

ХАОТИЧЕСКИЕ КОЛЕБАНИЯ В PVD ТЕХНОЛОГИИ УГЛЕВОДОРОДНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Аннотация. Dynamical behavior of damped Morse oscillator driven an external sinusoidal field of gas-discharge electronic gun has been studied as model of molecular system dissociation in PVD.

Ключевые слова: модель молекулярной динамики, нелинейный резонанс, хаотические колебания осциллятора Морзе, модель процесса диссоциации, PVD технология.

Постановка проблемы. Механизмам кристаллизации железоуглеродистых сплавов давно уделяется пристальное внимание со стороны исследователей металлургических процессов. Так в [1] рассмотрены возможные механизмы образования шаровидного графита в высокопрочном чугуне и особенности его строения с учётом фуллереновой природы железоуглеродистых сплавов. В работе [2] идентифицирована молекулярная форма углерода – фуллерены C60 - в железоуглеродистых сплавах, полученных методами классической металлургии, и показаны механизмы формирования фуллеренов в структуре сталей и чугунов. Речь идет, во-первых, об образовании фуллеренов при первичной кристаллизации и, во-вторых, о результатах структурных и фазовых превращений, протекающих при термических воздействиях. В результате проведенных исследований сделано заключение о роли фуллеренов как зародышей зернистой структуры железоуглеродистых сплавов.

Целью работы является разработка математической модели процесса диссоциации углеводородного прекурсора как первой фазы PVD технологии под воздействием высоко энергетичных потоков электронов для изучения процесса формирования фуллеритов (молекулярных кристаллов, образованных фуллеренами).

Основная часть. Электронные пучки являются концентрированными источниками энергии с высокой удельной мощностью ($10^8 \dots 10^{12} \text{Вт/м}^2$), которые успешно используются в электронно-

лучевых PVD технологиях (физическое парофазное осаждение) по получению пленочных покрытий в вакууме [4]. В проведенных исследованиях для получения пара нафталина ($C_{10}H_8$) и диссоциации его молекул использовались, созданные в НМетАУ низковакуумные газоразрядные электронные пушки (НГЭП), работающие в диапазоне давлений 1... 100 Па.

Характерной особенностью $C_{10}H_8$ является наличие двух бензольных колец, что может служить основой построения фуллерепа – усеченного икосаэдра, образованного 20 шестиугольниками и 12 пятиугольниками. Кроме того, условием для эффективного использования прекурсоров в PVD-технологии является малое значение отношения $\kappa = H/C$ [3]. Так для $\kappa(C_2H_2)=1$, $\kappa(CH_4)=4$, в тоже время для нафталина $\kappa(C_{10}H_8)=0,8$.

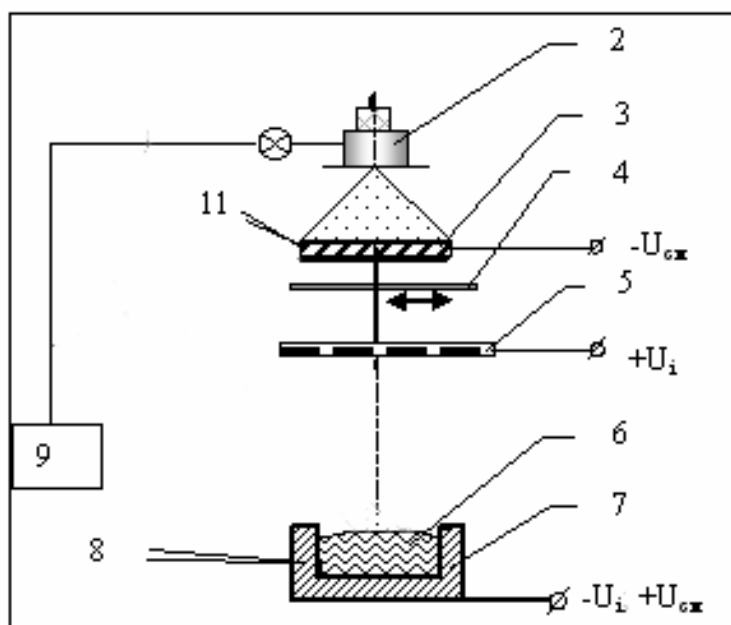


Рисунок 1 – Схема формирования покрытий с применением НГЭП:

