

ВИМІРЮВАЛЬНІ ПЕРЕТВОРЮВАЧІ

УДК 532.536

МОДИФІКАЦІЯ СТРУКТУРНОГО СТАНУ ЧУТЛИВИХ ЕЛЕМЕНТІВ ТОНКОПЛІВКОВИХ ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ

© Семенистий Арсен¹, Стадник Богдан^{1,2}, Скоропад Пилип¹, 2007

¹Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра інформаційно-вимірювальних технологій,
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

²Ряшівська політехніка, кафедра метрології та вимірювальних систем, м. Ряшів, Польща

Проаналізовано можливості модифікації структурного стану тонкоплівкових термоперетворювачів та визначено основні критерії вибору матеріалів для їхнього виготовлення.

Проанализированы возможности модификации структурного состояния тонкопленочных термопреобразователей и определены основные критерии выбора материалов для их изготовления.

Possibilities of modification of the structural state of thin-films thermoelements are analysed and certain the basic criteria of choice of materials for their making.

Вступ. Необхідність та важливість температурних вимірювань у справі подальшого прогресу наукових досліджень і розвитку провідних сучасних галузей народного господарства України – цілком очевидні і сумніву не підлягають. Однак, незважаючи на широку номенклатуру засобів вимірювання температури, що серійно випускаються сьогодні як у нас, так і за рубежом, за їхньою допомогою, на жаль, не вдається повністю задовольнити комплекс вимог, які ставлять наука та народне господарство.

Виконані в роботі дослідження скеровані на подальший розвиток теорії та практики створення прецизійних засобів вимірювання температури і реалізації на їхній основі первинних термоперетворювачів для широкого діапазону температур та умов експлуатації. В результаті раніше виконаних авторами досліджень [1 – 7] показано, що пріоритетним напрямком у вирішенні цієї проблеми є розвиток електротермометрії на засадах використання матеріалів, що характеризуються відсутністю кристалічного структурного стану, а, відповідно, й особливими електрофізичними властивостями, які непридатні класичним металевим матеріалам.

Постановка проблеми. Більшість металевих матеріалів у некристалічному стані донині отримують

найрізноманітнішими методами швидкісного гартування їх з розтопів у вигляді стрічки чи дроту [8 – 16], з яких і виготовляються чутливі елементи за традиційними технологіями.

Однак сучасні технології дають змогу створювати перспективні мініатюрні та малоінерційні чутливі елементи, зокрема методом напилювання традиційно використовуваних у термометрії матеріалів на електроізоляційну основу. Необхідно відзначити, що в структурному аспекті здебільшого напилені матеріали є полікристалічними, а це істотно знижує метрологічні та експлуатаційні параметри виготовлених з них термоперетворювачів. З огляду на сказане вище набуває гострої актуальності питання виявлення технологічних способів модифікації структурного стану матеріалів тонкоплівкових чутливих елементів термоперетворювачів.

Аналіз стану дослідженості проблеми. Враховуючи технологічні та конструктивні особливості тонкоплівкових термоперетворювачів, для впливу на структурний стан матеріалів їхніх чутливих елементів, доцільно було б опромінювати останні пучками заряджених частинок. Тут вплив на матеріал, переважно, визначається кількістю тепла, яке передається опромінюваному зразку, а також швидкістю нагрі-

вання та охолодження, подібно, як і у разі традиційних технологій отримання металевих аморфних матеріалів, гартуванням їх з розтопів. Основні явища, спричинені рухом заряджених частинок у твердих тілах, достатньо висвітлені, зокрема, в [17 – 19]. Так, під час ядерного гальмування швидкі іони передають атомам опромінюваного матеріалу частину своєї кінетичної енергії. Якщо ж остання значно перевищує енергетичний поріг зміщення атома із положення рівноваги E_d , то первинно вибитий атом під час руху уже сам створює дефекти у кристалічній структурі матеріалу, які можуть відпалюватися, нагромаджуватися тощо. Дуже важливою особливістю взаємодії іонних пучків високої густини з матеріалом є взаємодія температурних полів, що виникають навколо каскадів зміщення. Поверхня матеріалу рівномірно нагрівається, а потім швидко охолоджується внаслідок високої теплопровідності, що й визначає особливості структурного стану оброблюваного матеріалу.

