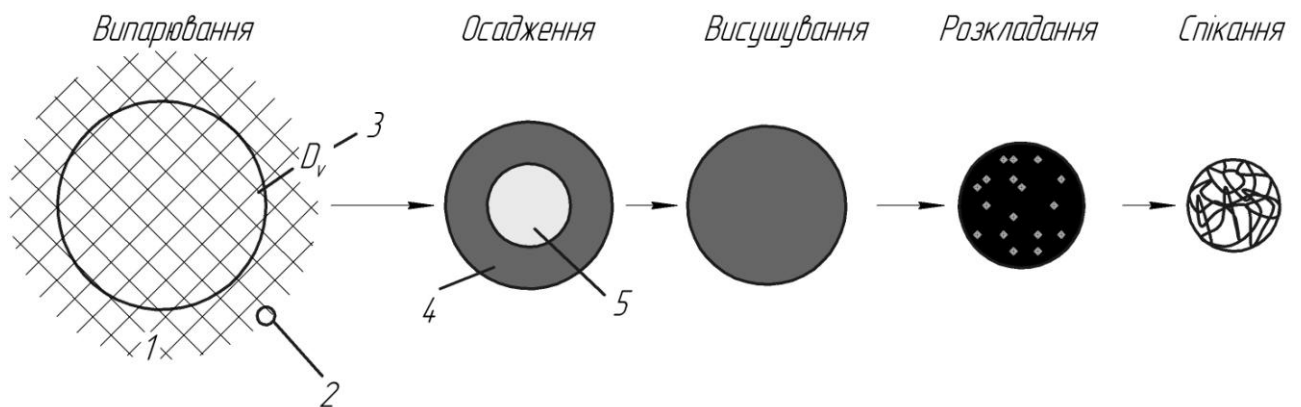


Рис. 4.30 – Стадії процесу розпилювального піролізу: 1 – пара розчинника;

2 – напрямок теплоперенесення; 3 – дифузія парів розчинника; 4 – осад; 5 – розчин

Більш того, контролюючи реакції термічного розкладання, можна синтезувати і неоксидну кераміку, метали, композити.

Методом розпилювального піролізу в залежності від умов його проведення можна отримувати порошковаті частинки з різним типом мікроструктури.

У випадку об'ємного осадження в краплині аерозолі при подальшому синтезі утворюються повністю заповнені тверді частинки (рис.4.31), тоді як в інших умовах осадження частинки можуть бути порожнистими.

*Окремі стадії процесу розпилювального піролізу.*

1. Прекурсори. Як прекурсори в процесі розпилювального піролізу можуть виступати істинні розчини, колоїдні розчини, емульсії, а також золі.

Зазвичай використовуються водні розчини, оскільки ними легше оперувати, вони безпечні, недорогі, з їх допомогою можна перевести в рідку фазу велику кількість різних солей металів.

Органічні розчини також представляють значний інтерес, оскільки металоорганіка в ході розпилювального піролізу здатна піддаватися геліруванню і полімеризації, що вносить деякі особливості в процес отримання покриттів.

Розчини хлоридів мають найбільшу розчинність компонентів, проте слід мати на увазі, що гази, які виділяються в ході процесу термічного розкладання мають велику корозійну здатність, і сам хлор перешкоджає досягненню найвищих характеристик отримуваних покриттів.

Інші водно-розчинні солі, такі як

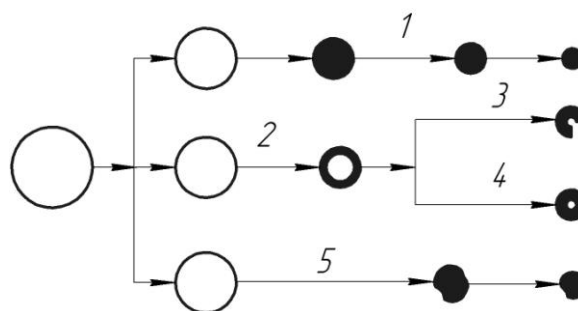


Рис. 4.31 – Вплив умов осадження та характеристик попередника на морфологію частинок: 1 – осадження в об'ємі краплини; 2 – осадження на

нітрати, ацетати, сульфати, також вносять домішки, що впливають на властивості отримуваної кераміки.

Проте низька розчинність ацетатів і сульфатів обмежує використання цих водно-розчинних солей.

Тому нерідко використовуються комбіновані системи, наприклад, такі як твердофазна дисперсія одного компонента в рідкому розчині інших.

На відміну від процесу співосадження в розчинах, коли осадки представляють собою гідроксиди, оксалати, карбонати тощо, у разі розпорошувального піролізу тверда фаза виникає в результаті випару розчинника.

У зв'язки з цим розчинність солей і міра перенасичення впливатимуть на мікроструктуру отримуваних частинок (порожнисті або заповнені частинки).

Багато нітратів металів плавляться при низьких температурах (менше 200 °С), тоді в процесі синтезу в частинках, що утворилися, з'являється рідка фаза, в якій в ході розкладання матеріалу виділяється газ, що є причиною виникнення порожнистих частинок порошку.

2. Розпилення. Пристрої для розпилення рідких розчинів (табл.4.4) розрізняються за швидкістю розпилення, розмірам отримуваних крапель аерозолі і швидкості їх руху.

Останній показник є важливою характеристикою, оскільки саме він визначає необхідну швидкість подальшого нагрівання крапель і час їх знаходження в печі.

Таблиця 4.4 – Характеристики розпилювачів

Тип розпилювача	Розмір крапель, мкм	Швидкість розпилення, см <sup>3</sup> /хв	Швидкість руху крапель, м/с
Пневматичні	10...100	більше 3	5-2
Аерозольні	0,1...2	0,5...5	0,2...0,4
П'єзоелектричні	1...100	менше 2	0,2...0,4
Електростатичні	0,1...10	—	—

П'єзоелектричні розпилювачі економічні, краплі мають діаметр 2...4 мкм,

проте швидкість розпилення у них невелика (менше  $2 \text{ см}^3/\text{хв}$ ).

Пневматичне розпилення здатне забезпечити швидкість руху крапель, що дорівнює  $1 \dots 20 \text{ м/с}$ .

Концепція розпорошувального піролізу допускає отримання однієї частинки з однієї краплі.

Тому для виробництва високоякісної керамічної плівки потрібно проводити розпилення у великій кількості як можна менших за розміром крапель, що залежить від щільності розчину, в'язкості, поверхневого натягнення.

