

¹М. В. Киндрачук, д-р техн. наук, проф.,

²Д. А. Вольченко, канд. техн. наук, доц.,

³Н. А. Вольченко, канд. техн. наук, доц.,

¹С. И. Криштопа, канд. техн. наук, доц.,

¹Д. Ю. Журавлев, канд. техн. наук, доц.

НАНОТРИБОЛОГИЯ ПРИ КОНТАКТНО-ТЕРМИЧЕСКОМ ВЗАИМОДЕЙСТВИИ В МЕТАЛЛОПОЛИМЕРНЫХ ПАРАХ ТРЕНИЯ ТОРМОЗНЫХ УСТРОЙСТВ

¹Национальный авиационный университет, kindrachuk@ukr.net

²Ивано-Франковский национальный университет нефти и газа

³Кубанский государственный технологический университет (Россия)

Раскрыты элементы теории контактно-термического взаимодействия в металлополимерных парах трения тормозов при формировании термоэлементов термобатарей и их возможной работы в режимах микротермоэлектрогенераторов и микротермоэлектрохолодильников.

Введение. Нанотрибология при контактно-термическом взаимодействии в металлополимерных парах трения тормозных устройств позволяет объяснить процессы и явления, происходящие в приповерхностных слоях узлов трения.

Авторами исследовано в работе [1] для металлополимерных пар трения тормозных устройств процессы происходящие при их взаимодействии; формирование микротермобатарей и их работа в парах трения; определение генерируемых токов и их направлений на поверхности трения экспериментальным путем. В дальнейшем в работе [2] было рассмотрено контактное взаимодействие металлополимерных пар трения с различными энергетическими уровнями компонентов их материалов.

Состояние проблемы. Контактные явления в паре трения «металл-полимер» тормозных устройств рассматривались при работе фрикционной накладки ниже и выше допустимой температуры для ее материалов в случае установления равновесия их энергетических уровней. Однако, в проведенных исследованиях не были учтены:

- потенциальные барьеры и условия равновесия при контактно-термическом взаимодействии термоэлементов микротермобатарей в парах трения;
- контакты между рабочей поверхностью металлического элемента трения и пленкой полупроводника накладки;
- переходы типа *p-n* в микротермобатареях металлического элемента трения и пленкой полупроводника накладки;
- практическое применение элементов теории контактно-термического взаимодействия в металлополимерных парах трения тормозов.

Потенциальные барьеры и условия равновесия при контактно-термическом взаимодействии термоэлементов микротермобатарей в металлополимерных парах трения тормозов. Формирующиеся полупроводником пленки на поверхностях фрикционных накладок, так же как и рабочая поверхность металлического фрикционного элемента (обод барабана или шкива), обладают потенциальным барьером у поверхности, который предотвращает утечку электронов (дырок). В *n*-проводнике этот барьер возникает между отрицательным зарядом у поверхности и положительным зарядом внутри, формируя таким образом элементы микротермобатарей.

В чисто металлическом контакте, т.е. в паре «металл-металл» (второй слой металла получен на поверхности фрикционной накладки благодаря процессу массопереноса), электроны, идущие от одного элемента (например, обода барабана) и пересекающие плоскость контакта, сразу же переходят в состояние равновесия с электронами второго элемента. При этом, никаких зеркальных сил и потенциальных барьеров, которые препятствовали бы обмену электронами, не возникает. В данном случае равновесие между электронами достигается тем, что уровни Ферми с одинаковыми электрическими уровнями металлов совпадают. В то же время неважно, будут ли нижние уровни слоев пленок отличаться по высоте, поскольку электроны не могут обмениваться на уровнях, где один из электронов попадает в запрещенную зону пленочного полупроводника.

Если работы выхода (отрицательные) двух слоев металлических пленок различны ($W_1 > W_2$), то возникает разность потенциалов Вольта, которую экспериментальным путем определить затруднительно, поскольку имеем дело с чужеродными поверхност-

ными слоями. В действительности измеренная разность носит название разности контактных потенциалов.