2 – НГЭП; 3 – подложка; 4 – заслонка;

5 – анод ионизатора; 6 – испаряемый материал $C_{10}H_8$;

7 – тигель; 8, 11 – термопары; 9 – система поддува газа

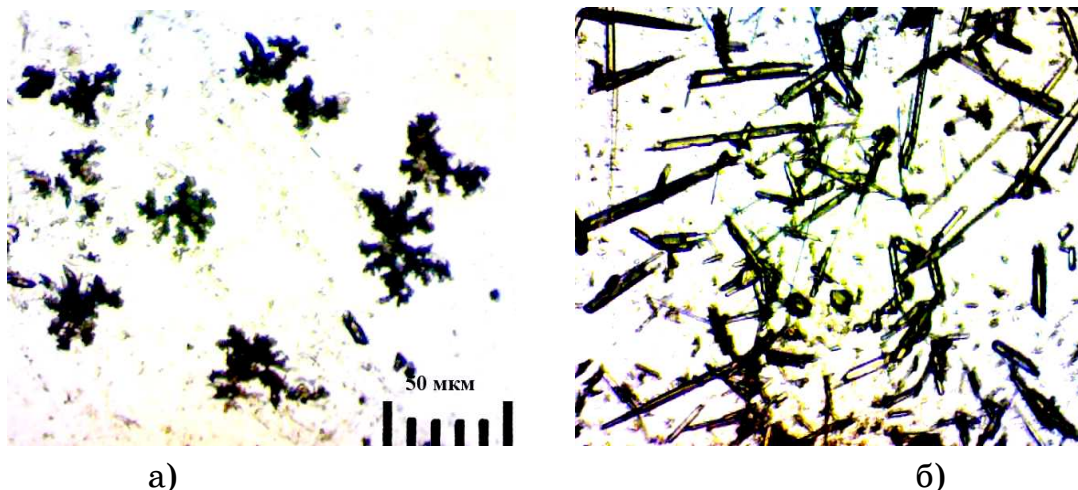


Рисунок 2 – Углеродное пленочное покрытие на стекле при малом времени экспозиции:

а) фуллериты C₆₀, б) игольчатые кристаллические структуры

Рассмотрим случай использования НГЭП для прекурсора C₁₀H₈ [4] при давлении паров P=133 Па, I=0,5, U=5kV, тогда концентрация электронов плазмы составила $n_e \approx 3 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$; а соответствующая электронная ленгмюровская частота плазмы

$$\omega_e = \sqrt{\frac{4\pi e^2}{m_e} n_e} = 5.64 \cdot 10^4 \sqrt{n_e} \approx 3 \cdot 10^{10} \text{ с}^{-1} \quad (1)$$

Фуллериты представляют собой молекулярные кристаллы с ван-дер-ваальсовскими взаимодействиями между молекулами C₆₀, образующими трехслойные плотнейшие шаровые упаковки.

Для PVD-технологии модель взаимодействия атомов, образующих молекулу, на основе концепции молекулярной динамики имеет вид осциллятора Морзе с диссипацией

$$x'' + \kappa' + (e^{-x} - e^{-2x}) = A \cos \omega t, \quad (2)$$

где x – смещение атома относительно положения равновесия, ω – относительная частота внешнего силового поля. Выражение (2) описывает нелинейную систему, с возможным существованием нелинейных резонансов и хаотических режимов колебаний [5]. Переход к которым вызывает аккумуляцию энергии внешнего поля в системе и как следствие диссоциацию молекул.