В'язкість металорганічних і органічних розчинів змінюється на порядки. Поверхнєве натягнення органічних розчинів зазвичай менше ( $<0,04 \text{ Н/м}$ ), ніж у водних розчинів ( $0,07 \text{ Н/м}$ ).

Змінюючи відношення в'язкість/поверхнєве натягнення розчинів, можна досягти розмірів крапель аерозолі  $<0,1 \text{ мкм}$ .

3. Випаровування. На цій стадії розпорошувального піролізу протікають наступні процеси: випар розчинника з поверхні краплі, усадка краплі, зміна її температури, дифузія розчиненої речовини до центру краплі.

Кожен з цих процесів може визначатися характеристичним часом, тобто часом, необхідним для досягнення рівноважного стану.

Встановлено, що для дифузії пари розчинника будуть істотно меншими, ніж для усадки краплі.

Тому температура краплі при її охолодженні досягає значення температури навколишнього середовища швидше, ніж відбувається процес усадки краплі.

З цього витікає, що в умовах високої вологості найповільнішим є процес випару розчинника, а при низькій вологості процесами, що визначають швидкість випарювання, будуть усадка краплі і дифузія розчинної речовини до центру краплі.

*Випар чистих рідин.* Порівняння швидкості випару та змін в ході випару температури чистих рідин і розчинів дозволяє виявити вплив розчиненої

речовини на процес утворення частинок при розпорошувальному піролізі.

*Випар крапель розчинів.* На початкових стадіях процес випару крапель розчинів такий же, як і для чистих рідин (розчинників), за виключенням того, що тиск пари залежить від концентрації розчиненої речовини.

*Температура рідких крапель.* В процесі випару краплини втрачають теплоту, що призводить до зміни їх температури.

*Дифузія розчиненої речовини в краплі.* Середня концентрація розчиненої речовини  $c_{cp}$  в краплі збільшується у міру її усадки. Концентрація речовини на поверхні більша, ніж в об'ємі краплі, оскільки швидкість випару розчинника з поверхні більша, ніж швидкість дифузії розчиненої речовини.

*Осадження розчиненої речовини.* Гомогенне осадження розчиненої речовини почнеться тоді, коли на поверхні краплі буде досягнута концентрація критичного пересичення. Якщо встановити залежність зміни концентраційного профілю розчиненої речовини від умов випарювання, то можна визначити час початку його осадження.

При цьому морфологія частинок, що утворюються, може бути передбачена на основі модельних розрахунків концентраційного градієнта розчиненої речовини і простих критеріїв утворення твердофазних частинок.

Встановлено, що об'ємне осадження твердої фази в краплі призводить до появи додаткових часток, а поверхневе осадження викликає утворення порожнистих частинок.

Проте ця тенденція простежується не завжди. Наприклад, при дуже малій концентрації розчиненої речовини за час осадження опавші частинки не торкаються один одного, що веде до утворення пористості в середині краплі, що твердіє, тобто кристалізується порожниста частинка.

Процес появи об'ємної або поверхневої кристалізації не залежить від розміру генерованих крапель аерозолю.

Відомо, що міра пересичення впливає на розмір і число кристалітів, що утворюються в краплі: при великій мірі пересичення спостерігається утворення значного числа нанорозмірних кристалітів, що призводить до осадження частки

сферичної форми; при невеликому пересиченні швидкість зародкоутворення – маленька, тому частка утримає лише декілька кристалітів.

Розмір і число кристалітів будуть визначати величину пір і відповідно до них – розподіл, а відповідно, впливати на подальший процес висушування крапель.

4. Висушування. Висушування крапель, що містять твердий осад, докорінно відрізняється від процесу випарювання.

Таким чином, швидкість випару суттєво зменшується з утворенням твердої сфери на поверхні краплі, оскільки в ній дифузійна рухливість газу значно скорочується.

Присутність твердої фази на поверхні краплі викликає додатковий опір процесу масоперенесення, в той же час процес теплоперенесення трохи зменшується.

Це призводить до збільшення температури краплі, оскільки швидкість випару падає.

Тоді, якщо розчинність речовини зростає з температурою, вона з твердої фази може знову перейти в розчин.

Якщо проникність зовнішньої твердої оболонки незначна і температура довкілля вища за температуру випаровування розчинника, то усередині краплі можуть утворюватися бульбашки, які ведуть до її спучення або навіть розлому.

Якщо пори, що утворилися в поверхні, будуть маленькими, а швидкість висушування – висока, то можуть виникнути капіляри, а рідина, що з'явилася в них, створить суттєве напруження в твердій фазі, яка призводитиме до розлому твердої оболонки.

5. Коагуляція крапель. Усі попередні міркування стосувалися випадків, коли рідкі краплі не коагулювали одна з одною.

Проте процес об'єднання крапель не можна виключати, тим більше що закономірності коагуляції рідких об'єктів відомі.

Коагуляція під час синтезу не така істотна, проте, якщо частинка буде

нагріта вище за температуру плавлення, то це вже позначатиметься на характері процесу розпилувального піролізу.

6. Синтез і спікання. Одна з переваг розпилувального піролізу полягає в тому, що стадії синтезу і спікання можна поєднати.

Перекривання цих процесів в одній і тій же краплі може істотно вплинути на ущільнення частинок.

Маленький розмір пор і кристалітів дозволяє здійснити процес спікання синтезованих частинок в тому ж реакторі.

Важливо відмітити, що у разі розпилувального піролізу ущільнення при спіканні відбувається лише в межах однієї ізольованої частинки, оскільки за такий короткий час перешийки між ними за рахунок поверхневої дифузії не утворюються.

Температури плавлення багатьох оксидів металів лежать вище робочих температур розпилувального піролізу, тому часто зустрічаються процеси, в яких для ущільнення отриманих часток використовується рідка фаза.

В той же час іноді штучно вводять в рідкий розчин легкоплавкий компонент, наприклад, NaCl, який при подальшій термообробці утворює вкраплення розплаву в твердій частинці.

*Застосування методу розпилувального піролізу.* Розпорозувальний піроліз надзвичайно широко застосовують для отримання плівок.

Його переваги полягають в економічності, простоті, можливості наносити плівки завтовшки від 200 нм до більш ніж 100 мкм не тільки на плоску поверхню.

В процесі піролізу краплі аерозолі переносяться до нагрітої підкладки; при правильно обраній температурі вони розкладаються, а потім синтезуються або плавляться на гарячій підкладці.