Особенностью взаимодействия на электронном уровне между металлом и полупроводником является то, что полупроводящие элементы, выступающие в роли микротермобатарей, не вполне нейтрализуют попадающий в их цепь электрон и, следовательно, не уничтожают полностью зеркальные силы, так как составляющие микротермобатарей являются диэлектриком, который понижает работу выхода для электронной эмиссии от металлического фрикционного элемента.

Условия равновесия требуют равного распределения электронов по уровням выше потенциального барьера по обеим сторонам контакта, что обуславливает равные диффузионные точки в обоих направлениях в термоэлементах микротермобатарей. Для металлов распределение по этим уровням является максвелловским распределением электронов $\nu(T)$ на 1 см^3 , нижняя поверхность которого находится на уровне Ферми. Распределение электронов в слое проводимости микротермобатарей обычно является строго максвелловским, но нижняя граница этого слоя пленки лежит выше, чем уровень Ферми металла, поскольку пленка проводимости термоэлемента микротермобатарей содержит менее чем $\nu(T)$ электронов в 1 см^3 . Возникает естественно вопрос о том, когда уровни Ферми в пленке металла и в пленке проводника термоэлементов микротермобатарей совпадут. Это произойдет тогда когда уровень Ферми в слое пленки проводника будет находится где-то между донорным уровнем и нижней границей ее слоя.

При данном взаимодействии равновесному состоянию отвечает граничный барьер и поэтому диффузионный ток от металла, т.е. поверхности металлического фрикционного элемента, ограничен высотой барьера W_1 . Для того чтобы поддержать равный диффузионный ток со стороны полупроводникового термоэлемента необходимо чтобы его проводящий слой имел такой наклон граничного барьера чтобы он совпадал с уровнем металла и на него не влияла высота барьера (W). Это обстоятельство дает основание называть указанную высоту работой выхода электронов из контакта.

Как упоминалось выше, в термоэлементе микротермобатарей наклон барьера относительно мал, а это оказывает влияние на возникающий барьер между положительными и отрицательными за-

рядами. Положительные заряды, в металле находятся в виде положительных ионов, расположенных в узлах его правильной решетки высокой плотности. В тоже время у n -электронов, движущихся изнутри полупроводникового слоя пленки, являющегося термоэлементом микротермобатареи к его поверхности, состоящие из отрицательных ионизированных доноров, поскольку полупроводниковая решетка не способна удерживать заряды. Из-за недостатка ионизированных доноров положительные заряды будут распределены в относительно тонком слое термоэлемента микротермобатареи.

Согласно теории Шоттки, произведем определение наклона кривой потенциального барьера, при условии, что все доноры в его области ионизированы. Это обстоятельство вытекает из следующих рассуждений. Барьер представляет собой поле, которое приводит в движение электроны, появляющиеся в этой области, и направляет их в термоэлемент микротермобатареи. При этом поступление новых электронов из металла через верхнюю границу потенциального барьера ограничено. Следовательно, для ионов донора существует малая вероятность рекомбинации с электронами.

На рис. 1, *а* показан потенциальный барьер между металлом и термоэлементом микротермобатареи в условиях равновесия, т.е. без приложения напряжения. Со стороны металла барьер очень крут, поскольку в его образовании принимает участие достаточное количество ионов решетки. На рис. 1, *а* данная сторона барьера показана вертикальной линией. В термоэлементе микротермобатареи наклон невелик.

Рис. 1, *б* отвечает случаю n -проводимости термоэлемента микротермобатареи с учетом следующих соображений:

- высота (АВ, равная W) барьера над уровнем Ферми равна 1,0 эВ;
- донорный уровень и верхняя граница D заполненного слоя пленки лежат, соответственно, при 0,2 и 1,2 В ниже нижней границы слоя пленки проводимости;
- плотность доноров на $1,0 \text{ см}^3$ составляет $n = 10^{16}$;
- все доноры ионизированы в области барьера;
- относительная диэлектрическая постоянная слоя пленки термоэлемента $\epsilon_r = 10,0$.