Особливо треба відзначити, що енергетичний потенціал пучків заряджених частинок істотно вищий, ніж електронних (сьогодні уже доступні іонні пучки з густиною потоку близько 10^{14} Вт/см²). Так, наведені в [20] оцінки показують, що при дії іонного пучка з густиною струму в діапазоні 10...1000 А/см², тривалістю імпульсу 10^{-8} ... 10^{-7} с і енергією іонів 100 ... 1000 кеВ поверхня матеріалу прогривається до температур, що відповідають будь-якому його агрегатному станові, а навіть і точці кипіння.

Однак такі питання як, зокрема, глибина проникнення заряджених частинок у матеріал і, відповідно, ступінь повноти структурної модифікації всього об'єму опромінюваного матеріалу, потребують детальнішого вивчення.

Основні аспекти вивчення проблеми об'ємної модифікації структурного стану тонкоплівкових термоперетворювачів. У разі модифікування структури матеріалу чутливого елемента термоперетворювача іонними пучками важливим є не лише сам факт її зміни, але тотальна зміна її у всьому об'ємі матеріалу. Цієї проблеми стосується багато робіт, але лише для високоенергетичних іонів, енергія яких перевищує 1 МеВ і для яких добре справджується теорія Бора.

У нашому ж випадку достатньо, щоб прискорювачі забезпечували енергію близько $(10 \dots 100) \cdot 10^3$ еВ. Тоді глибину проникнення іонів в матеріал визначаємо як середній пробіг іонів, який в першому наближенні можна визначити з [21]:

$$\overline{R}_1(E) = \int_0^E \frac{dE}{N[S_e(E) + S_n(E)]}, \quad (1)$$

де E – енергія; N – кількість атомів у одиниці об'єму; S_e та S_n – відповідно, електронна та ядерна гальмівна здатність.

Якщо ж прийняти, що гальмування каналованих іонів визначається лише взаємодією з електронами кристалічної ґратниці, тоді максимальну глибину проникнення іонів визначаємо як:

$$R_{\max} = \frac{1}{N} \int_0^E \frac{dE}{S_e(E)} = \frac{2\sqrt{E}}{Nk'_e}, \quad (2)$$

де k'_e – коефіцієнт, що характеризує кут нахилу.

Залежність (2), з достатньою для технологічного застосування точністю, підтверджується експериментально. Оскільки k'_e не зростає із зростанням заряду опромінюваного іона Z_I , то при однаковій енергії пробіги важких іонів будуть більшими, ніж легких.

Важливим чинником впливу іонного потоку на матеріал чутливого елемента є ще й те, що, на відміну від процесів, які відбуваються у разі звичайної термічної дифузії, каскадне перемішування приводить до гомогенізації структури матеріалу. При каскадному перемішуванні, знаючи частоту та довжину стрибка, можна визначити коефіцієнт динамічного каскадного перемішування:

$$\Delta_{kn} = \frac{\overline{R}_d^2 + \overline{R}_r^2}{6} K_d, \quad (3)$$

де R_d та R_r – відповідно, середні значення вільних пробігів вибитого та заміщеного атомів; K_d – середня кількість зміщень на атом за 1 секунду, яке визначається не лише параметрами кристалічної ґратниці, але й температурою середовища. Чим вища температура, тим коротший ланцюг. Отже, Δ_{kn} зростає із збільшенням енергії прискорених іонів та зменшується під час нагрівання зразка.

