

УДК 669.017

**ДОСЛІДЖЕННЯ СТРУКТУРИ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ТОНКИХ ПЛІВОК  
НА ОСНОВІ ПІРИТУ, ОТРИМАНИХ ЗА VDS-ТЕХНОЛОГІЄЮ**

**Ю.П. Синицина**

*Національна металургійна академія України*

**Вступ.** Розвиток розробок у галузі створення нових літійових і літій-іонних первинних і вторинних хімічних джерел струму багато в чому визначається успіхами в рішенні проблеми вибору катодних матеріалів, що мають високу питому ємність. Незважаючи на те, що більшість граничних оксидів і сульфідів металів можуть бути потенційно використані як катодні матеріали, число хімічних сполук, які знаходять у цей час практичне застосування для цих цілей, досить обмежене.

**Формування проблеми** Одержання тонких наноструктурних плівок на разі є одним із найпрогресивніших напрямків науки й техніки. За допомогою нанотехнологій можна одержувати сучасні високоефективні джерела струму. Найбільше поширення одержали літійові джерела струму. Однією з можливостей сучасної енергетики є одержання тонких плівок на основі  $\text{FeS}_2$ .

Відомо, що пірит застосовується як активна речовина твердотілих хімічних джерел струму. Дані твердотілі елементи одержують за допомогою методів вакуумного напилювання речовини. Вакуум-термічний метод одержання матеріалу заснований на випарі речовини в об'ємі, який відкачали до певного значення вакууму. Ця речовина конденсується на підкладку. Метод вакуум-термічного напилювання реалізується за допомогою спеціальних вакуумних установок періодичної, напівбезперервної і безперервної дії, на яких можна наносити різні за складом і властивостями шари з різних джерел у єдиному технологічному циклі. При цьому виключається вплив повітря на кожний нанесений шар, тобто запобігається можливість окислювання, а також підвищується продуктивність за рахунок зменшення циклів відкачування робочих камер. Тому що пірит зазвичай розглядається в геології й хімії (він входить до складу мінералів і руд, з нього одержують сірчану кислоту), величезний інтерес становить можливість його вивчення з погляду тонкоплівкових матеріалів.

Лабораторний синтез цього природного мінералу пов'язаний із його використанням у літійових джерелах струму на основі апротонних (безводних) електролітів. Цей вибір обумовлений високою питомою ємністю  $\text{FeS}_2$  і його дешевизною порівняно з іншими твердофазними окислювачами, і нині він широко використовується в промисловості для одержання первинних і вторинних джерел струму [1].

Використання  $\text{FeS}_2$  у джерелах струму відкриває широкі перспективи. В останні роки з'явився значний інтерес до використання в джерелах струму як катодного матеріалу природного піриту.

Електрохімічні показники електродів на основі сульфідів заліза досліджувалося досить широко, й зараз літійові елементи, використовувані як первинні джерела струму й акумулятори, вийшли на рівень промислового виробництва [2].

Найбільш перспективним і технологічним процесом одержання різних покриттів є осадження плівок напилюванням за технологією VDS- процесу.

Цей метод має гарну теоретичну базу [3] і дозволяє пояснити механізм росту плівок, ґрунтуючись на законах геометричної оптики, кінетичної теорії газів, статичної фізики й термодинаміки.

Таким чином, більша споживана потужність (від  $8 \cdot 10^2$  до  $1,5 \cdot 10^4$  Вт), необхідність нагрівання підкладки (від 300 до 400°C), необхідність одержання високого вакууму (від  $1,33 \cdot 10^{-2}$  до  $1,33 \cdot 10^{-5}$  Па), а також складність одержання рівномірного покриття, що осаджується, на вертикальних стінках перехідних контактних отворів, обмежують можливості методу вакуум-термічного випару.

Основною відмінною ознакою VDS-технології, що відрізняє цей метод від традиційних вакуум-термічних технологій, є одержання високих концентрацій речовин, що випаровуються, в одиниці об'єму за допомогою локалізації системи випарник – підкладка у внутрішньому просторі вакуумної установки й створення умов для напрямного осадження часток. Одержання високого пересичення, що призводить до збільшення концентрацій випарованої речовини до 5–6 разів порівняно зі звичайними методами, дає ряд переваг, серед яких можливість гнучкого регулювання структури покриття (щільність, адгезія, рельєф) за рахунок зміни в часі інтенсивності парових потоків при одержанні мікрошарових, багатофазних, мікропористих та інших видів покриттів.