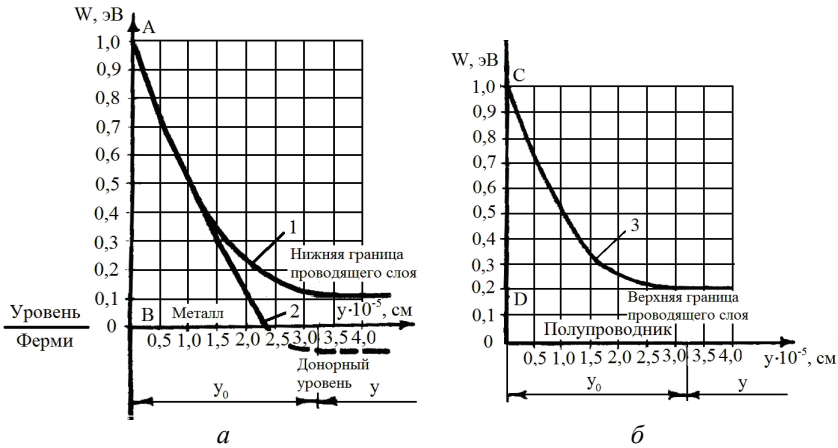


Рис. 1. Потенциальный барьер между металлом (а) и полупроводником (б) в паре трения

Вычисление базируется на дифференциальном отношении Пуассона между дивергенцией потенциала и плотностью пространственного заряда, которое имеет вид:

$$\frac{d^2\varphi}{dx^2} = \frac{\rho}{\epsilon_r \epsilon_0} = \frac{10^6 n \cdot 1,6 \cdot 10^{-19}}{\epsilon_r \epsilon_0}, \quad (1)$$

где ρ – электросопротивление слоя пленки, Ом·см; ϵ_0 – диэлектрическая постоянная вакуума в контакте и равна $8,85 \cdot 10^{-12}$ Ф/м.

Если высоту барьера над нижней границей слоя пленки проводимости внутри металла обозначить через φ , а толщину барьера – через y (см), то заменяя x (м) на y (см), путем интегрирования уравнения (1) получим:

$$\varphi = 9,05 \cdot 10^{-7} \frac{n}{\epsilon_r} y^2, \text{ В}$$

следовательно, для всего барьера, т.е. при $y = y_0$:

$$W = 9,05 \cdot 10^{-7} \frac{n}{\epsilon_r} y^2, \text{ В.}$$

На рис. 1, б проиллюстрирован случай, когда электроны, чтобы перейти в полупроводниковый термоэлемент с уровня Ферми, должны преодолеть барьер в 1,0 В, а электроны нижней поверхности слоя пленки (термоэлемента) микротермобатареи, чтобы войти

в обод металлического фрикционного элемента, должны преодолеть 0,2 В (условный отрезок СВ). Это возможно только тогда, когда они приблизятся к уровню Ферми металла, поскольку только здесь существуют свободные уровни. Здесь 1,0 В составляет часть работы выхода для электронов, идущих из металла к слою пленки полупроводника, а 0,2 В является работой выхода для электронов, движущихся в противоположном направлении из заполненного слоя пленки (термоэлемента) микротермобатарей. Следует отметить, что сумма этих работ выхода эквивалентна расстоянию между верхней границей заполненного слоя пленки и нижней границы его проводимости в термоэлементе. Различные величины работ выхода электронов 1,0 и 0,2 В, соответственно, ничего общего не имеют. Скорее они отвечают геометрической интерпретации для специальных условий, – для чистого *n*-проводника, являющегося термоэлементом микротермобатарей, с его уровнем Ферми, довольно близко расположенным к нижней границе проводящего слоя пленки. В практике часто встречаются случаи с уровнями Ферми, лежащими ниже (рис. 1), и с другими соотношениями работ выхода электронов. Какие происходят изменения, когда прилагается напряжение, вызывающее прохождение тока через контакт металлополимерных пар трения тормозных устройств будет рассмотрено ниже.

Контакт между рабочей поверхностью металлического элемента трения и пленкой полупроводника, сформированной на поверхности фрикционной накладки. Рассмотрим случай, когда пленка металлического обода фрикционного элемента и пленка полупроводника, сформированная на поверхности фрикционной накладки, являются *n*-проводниками. Явления весьма похожие происходят и тогда, когда имеется *p*-проводимость. На рис. 2 представлена сплошная кривая, которая описывает распределение потенциала в граничной области, когда через нее не проходит ток (равновесное состояние).