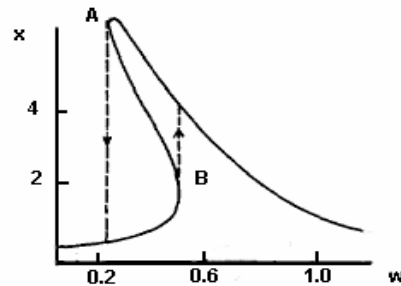


Рисунок 3 – Зависимость максимального значения x амплитуды (1) от относительной частоты внешнего силового поля (нелинейный резонанс первого порядка), А и В – точки возврата гистерезиса, «жирная» кривая – хаотические режимы

Одним из необходимых условий существования хаотических колебаний является положительное значение показателя Ляпунова (рис. 4).

Сценарием перехода к хаотическому поведению системы (2) является процесс удвоения периода колебаний x при изменении управляющего параметра, каким в рассматриваемом случае служит частота внешнего силового поля. В результате необходимым признаком хаотического режима является непрерывный Фурье-спектр x , ограниченный частотой внешнего силового поля.

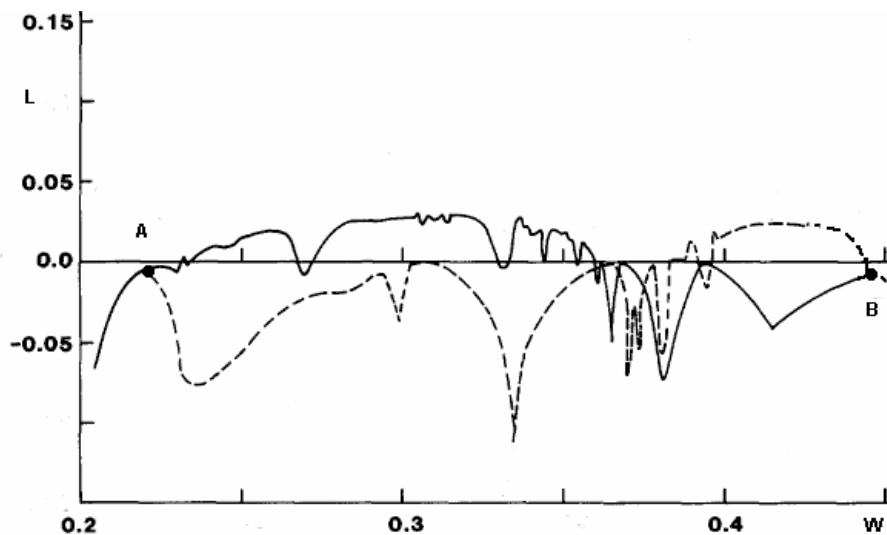


Рисунок 4 – Зависимость показателя Ляпунова от частоты внешнего силового поля: («сплошная» линия – нижняя ветка, «пунктирная» линия – верхняя ветка гистерезиса нелинейного резонанса), координаты точек А и В = 0,2238 и 0,4412, соответственно

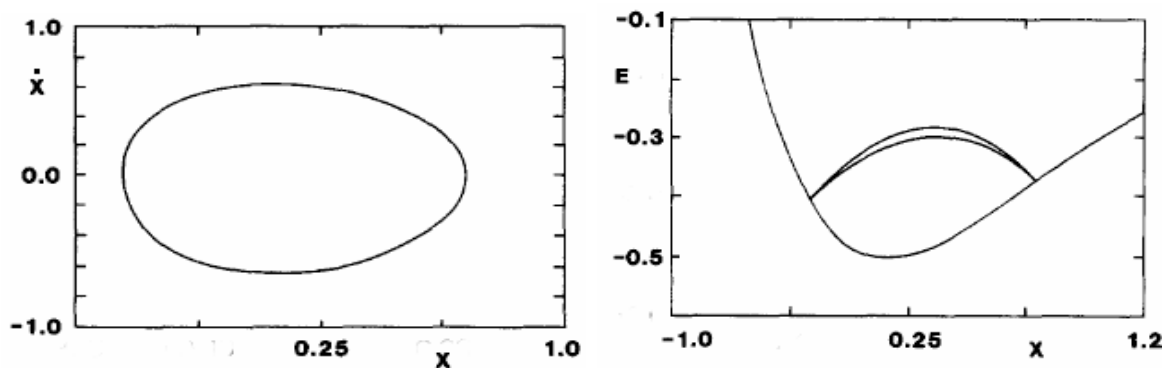


Рисунок 5 – Гармонический режим динамической системы (2),
а) фазовая траектория, б) изменение энергии системы (2)