У залежності від типу реакцій, що відбуваються на підкладці, виділяються п'ять різних процесів.

Важливими параметрами є: температура підкладки, швидкість газу, швидкість потоку розчину, його концентрація, розмір крапель, відстань до



підкладинки.

Ідеальні умови відповідають ситуації, коли крапля з'являється у підкладинці відразу після випару з неї розчинника.

Температура підкладинки визначає процеси висушування крапель, розкладання, плавлення, кристалізації і росту зерен в плівках.

Врахування характеристик розпилення важливі в процесі отримання плівок, бо їх утворення залежить від осадження крапель на підкладинку, реакції і випари, які пов'язані з розмірами крапель.

У залежності від швидкості руху крапель і напряму їх потоку біля підкладинки вони будуть або омивати підкладинку, або ударятися в неї.

#### **4.2.6 Золь-гель методи**

Золь-гель технологія (The sol-gel process) – технологія отримання матеріалів з певними хімічними та фізико-механічними властивостями, що включає отримання золю і переведення його в гель [104].

Золь-гель технології використовують при виробництві неорганічних сорбентів, каталізаторів і носіїв каталізаторів, синтетичних цеолітів, в'язучих неорганічних речовин, кераміки зі спеціальними теплофізичними, оптичними, магнітними і електричними властивостями, скла, склокераміки, волокон, тощо.

Перехід золів в гелі лежить в основі багатьох сучасних технологій, пов'язаних з виробництвом волокнистих матеріалів, світловодів, стекол, покриттів, керамічних мембран, плівок, інфляційних матеріалів, каталізаторів і адсорбентів, цеолітів, термо і звукоізоляційних і пористих матеріалів, кераміки, композиційних і лакофарбових матеріалів, бурових розчинів і реагентів тощо.

Золь-гель процеси лежать в основі гідротермальної обробки кремнеземутримуючої сировини і перспективні для розвитку технологій скляної промисловості.

Гелі кремнезему можна отримувати з водних розчинів кремнієвих кислот або на основі золів з попередньо вирощеними частинками, що мають досить

щільну структуру твердої фази (низька концентрація гідрофільних силанольних груп).

Золь-гель технологія дозволяє отримувати як монолітні матеріали (наприклад, скло), так і високодисперсні порошки, що мають пористу структуру. Як вихідні матеріали можуть бути використані різні сполуки кремнію.

Процес отримання матеріалів і композицій на основі золів складається з декількох етапів, основними з яких є наступні.

- *Стадія 1.* Розчини мономеру можуть бути отримані гідролізом галогенідів, складних ефірів кремнієвих кислот або неорганічних солей – силікатів лужних металів. Найбільш часто використовують рідкі алкіл-похідні кремнієвих кислот, такі як  $\text{Si}(\text{OR})_4$ , де  $R$  – групи –  $\text{CH}_3$ , –  $\text{C}_2\text{H}_5$  або –  $\text{C}_3\text{H}_7$ . В результаті гідролізу та поліконденсації відбувається утворення золю.
- *Стадія 2.* Золь заливають у форму. Матеріал форми вибирають таким чином, щоб збільшити (або зменшити) адгезію на стінках форми.
- *Стадія 3.* Перетворення вільнодисперсних систем (золю) у зв'язно-дисперсні. Утворенню гелю передують підвищення в'язкості системи. Продукти гідролізу (вода, спирт, солі) залишаються в тривимірній просторовій структурі гелю. На ранніх стадіях процесу, коли система зберігає в'язкотекучі властивості, з гелів можна формувати основу волокнистих матеріалів.
- *Стадія 4.* На цій стадії відбувається сімерезіс – виділення води в ході триваючої хімічної реакції поліконденсації, ущільнення структури гелю. Міцність гелю зростає. Дозрівання гелю проводять до формування досить міцної структури.
- *Стадія 5.* Видалення рідини з просторової структури гелю. При видаленні вільної води з гелю формуються змочувальні капілярні меніски, що призводить до виникнення додаткового (лапласівського) тиску. Лапласівський тиск залежить від кривизни поверхні рідини в порах:  $\Delta p = 2\zeta/r_m$ , де  $\Delta p$  – різниця тисків всередині рідини, що має вигнуту і плоску

поверхні;  $r_m$  – радіус кривизни меніска рідини;  $\zeta$  – поверхневий натяг дисперсійного середовища.

На стадії сушіння капілярні сили призводять до розтріскування просторової структури гелю.

Капілярний тиск залежить від розмірів пор і змочування стінок пор дисперсійним середовищем.

Для зниження капілярного тиску сушку гелю бажано проводити під вакуумом, а також шляхом обробки гелю хімічними реагентами (поверхнево-активні речовини, органічними кислотами і спиртами, та інше)

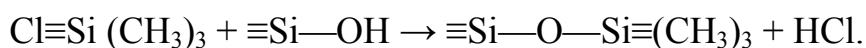
Ці речовини впливають на всі стадії процесу переходу золю в гель, зменшують міжфазний натяг в порах і знижують дію капілярних сил при сушінні.

Розміри пір можна регулювати хімічною обробкою гелю. Умови проведення сушіння в значній мірі впливають на властивості ксерогелі (аерогелі).

Для отримання моноліту рекомендують сушіння проводити в гіперкритичних умовах.

- *Стадія б.* На цій стадії відбувається дегідратація кремнезему шляхом видалення поверхневих гідрофільних силанольних груп. Одним із способів дегідратації є обробка гелю хлорсиланом з метою хімічного заміщення гідрофільних силанольних груп кремнезему.

Реакція протікає за схемою:



При 400...800 °С HCl десорбується.

Розкладання кремнійорганічних сполук відбувається при температурі більше 400 °С, а при проведенні процесу нижче 400°С дегідратація повністю оборотна.

*Наноспіралі оксиду кремнію.* Для потенційного застосування в нанотехнологіях різних матеріалів одним з найважливіших критеріїв є відтворюваність тих чи інших результатів.

Група французьких учених розробила технологію отримання різних наноструктур, починаючи від нанотрубок і закінчуючи наноспіралями, на основі діоксиду кремнію з допомогою золь-гель технології.

Золь-гель процес є досить простим прикладом самоорганізації органічних систем. А отримані за допомогою цієї технології органічні наноструктури можна використовувати як темплатів для створення матеріалів із екзотичною морфологією.