Інтенсивність дифузії, спричиненої радіаційним нагріванням при опроміненні зразка, можна охарактеризувати відповідним коефіцієнтом:

$$\Delta_T = \Delta_0 e^{\frac{E_f + E_m}{kT}}, \quad (4)$$

де Δ_0 – передекспоненційний множник; E_f та E_m – відповідно, енергії утворення та мігрування вакансій;

k – стала Больцмана; T – температура радіаційного розігрівання. Товщину шару опромінюваного матеріалу, у межах якого відбувається інтенсивне масоперенесення, приблизно можна визначити із залежності:

$$L \approx \sqrt{4(\Delta_T + \Delta_{кп})\tau}, \quad (5)$$

де τ – тривалість опромінення.

Прийнято вважати, що через 10^{-12} ... 10^{-13} с в області каскаду встановлюється максвеллівський розподіл атомів за енергією, і надалі охолодження відбувається згідно із законами класичної теплопровідності, оскільки вважається, що класичне рівняння теплопровідності можна застосовувати лише, якщо процес триває більше ніж 10^{-12} с. Це відповідає перенесенню тепла на віддаль близько 3 нм, що і є тим мінімальним значенням теплового піку, кінетику якого можна описати у термінах класичної теплопровідності.

Якщо припустити, що вся енергія первинно вибитого атома E_0 розподіляється між атомами в об'ємі $(4/3)\pi r_0^3$, де r_0 – радіус зони розігрівання, то оцінку середньої температури T_1 можна здійснити на підставі залежності:

$$T_1 = T_0 + E_0/2k\pi r_0^3 n, \quad (6)$$

де T_0 – початкова температура середовища; n – ядерна густина.

Необхідно відзначити, що характер теплоперенесення залежить від режиму опромінення. Якщо енергія прискорених іонів лежить у межах $(10 \dots 100) \cdot 10^3$ еВ, а тривалість опромінення становить більше ніж 10^{-6} с, то для розрахунку просторово-часового розподілу температури можна застосовувати звичайне рівняння теплопровідності у наближенні тонкого джерела тепла на поверхні.

Аморфізація тонкоплівкових термоперетворювачів та критерії вибору вихідних матеріалів для їхнього виготовлення. Як вже було сказано, енергія імпантованих іонів передається кристалічній ґратниці зразка, внаслідок чого ініціюється каскад зміщень, що існують доволі нетривалий час (10^{-10} ... 10^{-12} с). Це нагадує гартування з великими швидкостями близько 10^{13} ... 10^{15} К/с; при цьому, як відомо, поряд з метастабільними кристалічними можуть утворюватися й аморфні структурні стани. Передумовою утворення аморфного структурного стану є те, що окремі каскади зміщень накладаються один на одного і за високої

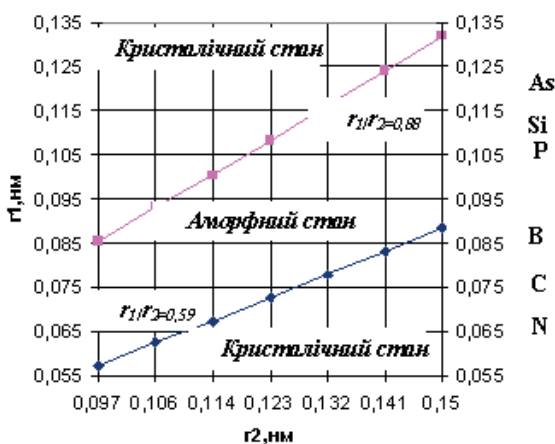
густини потоку іонів ($\geq 10^{16}$ см⁻²) можуть спричинити аморфізацію структурного стану матеріалу.