Використовуючи особливості цього методу, можна одержати тонкі плівки від декількох нанометрів до декількох сотень мікронів, як металів, так і їх оксидів, нітридів і сульфідів на металеву й неметалічну основу (підкладку) [4].

На сучасний момент найширше застосування одержав метод напилювання тонких плівок шляхом термічного випару у вакуумі. Основна перевага методу – його універсальність. На одній і тій же вакуумній установці можна одержати однорідні шари металів, сплавів, напівпровідників і діелектриків різної товщини, а також одержувати тонкі плівки з різномірних речовин із певним співвідношенням складових частин і різною товщиною кожного шару [5].

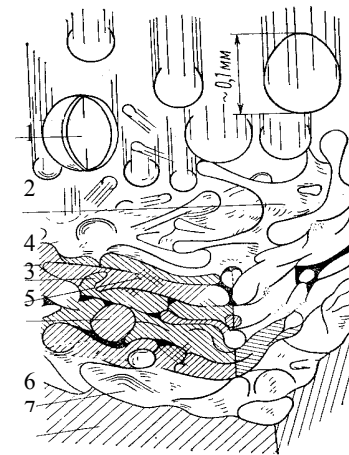
**Матеріали та дослідження.** Як вихідні матеріали для напилювання взяли порошок дисульфиду заліза складу  $\text{FeS}_2$  та сірки, що використали як початковий матеріал для отримання покриття VDS-методом; нержавіюча сталь товщиною 30 мкм, діаметром 17 мм, площа для напилювання становила  $227 \text{ мм}^2$  (як підкладка).

Якісний металографічний аналіз структури функціональних плівок проводили за допомогою світлового оптичного мікроскопа «АХІОМАТ» фірми ОРТОН (Німеччина) та растрового електронного мікроскопа JSM-35 фірми Jeol (Японія), кількісний металографічний аналіз проводили за допомогою EPIQUANT та методу виняткових січних, рентгеноструктурний фазовий аналіз – за допомогою ДРОН-3М.

**Результати роботи та обговорення.** При даному методі напилювання поверхню підкладки розташовують на відстані 35 мм від основного випарника. Покриття утвориться з окремих розплавлених часток, які з високою швидкістю стікаються з поверхнею підкладки й нашаровуються на ній.

Схема утворення покриття при напилюванні показана на рисунку 1.

При русі до основного металу у високотемпературному вакуумному середовищі частки перебувають у розплавленому стані. При зіткненні з поверхнею підкладки або поверхнею покриття, що утворилося раніше, частки розплющуються, утворюючи тонкий шар, механічно зчеплений з поверхнею підкладки або покриття. При напилюванні металу швидкість охолодження часток становить  $106\text{--}108^\circ\text{C}/\text{сек}$ , а при напилюванні кераміки –  $104\text{--}106^\circ\text{C}/\text{сек}$ , тому кристалізація рідких часток завершується у протіканні нещадно малого проміжку часу. Прилипання часток здійснюється за допомогою їх механічного зчеплення з макровиступами підкладки.



- 1 – частка розплавленого напилюваного матеріалу;
- 2 – частка при зіткненні з поверхнею;
- 3 – ділянка механічного зчеплення;
- 4 – ділянка локального зчеплення;
- 5 – не повністю розплавлена частка;
- 6 – поверхня основного матеріалу;
- 7 – основний матеріал;

*Рис. 1. Схема утворення покриття при напилюванні у вакуумі.*

У процесі напилювання часток одна на одну серед розплавлених часток трапляються й не повністю розплавлені.

Будь-який спосіб напилювання припускає рух нагрітих до рідкого стану часток у вакуумному середовищі від випарника до поверхні підкладки. Отримані покриття мають складну структуру, механізм утворення якої нерідко залишається незрозумілим. Рівень істинної температури поверхні основного матеріалу має велике значення для вивчення процесу напилення, однак зміна цієї температури пов'язана зі значними труднощами. Умови нагрівання основного матеріалу при напиленні залежать від використовуваного джерела теплової енергії, умов напилювання й виду напиленого матеріалу.

У галузі вивчення будови перехідної зони між основним матеріалом і покриттям залишається багато неясного. Покриття й основний матеріал практично завжди є різномірними за складом властивостями.