Зокрема, даний підхід широко застосовують для створення матеріалів на основі діоксиду кремнію з різною морфологією і контрольованою пористістю.

*Синтез моноліту аерогелю ZnO золь-гель методом.* Золь-гель метод із застосуванням епоксидних матеріалів – досить новий метод синтезу оксидів металів головних і побічних підгруп.

Моноліт аерогелю оксиду цинку отриманий золь-гель методом зі спиртового розчину нітрату цинку і пропілен-оксиду в якості ініціатора гелеутворення.

Алкогелі піддавалися сушінню як в надкритичному CO<sub>2</sub> (з утворенням аерогелей), так і при кімнатній температурі (з утворенням ксерогелі).

Отримані матеріали досліджувалися наступними методами аналізу: рентгенофазового аналізу (РФА), скануючою електронною мікроскопією (СЕМ), методами капілярної адсорбції/десорбції азоту (БЕТ), фотолюмінесценції (ФО).

Відпал отриманих аерогелей при температурі 250 °С дозволяє отримати матеріал з високими фотолюмінесцентними властивостями при збереженні високої пористості.

Великий інтерес викликає отримання функціональних матеріалів на основі наноструктурованих систем із заданими фізико-хімічними властивостями.

Це, безумовно, відноситься до систем на основі оксиду цинку.

Синтез тонких плівок оксиду цинку може застосовуватися в якості сенсорів, трансдюсерів, а також каталізаторів.

Розвиток нанотехнологій і відкриття різних квантових ефектів в наночастинках показав, що робота більшості нових пристроїв буде основана на унікальних властивостях наноматеріалів.

Наноматеріали на основі оксиду цинку привертають великий інтерес у зв'язку з тим, що вони виявляють як п'єзоелектричні властивості, так і властивості широкозонного напівпровідника ( $E_g = 3,37$  eV), а також мають велику енергію зв'язування екситонів (60 eV).

Аерогелі – матеріали з великою площею поверхні, малою щільністю, що складаються з блоків часток, з'єднаних разом і утворюють високо пористу структуру.

Завдяки своїм властивостям аерогелі мають великий потенціал застосування: матеріали для адсорбції, фільтрації та гетерогенного каталізу, як термоізолятором, електродів для батарей і конденсаторів.

Найчастіше, для синтезу матеріалів на основі оксиду цинку з великою площею поверхні використовується золь-гель метод.

Зазвичай, оксид цинку «вбудовують» в аморфну або частково-кристалічну матрицю  $\text{SiO}_2$ , для утворення якої використовуються алкоксиди кремнію.

Для синтезу аерогелей застосовують новий золь-гель метод синтезу оксидів перехідних металів і металів головних груп.

Метод полягає у використанні простих неорганічних солей і епоксидів в процесі полімеризації органічних матеріалів.

Одним з переваг епоксидного методу є використання простих солей (тобто нітратів і галогенідів) замість алкоксидних прекурсорів.

Даний метод є дешевим, відтворюваним і простим для отримання моноліту.

*Синтез гелю ZnO.* До 1,25 мл розчинника додають при перемішуванні 0,238 г  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  до утворення безбарвного розчину.

Після перемішування до розчину додають 0,465 г пропіленоксиду.

Суміш ретельно перемішують протягом двох хвилин, потім поміщають в пластикову ємність для подальшого гелеутворення протягом 3-5 днів. Згодом, гель промивають ацетоном.

Промиті в ацетоні гелі поміщують в автоклав, де ацетон замінюють на рідкий CO<sub>2</sub> протягом 2-4 днів, після чого температуру автоклава підвищують до 45 °C і тиск 1150 кг/см<sup>2</sup> і піддають надкритичному сушінню протягом 3 годин, в результаті отримують моноліти аерогелей.

Ксерогелі оксиду цинку отримують повільним випаровуванням ацетону з гелів протягом 30 днів.

У результаті додавання пропілен-окислу до розчину нітрату цинку утворюється білий гель оксиду цинку.

Утворення гелю спостерігається при використанні всіх розчинників, крім води.

Єдиним розходженням при виборі розчинника є час утворення гелю (наприклад, для метанолу – 8-10 годин, а для ізопропанолу 2-3 години).

Це пояснюється різною стабільністю і розчинність золю оксиду цинку в тому чи іншому розчиннику.

Варто зазначити, що стабільність аерогелей залежить від розчинника.

Наприклад, етанол, ізопропанол і ацетон не є перспективними розчинниками для синтезу аерогелей у зв'язку з тим, що отримані зразки досить крихкі і розламуються при видаленні аерогелю з реактора.

В розділі розглянуті хімічні методи та засоби отримання покриттів у приладобудуванні.

Проведено аналіз хімічних, як вакуумних, так і безвакуумних методів. Розглянуто хімічне осадження з газової фази, та хімічне окислення поверхні.

Приділено достатню увагу перспективному методу Ленгмюра-Блоджетт для отримання органічних тонких покриттів, а також специфічним, проте доволі перспективним методам розпилювального піролізу та золь-гель методу.

## **ЗАКЛЮЧЕННЯ**

Точне приладобудування перебуває на тому етапі, коли накопичено значний теоретичний та експериментальний матеріал з фізико-хімічних властивостей, функціональних особливостей та експлуатаційного впровадження тонких плівок, нанесених на поверхні різноманітних елементів приладів.

Проте, як показує аналіз проведений авторами, немає систематизованої інформації, яка дозволила б однозначно визначити основні властивості та характеристики (особливо для мікро- та нанометричних покриттів), фактори, що впливають на ці характеристики та особливості утворення і формування різних за природою покриттів на металевих та неметалевих поверхнях.

Для характеристики плівок широко застосовують комплекс сучасних фізичних методів *in situ*, які в повній мірі дозволяють виявляти і структуру поверхневого шару матеріалу, і валентний стан компонентів.

Разом з тим, монографія не є довідником з усіх існуючих характеристик усіх видів покриттів, які знайшли застосування у точному приладобудуванні.

У цьому плані доцільно більш глибоке вивчення впливу структурних параметрів плівок на їх властивості.

Розглядаючи електрохімію тонких плівок як великий окремий розділ фізики та хімії тонких плівок взагалі, слід особливо підкреслити унікальні можливості електрохімічних методів отримання тонких плівок і вивчення їх властивостей.

Нові перспективи, які тільки-но відкриваються перед інженерами та науковцями в області покриттів – це такі технології, як-то: отримання молекулярних моно- та мультишарів на основі органічних речовин (метод Ленгмюра-Блоджетт), метод розпилювального піролізу тощо, також були частково висвітлені в даній монографії.