Сьогодні є доволі значний обсяг експериментальних даних з імплантації іонів металоїдів у метали. Зокрема, в [22] досліджено імплантацію іонів **B** та **P** у **Fe**, **Co** та **Ni**; у [23] – іонів **P** в **Ni** та **Fe**; в [24] – іонів **B**, **P** та **As** в **Al**; в [25] іонів **P** в **Mo**; в [26] – іонів **Si** в **Pt** та **Au**. Відзначимо, що енергія іонів у згаданих вище дослідженнях лежала в межах від 30 до 50 кеВ, а доза становила від 10^{16} до 10^{18} см⁻². Іони імпантувалися у плівки різних металів завтовшки від $30 \cdot 10^{-9}$ до $30 \cdot 10^{-7}$ м.

У результаті виконаного аналізу, для різних доз імпантованих іонів встановлено, що не завжди сполуки метал-металоїд однаковою мірою схильні до аморфізації. Для певних комбінацій навіть при великих дозах (близько 10^{18} см⁻²) кристалічна структура залишається незмінною. Так, не утворюються аморфні фази при імплантації іонів азоту в залізо, алюміній і титан, а також іонів вуглецю в алюміній та іонів бору в титан.

Інформація про розташування атомів металоїдів у кристалічній ґратниці металу дає змогу прогнозувати, в якому стані – аморфному чи кристалічному – буде перебувати та чи інша фаза після імплантації. Так, згідно з [27] у системі метал – металоїд утворюється проста кристалічна структура – структура зміщення, якщо співвідношення радіуса атома металоїду r_1 до радіуса атома металу r_2 не перевищує значення 0,59. Якщо ж відношення r_1/r_2 перевищує значення 0,59, то просте зміщення атома металоїду в кристалічній ґратниці металу неможливе, тобто, має утворитися нова, складніша кристалічна структура, а отже, починаються процеси розвпорядкування. На рисунку показано розташування кристалічних та аморфних областей залежно від співвідношення r_1/r_2 для найпоширеніших атомів металів та металоїдів. Звідси видно, що область існування аморфних структур визначається нерівністю виду $0,59 < r_1/r_2 < 0,88$. Стосовно правої частини нерівності $r_1/r_2 < 0,88$ необхідно сказати, що вона отримана на підставі аналізу численних експериментальних даних, які свідчать про те, що нижче від цієї межі існування невпорядкованих структур неможливе. Це емпіричне співвідношення узгоджується з правилом Юм – Розері, яке стверджує, що імовірність утворення твердих розчинів тим менша, чим більша різниця атомних радіусів двох елементів.

Отже, можна говорити про існування структурного та електронного критеріїв, що характеризують поведінку аморфних фаз метал – металоїд. На підставі цих критеріїв проаналізовано відомі аморфні фази, отримані імплантацією іонів металоїдів у метали. Отже, ефекти аморфізації матеріалів чутливих елементів, внаслідок дії на них потоків заряджених частинок, можна звести до такого емпіричного правила: бінарні аморфні стопи утворюються тоді, коли метали, що входять до їхнього складу, мають незначну взаєморозчинність та відмінний тип кристалічної ґратниці.



Області існування розташування кристалічних та аморфних структур залежно від співвідношення r_1/r_2 для найпоширеніших атомів металів та металоїдів

Важливо відзначити, що у разі значних концентрацій легувального елемента спостерігається кореляція механізмів утворення метастабільних стопів, отриманих гартуванням розтопів та імплантації іонів. Отже, всі процеси співударянь можна розглядати у межах моделі швидкого охолодження. Враховуючи, що каскади співударянь мають час існування близько 10^{-11} с, то локальна температура всередині такого термічного піку може сягати значення і до 1000 К, що відповідає швидкості нагрівання $\approx 10^{14}$ К/с. Охолоджуючись, матеріал, особливо в області піку та за високих концентрацій імплантованих частинок, не зберігає кристалічної структури, а переходить в аморфний структурний стан.

Висновки. Показано, що опромінення чутливого елемента пучками заряджених частинок дає змогу цілеспрямовано модифікувати його структурний стан, а це, своєю чергою, сприяє підвищенню метрологічної

та експлуатаційної надійності тонкоплівкових термоперетворювачів, виготовлених на їхній основі.