Таким образом, области нелинейного резонанса (точка А) и хаотического режимов, выделенных «жирной» линией (рис. 3), отличаются существенно различными значениями x .

Существование двух областей хаотических режимов, принадлежащих одному нелинейному резонансу (рис. 3), формирует два сценария диссоциации и образования наноуглеродных структур (рис. 2), зависящих от роста или убывания частоты внешнего силового поля.

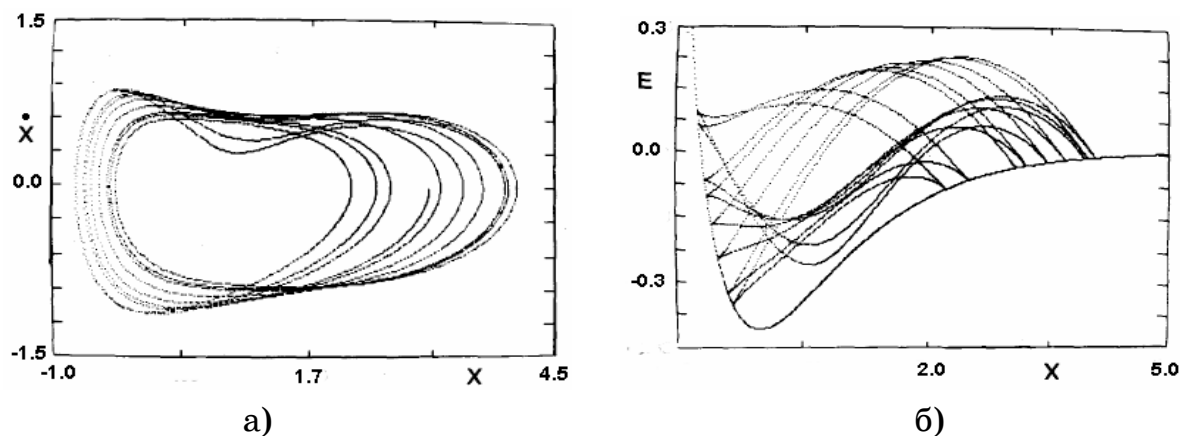


Рисунок 6 – Хаотический режим динамической системы (2),
а) фазовая траектория, б) изменение энергии системы (2)

Выводы. Проведенные исследования показали, во-первых, возможность PVD-технологии на основе низковакуумных газоразрядных электронных пушек, во-вторых, существование двух режимов и, соответственно, двух вариантов процесса диссоциации.

ЛИТЕРАТУРА

1. Давыдов С.В. Кристаллизация шаровидного графита в расплаве высокопрочного чугуна. // М.: Заготовительные производства в машиностроении, 2008, №3. – с. 3-8.
2. Закирничная М.М. Образование фуллеренов в углеродистых сталях и чугунах при кристаллизации и термических воздействиях: Дис... докт. тех. наук; 05.02.01. - Уфа: УГНТУ. - 2001.
3. Robertson J. Diamond-like amorphous carbon. //Materials Science and Engineering, 37, 2002, 129-281 p.
4. Тутык В.А. Исследование режима плазменно-пучкового разряда при работе газоразрядной электронной пушки. //Системні технології. Регіональний міжвузівський збірник наукових праць. – Випуск 5 (16). – Дніпропетровськ, 2010. – с. 73-76.
5. Mattox D.M. Physical vapor deposition. – New Mexico, 1998. P. 907.