Тому доцільно спрямувати зусилля на отримання тонких плівок з високоякісною поверхнею.

В монографії наведена певна інформація про досягнуті успіхи в отриманні та вивченні тонких плівок міді, срібла і золота.

Надалі можна очікувати появу обґрунтованих підходів до отримання високоякісних покриттів із застосуванням гібридних технологій, які знаходитимуть все більше застосування при розробці електрохімічних пристроїв, що конструюються за принципами пристроїв мікроелектроніки.

Серед відносно нових матеріалів можна виділити алмазні плівки, які мають високу хімічну і електрохімічну стійкість і, окрім високої міцності та зносостійкості, мають високу електропровідність.

Інший перспективний напрямок розвитку технологій нанесення покриттів – нанотехнології, які ще нещодавно викликали вибуховий інтерес фахівців в різних областях, і є очікуваною перспективою при виготовленні пристроїв фотоніки, механотроніки та вимірювальних пристроїв мікрометричних та нанометричних розмірів.

Використання таких покриттів, які в нанометричних масштабах проявляють нехарактерні для матеріалу взятого в макромасштабах властивості (наприклад, вуглецеві покриття починають проявляти незвичайні особливості електронної структури), що дозволить застосовувати принципово новий підхід при виготовленні пристроїв точного приладобудування, мікро- та наноелектроніки майбутнього.

Колектив авторів хоче висловити подяку колегам, що допомогли цінними порадами при написанні даної монографії, а саме: д-ру техн. наук, професору, заслуженому діячу науки і техніки, завідувачу кафедри фізики Черкаського державного технологічного університету Ващенко В.А., д-ру техн. наук, с.н.с. заступнику генерального директора з наукової роботи – головному конструктору ДП ВК «Фотоприлад» Гордієнку В.І., канд. техн. наук, ст. викладачу кафедри фізики Черкаського державного технологічного університету Білокін С.О.



## **СПИСОК ЛІТЕРАТУРНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Хокинг Н. Металлические и керамические покрытия. Получение, свойства, применение. – М. – 2000. – 196 с.
2. Бутиков Е.И. Оптика: Уч. пос. для студ. физических специальн. вузов. – С-Пб.: Невский Диалект, 2003. – 480 с.
3. Thin films // Wikipedia, the free Encyclopedia. — [http://en.wikipedia.org/wiki/Thin\\_films](http://en.wikipedia.org/wiki/Thin_films) (дата обращения: 01.08.2010).
4. Технология тонких пленок. Справочник / Под ред. Л.Майссела, Р.Глэнга. – Т.1. – М.: Сов. радио, 1977. – 662 с.
5. Пасынков В.В. Материалы электронной техники, 2-е изд. / В.В.Пасынков, В.С.Сорокин. – М.: ВШ, 1986.
6. Иевлев В.М. Компактные пленочные наноструктуры: структурный аспект проблемы // Тонкие пленки в оптике и электронике: 15-ая междунар. симпозиум, 2003 г.: матер. докладов. – Харьков. – 2003. – С. 82.
7. Брандон Дж. Микроструктура материалов. Методы исследования и контроля / Дж.Брандон, У.Каплан. – М. : Техносфера. – 2004. – 384 с.
8. Крамарухин Ю.Е. Приборы для измерения температуры. – М.: Машиностроение, 1990. – 208 с.
9. Стребежев В.М. Вплив умов отримання на стабільність багаточарових інтерференційних покриттів на базі CdSb / В.М.Стребежев, І.М.Паренко, С.М.Куликовська, С.Г.Дремлюженко // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2000. – Випуск 79. Фізика.Електроніка. – С. 22-24.
10. Dremluzhenko S.G Interference IR-filters on the CdSb mono-crystal substrates / S.G.Dremluzhenko, L.I.Konopaltseva, S.M.Kulikovskaya, etc. // SPIE. – 1999. – 3890. – P.104-110.
11. Bondarenko M.A. Study of forming terms thin diamond similar nanostructures thermal vacuum-depositing / M.A.Bondarenko, G.V.Kanashevich, H.V.Vertsanova, etc. // Вісник Черкаського державного технологічного університету : матер. доповідей. – Черкаси. – 2009. – P.114-116.

12. Палатник Л.С. Механизм образования и структура конденсированных пленок / М.Я.Фукс, В.М.Косевич. – М.: Наука, 1972. – 318 с.
13. Pashley D.W. Thin Films, p.59 / American Society for Metals. – Metals Park: Ohio. – 1963.
14. Bassett G.A. Structure and Properties of Thin Films / G.A.Bassett, J.W.Menter, D.W.Pashley; в кн. L.John Wiley & Sons, Inc. – 1959.
15. Беляева А.И. Криогенные многослойные покрытия / А.И.Беляева, В.А.Сиренко. – Киев: Наукова думка, 1991.
16. Раренко И.М. Влияние обработки поверхности на фоточувствительность CdSb и p-n структур на его основе / И.М.Раренко, С.М.Куликовская, В.Н.Стребежев, и др. // Тез.доп. IV Міжнародної конференції з фізики і технології тонких плівок. – Івано-Франківськ, 1993. – Ч.2. – С.138.
17. Беляева А.И. Криоустойчивые базовые многослойные покрытия для инфракрасного диапазона / А.И.Беляева, С.Н.Марушко, В.И.Храмцова, Р.Г. Яровая // Криогенное материаловедение. – Киев: Наукова думка, 1991. – С.42-48.
18. Комник Ю.Ф. Физика металлических пленок. – М.: Атомиздат, 1979. – 263 с.
19. Иевлев В.М. Рост и субструктура конденсированных пленок / В.М.Иевлев, А.В.Бугаков, В.И.Трофимов. – Воронеж: ВГТУ, 2000. – 386 с.
20. Ткачук П.М. Синтез наночастинок оксиду цинку методом лазерной абляции в жидкости та їх оптичні властивості // Науковий вісник Чернівецького університету. – 2012. – Том 2, випуск 1. – С.30-33.
21. Готра З.Ю. Технологія електронної техніки: Навч. Посібник: у 2 т. / З.Ю. Готра. – Львів: Видавництво Національного університету «Львівська політехніка», 2010. – Т.1. – 888 с.
22. Ефимов И.Е. Основы микроэлектроники: Учебник. 3-е изд., стер. / И.Е. Ефимов, И.Я. Козырь. – СПб.: Издательство «Лань», 2008. – 384 с.
23. Закалик Л.І. Основы мікроелектроніки. Навчальний посібник. / Л.І. Закалик, Р.А.Ткачук. – Тернопіль: ТДТУ ім. І. Пулюя, 1998. – 352 с.