У результаті виконаного аналізу встановлено, що для модифікації структурного стану всього об'єму матеріалу чутливого елемента тонкоплівкових термоперетворювачів необхідно мати прискорювачі, які забезпечують енергетичний рівень близько $(10 \dots 100) \cdot 10^3$ еВ.

Зібрані експериментальні дані та виконаний аналіз перспектив розвитку свідчать про великі можливості, що відкриваються при впровадженні, для виробництва прецизійних тонкоплівкових термоперетворювачів, методів модифікації структурного стану матеріалів їхніх чутливих елементів пучками заряджених частинок.

1. Стадник Б.И., Скоропад Ф.И. Применение металлических сплавов в аморфном состоянии для термометрических преобразователей АСВОИ // Тез. докл. Зон. школы-семинара: "Повышение эффективности автоматизированных средств восприятия и обработки информации". – Пенза. – 1985. – С. 67.
2. Стадник Б.И., Скоропад Ф.И. Термометрические свойства металлических аморфных сплавов // Респ. межвед. науч.-техн. сборник: Контрольно-измерительная техника. – Львов: Выща школа. Изд-во при Львов. ун-те, 1986. – Вып. 40. – С. 36 – 42.
3. Яцишин С.П., Стадник Б.И., Курітник І.П., Скоропад П.І. Залежність термометричних властивостей металічних аморфних сплавів від їх складу та технологічних факторів виробництва // Вісник ЛПП. Технічні засоби автоматизації вимірів та керування науковими дослідженнями. – 1991. – №257. – С. 88 – 92.
4. Скоропад П., Гамула П., Гамула Р. Технологічні аспекти формування оптимальних властивостей металічних аморфних стопів для вимірювальної техніки // Технічні вісті. – 2000. – №1(10), 2(11). – С. 60 – 62.
5. Скоропад П.І. Металеві шкла і елементарна структура аморфного стану // Вимірювальна техніка та метрологія. – 2000. – №56. – С. 87 – 91.
6. Стадник Б.И., Скоропад П.І., Яцишин С.П. Критерії оцінки температурної стабільності термоелектродів з металевих шкел // Термоелектрика. – 2002. – №3. – С. 77 – 81.
7. Stadnyk B.I., Skoropad F.I. Sensor material structural state and the measurement error in the noise thermometry // Journal of Thermoelectricity. – 1994. – №2. – С. 29 – 35.
8. Гольдер Ю.Г. Металлические стекла // Технология легких сплавов. – 1978. – №6. – С. 74 – 92.
9. Jones H. Rapid Solidification of Metals and