В равновесном состоянии уровни Ферми в металле и полупроводнике совпадают. Предположим теперь, что приложено отрицательное напряжение $V = -0,3$ В, которое смещает в отрицательном направлении уровень Ферми полупроводника на $-0,3$ В относительно уровня Ферми металла. Это означает, что характер наклона кривой I изменился таким образом, что напряженность поля в

граничной области полупроводника стала слабее, или, другими словами, создается меньшее число ионизированных доноров.

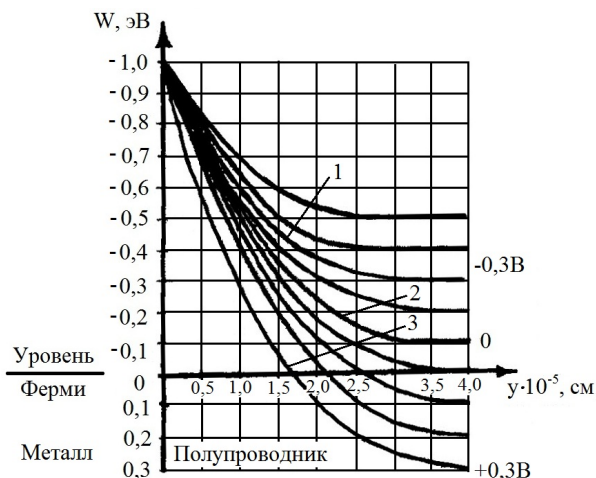


Рис. 2. Распределение потенциала вокруг границы между металлом и полупроводником в паре трения: кривая 2 – обратимая; кривые ниже и выше кривой 1 характеризуются наклоном в прямом направлении; кривые выше кривой 3 характеризуются наклоном в обратном направлении

Так как плотность донорных ионов остается примерно постоянной согласно зависимости вида:

$$n = \nu(T)e^{-5800\Delta iE / T},$$

где $\nu(T)=5 \cdot 10^{15} T^{1,5}$ – общее число электронов в 1 см^3 слоя пленки полупроводника; T – усредненная температура слоя пленки полупроводника; ΔiE – разность потенциалов при собственной проводимости, создающихся поверхностями слоя пленки полупроводника.

В данном случае число n электронов, находящихся в любой момент времени в слое пленки полупроводника, является результатом равновесия между электронами, попадающими в пленку и уходящими из нее.

Так, например, при температуре вспышки на контакте металлополимерных пар трения ленточно-колодочного тормоза $T = 1500 \text{ }^\circ\text{K}$ общее число электронов в $1,0 \text{ см}^3$ составляет $2,9 \cdot 10^{20}$. При этом уменьшение количества донорных ионов связано с уменьшением толщины барьерного слоя. Используя уравнение (4),

найдем, что его ширина уменьшилась от $3,15 \cdot 10^{-5}$ до $2,57 \cdot 10^{-5}$ см. С другой стороны, если приложить $V = +0,3$ В, то это уменьшит толщину слоя проводящей пленки и расширит барьер до значения $y_0 = 3,64 \cdot 10^{-5}$ см (кривая 3 на рис. 2).

Изменение ширины потенциального барьера оказывает влияние на процесс выпрямления тока. Известно, что направление наклона в термоэлементе с полупроводника с n -проводимостью таково, что электроны движутся из граничной области в полупроводник. Следствием этого, а также недостаточного поступления электронов из металла против их работы выхода является обеднение носителей тока в области потенциального барьера и она становится плохо проводящей, поэтому Шоттки назвал такую область обедненным слоем. Последний становится шире и сопротивление такого слоя возрастает, и при этом приложенное направление (здесь $+0,3$ В) заставляет носители тока двигаться из металла в n -полупроводник. При напряжении противоположного знака обедненный слой становится тоньше и сопротивление его уменьшается, т.е., ток через него проходит значительно легче. Шоттки использовал следующее мнемоническое правило. Последнее гласит, что если поток электронов направлен от металла, то они якобы высасываются из граничной области приложенным напряжением, что приводит к ее расширению. Противоположный ток сжимает этот слой, уменьшая его сопротивление. Противоположный ток называется током инверсии и направлен от полупроводника к металлу.