24. Semaltianos N. CdTe nanoparticles synthesized by laser ablation / N.Semaltianos, S.Logotheidis, W.Perric, etc. // Appl. Phys. Lett. – 2009. – 95(3). – P. 033302(1-3).
25. Katsuki D. Red luminescence of  $\text{Eu}_3^+$  doped ZnO nanoparticles fabricated by laser ablation in aqueous solution / D.Katsuki, T.Sato, R.Suzuki, etc. // Appl. Phys. A: Mater. Sci. Proc. – 2012. – 108(2). – P. 321-327.
26. Сегнетоэлектрики и антисегнетоэлектрики / Т.А.Смоленский, В.А.Боков, Н.Н.Крайник, и др. – М.: изд-во «Наука». – 1979.
27. Барфут Дж. Введение в физику сегнетоэлектрических явлений / Пер. с англ. Н.Р.Иванова; под ред. Л.А. Шувалова. – М.: изд. Мир. – 1970.
28. Сегнетоэлектрики и ферромагнетики: Сборник статей / П.П.Пугачевич и др. – Калинин, 1973.
29. Балабанов В.И. Нанотехнологии. Наука будущего / В.И.Балабанов. – М.: Эксмо, 2008. – 256 с.
30. Рыбалкина М. Нанотехнологии для всех / М.Рыбалкина. – М.: Nanotechnology News Network, 2006. – 444 с.
31. Альтман Ю. Военные нанотехнологии / Ю.Альтман. – М.: Техносфера, 2006. – 416 с.
32. Пул Ч. Нанотехнологии / Ч.Пул, Ф.Оуэне. – М.:Техносфера, 2006. – 260 с.
33. Кобаяси Н. Введение в нанотехнологию / Н.Кобаяси; пер. с япон. – М.: БИНОМ. Лаборатория знаний, 2005. – 134 с.
34. Нейгебауэр К.А. Конденсация, образование зародышей и рост тонких пленок // Технология тонких пленок / Под ред. Л. Майссела, Р. Глэнга. – М.: Сов. радио, 1977. – Т.2. – С. 176-245.
35. Северденко В.П. Структура тонких металлических пленок / В.П.Северденко, Э.И.Тоцицкий. – Минск: Наука и техника, 1968. – 210 с.
36. Палатник Л.С. Механизм образования и субструктура конденсированных пленок / Л.С.Палатник, М.Я.Фукс, В.М.Косевич. – М.: Наука, 1972. – 320 с.
37. Комник Ю. Ф. Физика металлических пленок. - М.: Атомиздат, 1979. - С. 62-77.

38. Проценко І. Ю. Тонкі металеві плівки (технологія та властивості): навч. посібник / І. Ю. Проценко, В. А. Саєнко. - Суми: Вид-во СумДУ, 2002. - 187 с.
39. Размерные эффекты при смачивании в конденсированных пленках : учебное пособие / Н. Т. Гладких, С. В. Дукаров, А. П. Крышталь, Р. В. Сухов, В. И. Фареник. – Х. : ХНУ им. В. Н. Каразина, 2013. – 92 с.
40. Субструктура и прочность конденсированных плёнок палладия / В.М. Иевлев, Е.К. Белоногов, А.А. Максименко, Б.Л. Агапов, В.В. Шкатов // Деформация и разрушение материалов. М.: Изд-во МГИУ, 2006. Т.1. С. 468-471.
41. Шагінян Л.Р. Механізм формування тонких плівок, отримуваних різними методами іонно-плазмового осаджування / Автореферат дис... на здобуття д-ра фіз.-мат. наук. – Київ: ІПМ НАН України, 2001. – 36 с.
42. Деркач А.А. Вакуумно-плазменная металлизация диэлектриков / А.А.Деркач, В.А.Саєнко // Приборы и техника эксперимента. – 1991. – №2. – С.211-213.
43. Нікітін М.М. Технологія і обладнання вакуумного напилення. – М.: Металургія, 1992.
44. Fabrication of n- and p-channel in-plane-gate transistors from Si/SiGe/Ge heterostructures by focused laser beam writing / M.Holzmann, P.Baumgartner, C.Engel // Appl.Phys. Lett. – 1996. – V.6, №21 – P. 3025-3027.
45. Житомирській В.І. Вакуумно-дугове осадження металкерамічних покриттів на полімерну підложку / В.І.Житомирській, І.Грімбегр, М.К.Жозеф та ін. // Поверхня і технологія нанесення покриттів. – 1998. – №108-109. – С. 160-165.
46. Грімбегр І. Багатокомпонентні покриття (Ti, Zr)N і (Ti, Nb)N, нанесені вакуумно-дуговим методом / І.Грімбегр, В.І.Житомирській та ін. // Поверхня і технологія нанесення покриттів. – 1998. – № 108-109. – С. 154-159.

47. Саенко В.А. Термоионный синтез материалов / В.А.Саенко, Г.Н.Веремейченко, З.А.Попович // Проблемы специальной электрометаллургии. – 1999. – №3. – С. 143-145.
48. Палатник Л.С. Эпитаксиальные пленки. / Л.С.Палатник, И.И.Папилов. – М.: Наука, 1971. – 480 с.
49. Огляди з електронної техніки: Молекулярно-променева епітаксії (особливості технології та властивості плівок) / А.Г.Денисов, Ю.Г.Садофьев, А.П.Сенічкін. – М.: Сер.7, "Технологія, організація виробництва та обладнання". – 1980. – Вип. 14 (762). – 76 с.
50. Курносое А.І. Технологія виробництва напівпровідникових приладів та інтегральних мікросхем. – 5-те вид., перераб. и доп. – М.: Наука. – 1986.
51. Технологія СБИС: в 2-х книгах / перекл. з англ.; під ред.З.Зи. – М.: Світ. – 1986. – 404 с.
52. Епітаксійні шари GaAs отримані газозфазною хлоридною епітаксією з використанням галієвого джерела легуваного ітербієм / С.І.Круковський, Д.М.Заячук, І.О.Мрихін та ін. //Фізика і хімія твердого тіла. – 2009. – Т.10, №3. – С. 594-597.
53. Богданович Б.Ю. Технологии и методы исследования структур КНИ / Б.Ю.Богданович. – М.: МИЭТ, 2003. – 288 с.
54. Андреев В.М. Кремниевые структуры для приборов микроэлектроники / В.М.Андреев, Д.В.Зинов'ев. – М.: МИЭТ, 2006. – 346 с.
55. Беленький М.А. Электроосаждение металлических покрытий. – М.: Металлургия, 1985. – 289 с.
56. Металлизация распылением / Н.В.Катц, Е.В.Антошин, Д.Г.Вадивасов. – М.: Машиностроение, 1966. – 200 с.
57. Вансовская К.М. Металлические покрытия, нанесенные химическим способом. – Л.: Машиностроение, 1985. – 103 с.
58. Сайфуллин Р.С. Комбинированные электрохимические покрытия и материалы. – М.: Химия, 1972. – 167 с.