Поєднання напиленого покриття з основою здійснюється переважно за рахунок механічного зчеплення напилених часток із виступами й западинами на поверхні основи, утвореними попередньою обробкою.

Крім механічного зчеплення, міцність зчеплення покриття з основним матеріалом забезпечується за рахунок ряду інших механізмів, включаючи дифузію компонентів покриття в основний матеріал, сплавку й хімічну взаємодію.

Підвищення міцності зчеплення покриття досягається також за рахунок фізичних зв'язків під дією вандервальсових сил. Ці сили як сили міжатомного притягання можуть виникати тільки при зближенні часток покриття з поверхнею металу на відстань, близьку до параметра кристалічної ґратки. Адгезія за рахунок вандервальсових сил виникає на активованих ділянках поверхні основного матеріалу.

При зчепленні часток між собою усередині покриття діють ті ж механізми, що й при взаємодії покриття з поверхнею основного металу. Зокрема, взаємодія (прилипання) часток між собою досягається шляхом їх простого механічного зчеплення (анкерний ефект), а також за рахунок дифузії, епітаксії й фізичного зв'язку під дією вандервальсових сил.

У результаті наплення було отримано однорідну плівку із кристалічною структурою складу  $\text{FeS}_2$ .

Однорідна кристалічна структура плівки  $\text{FeS}_2$  представлена рівновісними зернами піриту (рис. 2). За результатами проведеного якісного металографічного аналізу не виявлено поверхневих дефектів, а саме розшарування, розтріскування поверхні плівки.

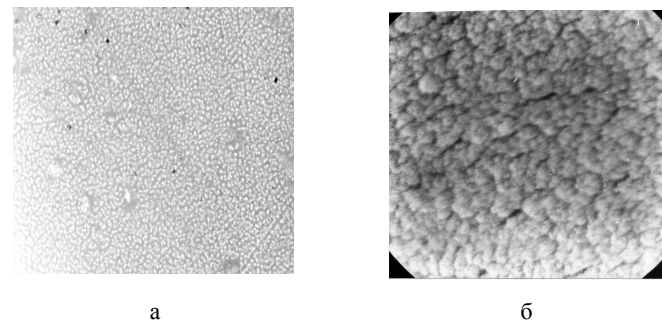


Рис. 2. Мікроструктура напленого піриту: а –  $\times 500$ ; б –  $\times 12000$ .

Однорідна структура функціональної плівки піриту була досягнута завдяки оптимальній кількості сірки в допоміжному випарнику, достатньої щільності пари, заданих температури підкладки та тривалості процесу. У процесі наплення одночасно відбувається випар піриту та сірки. Пари  $\text{FeS}_2$  і сірки в процесі дифундують одна в одну, що сприяє утворенню однорідної плівки піриту з кристалічною структурою.

За результатами рентгеноструктурного фазового аналізу склад функціональної плівки – пірит  $\text{FeS}_2$  з кристалічною структурою.

Для оцінки середнього розміру часток та об'ємної частки аморфної та кристалічної фаз був проведений кількісний металографічний аналіз за допомогою EPIQUANT та методу виняткових січних на фотографіях, отриманих за допомогою растрового електронного мікроскопа. Розмір зерен кристалічної структури коливається від 5,58 до 28 мкм.

#### ВИСНОВКИ

Найбільш сприятливим режимом отримання функціональних плівок на основі піриту є режим, який забезпечив отримання кристалічної однорідної структури покриття заданого складу, а саме піриту  $\text{FeS}_2$  без надлишкових фаз і включень, з оптимальними фізичними та механічними властивостями.

Така структура задовольняє вимогам до катодних матеріалів хімічних джерел струму, тому що забезпечить високі електрохімічні показники майбутніх електродів.

#### Література

1. Розанов Л.Н. Вакуумная техника. М.: Высшая школа, 1982.
2. Справочник оператора установок по нанесению покрытий в вакууме /Костржицкий А.И., Карпов В.Ф., Кабанченко М.П., Соловьева О.Н. – М.: Машиностроение, 1991. – 171 с.
3. Грашковский Я.М. Техника высокого вакуума. – М.: Мир, 1975. – 345 с.
4. Тонкие пленки в оптике и электронике. Под редакцией А.Ф. Селянина, В.И. Лапшина, И.Е. Проценко, В.М. Шулаева. г. Харьков, 2003 г.
5. Восторгов Г.А., Розанов Л.Н. Вакуумметры. Л.: Машиностроение, 1967.