Таким образом, приложенное напряжение, вызывает токи в том или другом направлении, изменяет наклон потенциального барьера в полупроводнике, но обычно не меняет его направления наклона.

Носителями тока, на пути которых возникает это сопротивление, являются электроны чистого n -проводника. В практических условиях, т.е. при работе металлополимерных пар трения тормозных устройств, существуют также неосновные носители – в данном случае дырки. Дело в том, что они не удаляются из области граничного барьера под действием градиента потенциала как основные носители, а способствуют переносу большей части тока внутри обедненных слоев пленки.

Как известно, в рабочих условиях термоэлемент микротермобатареи имеет второй вывод, где также происходит некоторое выпрямление. В этом случае выпрямляющее свойство всей микро-

термобатареи можно реализовать, если действие одного термоэлемента сильнее, чем действие другого. Указанная разница возникает по следующим причинам:

- один термоэлемент имеет большую работу выхода электронов, чем другой;
- плотность доноров (или акцепторов) на обоих концах термоэлемента различна;
- контактные поверхности термоэлементов микротермобатарей имеют различные размеры;

Таким образом, запирающие или обратное направление выпрямляющего контакта всегда совпадает с направлением движения основных носителей тока от металлического к полупроводниковому термоэлементу.

Переходы типа $p-n$ в микротермобатареях металлополимерных пар трения в тормозных устройствах. Представим себе полупроводник p -проводимости (термоэлемент) на металлическом фрикционном элементе в контакте с полупроводником n -проводимости (термоэлемент), сформировавшегося на поверхности полимерной фрикционной накладки. Поверхностные барьеры термоэлементов могут совпадать так, как показано на рис. 3 (кривая 1) для симметричного случая. При таком положении на контактной поверхности у точки C заряды не появляются. На самом деле в них нет потребности, так как между отрицательными акцепторными ионами в обедненном слое p -проводника и положительными донорными ионами n -проводника возникают градиенты потенциала. Последние не имеют знака, а дополняют друг друга, образуя общий градиент, способный перемещать электроны вправо в n -проводнике и дырки влево в p -проводнике из-за его акцепторных свойств, вследствие чего образуется широкий обедненный слой АВ (рис. 3). Если бы носители тока не удалялись вследствие наличия градиента, то существовал бы установившийся диффузионный поток дырок слева и электронов справа, вследствие чего носители не рекомбинировались бы вблизи контакта и исчезли. При отсутствии внешнего поля в $p-n$ переходе возникает заметный градиент потенциала. В равновесном состоянии общая высота потенциального барьера как раз достаточна для того, чтобы не дать возможность протекать заметному току по

цепи микротермобатареи, т.е. ток, циркулируемый в цепи, равен противоположному диффузионному току.

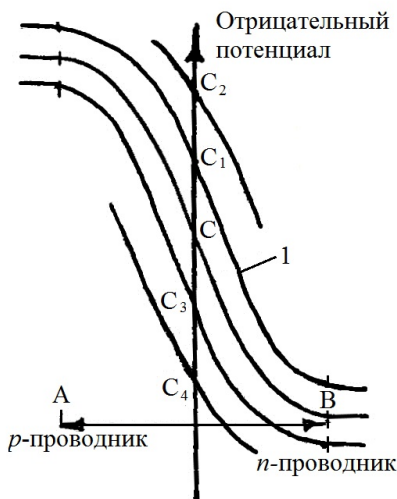


Рис. 3. Распределение потенциала вокруг p - n перехода в термоэлементах микротермобатарей в металлополимерных парах трения тормозных устройств

Наложение внешнего напряжения не изменит знак градиента, но изменит его величину как уже отмечалось выше. При этом, напряжение соответствующего знака сблизит между собой основные уровни в n - и p -проводниках.