59. Ямпольский А.М. Электролитическое осаждение благородных и редких металлов. – Л.: Машиностроение, 1977. – 96 с.
60. Yu Xingwen Study of double layer rare earth metal conversion coating on aluminum alloy LY12 / Yu Xingwen, Cao Chunan etc. // Corrosion Science. – 2001, №43. – pp. 1283-1294.
61. Буркат Г.К. Серебрение, золочение, палладиование и родирование. – Л.: Машиностроение, 1984. – 84 с.
62. Грилихес С.Я. Обезжиривание, травление и полирование металлов. – Л.: Машиностроение, 1983. – 101 с.
63. Зюзькевич С.А. Очистка деталей от жировых загрязнений перед нанесением гальванических покрытий // Мир гальваники. – №1. – 2007. – С. 34.
64. Политов И.В. Вибрационная обработка деталей машин и приборов / И.В.Политов, Н.А.Кузнецов. – Л.: Машиностроение. – 1965. – 495 с.
65. Бабичев А.П., Вибрационная обработка деталей в абразивной среде. – М.: Металлургия, 1968. – 564 с.
66. Герасименко А.А. Определение параметров электрохимических процессов осаждения покрытий / А.А.Герасименко, В.И.Микитюк. – 1980. – 111 с.
67. Патент № 75032 Україна МПК (2012.11) С 25 D 5/16, С 23 С 18/14 Антонюк В.С., Вовк Я.В., Пономаренко А.І. Спосіб формування покриття // Заявка у 2012 02687 від 06.03.2012, Опубл. 26. 11. 2012 р.. – Бюл. № 22. С. 4.
68. Антонюк В.С., Вовк Я.В., Пономаренко А.І., Влияние условий нанесения золотого покрытия на структуру рабочей поверхности токосъемника // Зб тез «ТЕХНОЛОГІЯ-2012» Матеріали міжнародної науково-технічної конференції, Частина II, 6 - 7 квітня 2012 року, м. Сєверодонецьк – 2012.- С 136-138.
69. Антонюк В.С., Вовк Я.В., Мироненко П.С. Бондаренко М.А Влияние условий нанесения покрытия на структуру рабочей поверхности слаботочных контактов // Сб. Инженерия поверхности и реновации изделий. Материалы 12-й Международной научно-технической конференции. 04 – 08 июня 2012 г., г.Ялта – Киев: АТМ України. - 2012. – С. 23 – 27.

70. Багоцкий В.С. Основы электрохимии. – М.: Химия, 1988. – 400 с.
71. Ильин В.А. Металлизация диэлектриков. – Л.: Машиностроение, 1977. – 80 с.
72. Кудрявцев Н.Т. Электрические покрытия металлами. – М.: Химия, 1979. – 351 с.
73. Никандрова Л.И. Химические способы получения металлических покрытий. – Л.: Машиностроение, 1971. – 104 с.
74. Дамаскин Б.Б. Электрохимия // Б.Б.Дамаскин, О.А.Петрий. – М.: Высшая школа, 1987. – 295 с.
75. Вишенков С.А. Химические и электрохимические способы осаждения металлопокрытий. – М.: Машиностроение, 1975. – 312 с.
76. Білий А.В. Структура та методи формування зносостійких поверхневих шарів // А.В.Білий, Г.Д.Карпенко. – М.: Машинобудування, 1991.
77. Авдеев Н.В. Металлирование. – М.: Машиностроение, 1978. – 184 с.
78. Гуляев А.П. Металловедение: Учебник для вузов. 6-е изд. – М.: Металлургия, 1986. – 544 с.
79. Ямпольский А.М. Меднение и никелирование. – Л.: Машиностроение, 1971. – 136 с.
80. Шалкаускас М. Химическая металлизация пластмасс. – Л.: Химия, 1972. – 168 с.
81. Яцимирский К.Б. Химия редкоземельных элементов. – К.: Наукова Думка, 1966.
82. Вансовская К.М. Промышленная гальванопластика / К.М.Вансовская, Г.А.Волянюк. – Л.: Машиностроение, 1986. – 104 с.
83. Ковальчук М.В. Молекулярный конструктор Ленгмюра-Блоджетт / М.В.Ковальчук, В.В.Клечковская, Л.А.Фейгин // Природа, 2003.
84. Чечель О.В. Использование пленок Ленгмюра-Блоджетт в качестве регистрирующих слоев оптических носителей информации // Успехи химии, 1990.

85. Zylberajch C. 2D monomolecular inorganic semiconductors inserted in a Langmuir-Blodgett matrix / C.Zylberajch, A.Ruauudel-Teixier, A.Barraud // Synth. Met. – 1990.
86. Brugger A. Ultrathin Fe-oxidized layers made from Langmuir-Blodgett films // Thin Solid Films. – 1999, V. 338. – №1-2. – P.231-240.
87. Лучинин В.В. Микроэлектронная структура на основе кремний-диэлектрик для изготовления полупроводниковых приборов и способ ее получения / В.В.Лучинин, Д.А.Козодаев, С.И.Голоудина и др. // Итоги науки и техники. – 2000.
88. Рамбиди Н.Г. Молекулярная элементная база перспективных информационно-логических устройств / Н.Г.Рамбиди, В.М.Замалин, Ю.М.Сандлер // Итоги науки и техники. – 1997.
89. Marek M. Ultra-thin polyimide film as a gas separation layer for composite membranes // Polymer, 1996.
90. Tieke B. Ultrathin self-assembled polyelectrolyte multilayer membranes // The European Physical Journal E, 2001.
91. Buzdugan E. Crosslinked ultra-thin polyimide film as a gas-separation layer for composite membranes, 1997.
92. Polotskaya G.A. Polyimide Langmuir-Blodgett layers in gas separating composite membranes, 2002. – P. 60.
93. Zylberajch C. 2D monomolecular inorganic semiconductors inserted in a Langmuir-Blodgett matrix // Synth. Met, 1990.
94. Antipina M.N. Structural control of Langmuir-Blodgett films containing metal cations by ligands exchange / M.N.Antipina, I.V.Bykov, R.V.Gainutdinov // Materials Science and Engineering. – 2002. – No. 22. – P. 171-176.
95. Khomutov G.B. Structural studies of Langmuir-Blodgett films containing rare-earth metal cations / G.B.Khomutov, M.N.Antipina, I.V.Bykov // Colloids and Surfaces A. – 2002. – Vol. 198-200. – p. 261-274.
96. Bukreeva T.V. Langmuir-Blodgett Films of Fatty Acid Salts of Bi- and Trivalent Metals: Y, Ba, and Cu Stearates // Colloid Journal. – Vol. 65. – 2003.