- Alloys. – L.: Northway House, 1982. – 83 p. 10. Яцишин С.П., Стадник Б.І., Курітнік І.П., Скоропад П.І. Залежність термометричних властивостей металічних аморфних сплавів від їх складу та технологічних факторів виробництва // Вісник ЛПІ. Технічні засоби автоматизації вимірів та керування науковими дослідженнями. – 1991. – №257. – С. 88 – 92. 11. Скоропад П.І., Стадник Б.І. Аналіз динаміки нагріву гартувальної поверхні в технологічному процесі виготовлення металевих аморфних сплавів // Вимірювальна та обчислювальна техніка в технологічних процесах. – 1999. – №3. – С. 19 – 24. 12. Скоропад П., Гамула П., Гамула Р. Технологічні аспекти формування оптимальних властивостей металічних аморфних сплавів для вимірювальної техніки // Технічні вісники. – 2000. – №1(10), 2(11). – С. 60 – 62. 13. *Metallic Glasses: Science and Technology* / J.L. Finney, B.J. Gellatly, J. Wallace / Ed. C. Hargitai, I. Bakonyi, T. Kemeny. – Budapest: Central Res. Inst. Phys., 1980. – v. 1. – P. 55. 14. Стадник Б.І., Скоропад П.І. Проблеми сертифікації та стандартизації технологічних, термодинамічних і структурних параметрів металічних стекол // Український метрологічний журнал. – 2000. – №3. – С. 25 – 29. 15. *Металлические стекла: Пер. с**
- англ. / Под ред. Дж. Дж. Гилмана, Х. Дж. Лими. – М.: Металлургия, 1987. – 264 с. 16. Дисмюкс Дж. Р., Семерс Г. Дж. Быстрозакаленные металлы. – М.: Металлургия, 1983. – С. 343 – 349. 17. Бете Г., Акин Ю. Экспериментальная ядерная физика / Под ред. Э. Сегре: Пер. с англ. М.: Изд-во иностр. лит. 1955. Т. 1. 18. Руссел Х., Руге И. Ионная имплантация: Пер. с нем. / Под ред. М.И. Гусевой. М.: Наука, 1983. 19. Пранчявичюс Л., Дудонис Ю. Модификация свойств твердых тел ионными пучками. – Вильнюс: Мокслас, 1980. – 196 с. 20. Диденко А.Н., Асаинов О.Х., Кривобоков В.П. и др. // *Поверхность: физика, химия, механика*. 1985. №1. С. 150 – 154. 21. Кумахов М.А., Комаров Ф.Ф. Энергетические потери и пробег ионов в твердых телах. – Минск: Изд-во БГУ, 1979. 22. Ali A., Grant W.A., Grundy P.J. // *Philos. Mag.* 1978. Vol. B37. P. 353 – 357. 23. Grundy P.J., Ali A., Christodoulides C.E. // *Thin Solid Films*. 1979. Vol. 58. P. 253 – 259. 24. Pavlov P.V., Zorin E.J., Tetelbaum D.I., e.a. // *Phys. status solidi (a)*. 1973. Vol. 19. P. 373 – 379. 25. Grant W.A., Whitton J.L., Williams J.S. // *Radiat. Effects*. 1980. Vol. 49. P. 65 – 73. 26. Tsaour B.Y., Lan S.S., Lian L., Mayer J.W. // *Thin Solid Films*. 1979. Vol. 63. P. 31 – 39. 27. Raushenbach B., Hohmuth K. // *Phys. status solidi (a)*. 1982. Vol. 72. P. 667 – 678.*

УДК 536.532

ОСОБЛИВОСТІ МЕТРОЛОГІЧНОЇ ПЕРЕВІРКИ ВИСОКОТЕМПЕРАТУРНИХ ТЕРМОПЕРЕТВОРЮВАЧІВ ЗА ДОПОМОГОЮ РЕПЕРНИХ ТОЧОК

© Фединець Василь, 2007

Національний університет “Львівська політехніка”, кафедра автоматизації теплових та хімічних процесів,
вул. С. Бандери, 12, 79013, Львів, Україна

Розглянуто особливості метрологічної перевірки високотемпературних термоперетворювачів за допомогою системи постійних точок – фазових переходів речовин. Запропоновано спрощену методику обчислення тривалості фазового переходу корунду.

Рассмотрено особенности проверки высокотемпературных термопреобразователей с помощью системы постоянных точек – фазовых переходов веществ. Предложено упрощенную методику расчета длительности фазового перехода корунда.

It is considered features of checking of high-temperature converters of temperature with the help of system of constant points – phase transitions of substances. It is offered the simplified design procedure of duration of phase transition of corundum.

1. Вступ. Метрологічна перевірка термоперетворювачів, чутливих елементів термоперетворювачів та визначення термо-ЕРС термопар залежно від необхідної точності може здійснюватись або абсолютним

методом за допомогою системи постійних точок – фазових переходів різних речовин, яким приписані певні числові значення температури, або порівнянням зі зразковими приладами. Враховуючи все вищі