В этом случае равновесие больше не поддерживается и начинает протекать диффузионный ток конечной величины. В частном случае асимметрии, которая представлена на рис. 3 точка C считается неподвижной. В действительности разность в подвижностях положительных и отрицательных носителей тока приведет к отклонению от асимметрии. Так, смещение точек C_1 и C_2 вверх от точки C указывает на то, что большинство микротермобатарей будет работать в режиме микротермоэлектро-генераторов, а смещение точек C_3 и C_4 вверх от точки C – что большинство микротермобатарей работает в режиме микротермоэлектрохолодильников. В первом случае металлополимерный контакт пар трения тормозных устройств будет нагреваться, а во втором – охлаждаться.

Практическое применение элементов теории контактно-термического взаимодействия в металлополимерных парах трения тормозных устройств. Сформированные на поверхностях металлополимерных пар трения тормозных устройств термоэлементы, включающие в себя полупроводники с p - n переходом, и объединенные в микротермобатареи обладают выпрямляющими свойствами. Прямое направление потенциального барьера связано с напряжением градиента при условии что внешнее напряжение перемещает электроны влево, а противоположное направление выполняет функции запирающего. Однако, для выправления необязательно, чтобы n - p проводники были разделены связующими компонентами термоэлементов. В практике принято вводить в полупроводник (термоэлемент) доноры и акцепторы, образуя таким образом p - n переход где-то внутри термоэлемента, который является уже отдельной микротермобатареей. Так, например, германиевый пленочный слой может быть снабжен индиевым электродом с одной его стороны и сурьмяным слоем с другой стороны, затем нагрет так, чтобы атомы электродов диффундировали внутрь германиевой решетки, в результате чего атомы индия становятся акцепторами, а атомы сурьмы – донорами. Такая рекомбинация электронов и дырок в пленочных микротермобатареях позволяет изменять градиент напряжения, как во внутренней, так и во внешней цепи за счет диффузионных токов, которые влияют на работу выхода электронов из металлического фрикционного элемента. Это обстоятельство наталкивает на новый подход к выбору материалов пары трения, исходя из энергетического уровня их составляющих элементов.

Выводы. Таким образом, показано, что движущим фактором при работе микротермобатарей в режимах микротермоэлектрогенераторов и микротермо-электрохолодильников является градиент потенциала в их термоэлементах, формирующимся за счет рекомбинации электронов и ионов в слоях полупроводниковых пленок с p - n типами проводимости.

Список литературы

1. Вольченко Д.А. Методы прямого преобразования тепловой энергии в электрическую в парах трения тормозных устройств/ Д.А. Вольченко// Проблемы трибології. – 2010. –№2. – С.85–93.

2. *Новый* подход к тепловой динамике трения фрикционных узлов тормозных устройств (часть 4)/ М.В. Киндрачук, Д.А. Вольченко, Н.А.Вольченко [и др.]// Проблемы тертя та зношування: наук. техн. зб. – К.: НАУ, 2011. Вип. 56. – С. 55–70.

Кіндрачук М. В., Вольченко Д. О., Вольченко М. О., Криштопа С. І., Журавльов Д.Ю. **Нанотрибологія при контактній-термічній взаємодії в металополімерних парах тертя гальмівних пристроїв** // Проблемы тертя та зношування: наук.-техн. зб. – К.: НАУ, 2012. Вип. 58. – С. 5–16.

Розкриті елементи теорії контактній-термічної взаємодії в метало-полімерних парах тертя гальм при формуванні термоелементів термобатарей і їх можливої роботи в режимах мікротермоелектрогенераторів і мікротермоелектроохолодильників.

Рис. 3, список літ.: 2 найм.

Kindrachuk M.V., Volchenko D.A., Volchenko N.A., Kryshchopa S.I., Zhuravlev D.Y. **Nanotribology at contact-thermal co-operation in metal-polymer friction pairs of braking devices.** Reveals the elements of theory of contact-thermal co-operation in metal-polymer friction pairs of brakes at forming of thermoelements of thermopiles and work in the microthermoelectrogenerators and microthermoelectrorefrigerators regimes.

Стаття надійшла до редакції 25.09.2012