97. Yazdanian M. Ionic interaction of fatty acid monolayers at the air/water interface // *Langmuir*. – 1990. – Vol. 6. – pp. 1093-1098.
98. Yang J. Size dependent FTIR spectroscopy of nanoparticulate Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stearate alternating Langmuir-Blodgett films / J.Yang, X.G.Peng, T.J.Li // *Nuovo Cimento Della Societa Italiana Di Fisica*. – 2001. – Vol. 18, N.2-3. – P. 305.
99. Арсланов В.В. Монослои и пленки Ленгмюра-Блоджетт стеарата иттрия / В.В.Арсланов, Т.В.Зотова, И.А.Гагина // *Коллоидный журнал*. – 1997. – Т. 59, №5. – С. 603-607.
100. Hugh O.Pierson *Handbook of Chemical Vapor Deposition*. – 1999. – ISBN 978-0-8155-1432-9.
101. Готра З.Ю. Технологія мікроелектронних пристроїв. Довідник. – М.: Радіо і зв'язок. – 2001. – 528 с.
102. Маслов А.А. Технологія і конструкції напівпровідникових приладів. – М.: Енергія. – 1970. – 296 с.
103. Паньков В.В. Применение метода распылительного пиролиза для получения функциональных материалов // *Вестник БГУ*. – Сер. 2. – 2007. – № 2. – С.3-13.
104. Шабанова Н.А. Основи золь-гель технології нанодисперсного кремнезему.

Наукове видання

**Антонюк** Віктор Степанович

**Тимчик** Григорій Семенович

**Бондаренко** Юлія Юріївна

**Коваленко** Юрій Іванович

**Бондаренко** Максим Олексійович

**Гайдаш** Роман Петрович

# **Покриття**

## **у приладобудуванні**

Монографія

*В авторській редакції*

*Надруковано з оригінал-макета замовника*

Темплан 2016 р., поз. 3-1-017

Підп. до друку 13.10.2016 Формат 60x84  $\frac{1}{16}$  Папір офс. Гарнітура Times.

Спосіб друку - ризографія Ум друк, арк. 20,92 Обл. -вид арк.. 34,79 Зам № 16-167. Наклад 300 пр

Національний технічний університет України

«Київський політехнічний інститут»,

Видавництво «Політехніка»

Свідоцтво ДК № 1665 від 28 01 2004 р

03056. Київ, вул. Політехнічна. 14. корп. 15

тел. (44) 204-81-78



АНТОНІЮК Віктор Степанович - доктор технічних наук, професор, лауреат Державної премії України в галузі науки і техніки, професор кафедри виробництва приладів Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Науковими інтересами є розвиток теорії та методів інженерії поверхні наукове обґрунтування формування топографії функціональних поверхонь і конструювання зносостійких покриттів, технологічне забезпечення якості й експлуатаційних характеристик деталей машин та приладів. Автор понад 450 наукових публікацій, шести монографій, підручника і п'яти навчальних посібників, має 54 винаходи, підготував чотирьох кандидатів наук.



ТИМЧИК Григорій Семенович - доктор технічних наук, професор, декан приладобудівного факультету Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського». Науковий керівник робіт зі створення спеціалізованих лазерних інформаційно-вимірювальних систем для контролю технічного стану і параметрів динамічних об'єктів. Створив новий клас спектрально-кореляційних систем на основі пасивних резонаторів Фабрі-Перро для оперативного контролю параметрів якості деталей і стану технологічного обладнання у прецизійному приладобудуванні. Наукові й практичні результати робіт надруковано в 447 працях та 34 монографіях і підручниках, має 78 винаходів, з яких сім запатентовано в 17 провідних країнах світу, підготував 12 кандидатів наук.



БОНДАРЕНКО Юлія Юріївна - кандидат технічних наук, доцент кафедри комп'ютеризованих та інформаційних технологій у приладобудуванні Черкаського державного технологічного університету. Основними науковими інтересами є застосування нанотехнологій у техніці та медицині, інформаційних технологій у телемедицині, медична діагностика за допомогою методів газорозрядної візуалізації, перетворювачі інформації для точного та медичного приладобудування. Автор понад 150 наукових публікацій, підручника, двох монографій, має 48 винаходів.



КОВАЛЕНКО Юрій Іванович - старший викладач кафедри фізики Черкаського державного технологічного університету. Основними науковими інтересами є отримання тонких покриттів на діелектричних матеріалах вакуумними методами та електронні технології в мікрооптиці. Автор понад 50 наукових публікацій, навчального посібника, монографій, має чотири винаходи.



БОНДАРЕНКО Максим Олексійович - кандидат технічних наук, доцент, директор науково-дослідного інституту Черкаського державного технологічного університету. Основними науковими інтересами є отримання мікроелементів та функціональних шарів на діелектричних матеріалах електронними технологіями, інженерні нанотехнології та атомно-силова мікроскопія. Автор понад 150 наукових публікацій, підручника, трьох навчальних посібників, чотирьох монографій, має шість винаходів, підготував одного кандидата наук.



ГАЙДАШ Роман Петрович - аспірант кафедри фізики Черкаського державного технологічного університету. Основними науковими інтересами є технологічні основи гібридних методів оброблення функціональних діелектриків та покриттів на них, фізичне матеріалознавство, отримання тонких покриттів на діелектричних матеріалах вакуумними методами.