

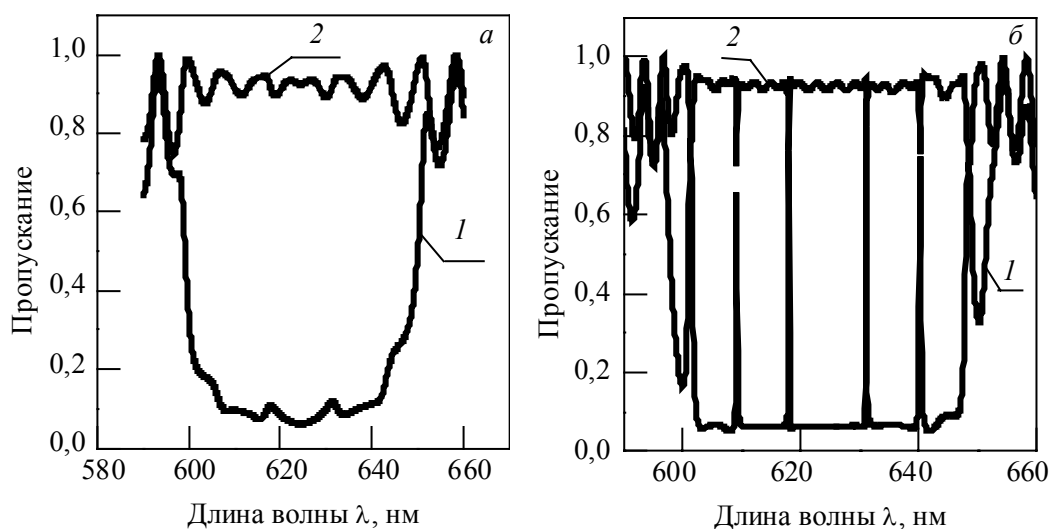


Рис. 1. Зависимость коэффициента пропускания многослойной среды для волны с левой круговой поляризацией – 1 и правой – 2:
а – один период, б – два периода

Литература

1. Electromagnetic Fields in Unconventional Materials and Structures. / Ed. by O.N. Singh and A. Lakhtakia. Wiley, New York, NY, USA, 2000, pp. 151–216.
2. Borzdov G. N. Frequency domain wave-splitting techniques // J. Math. Phys. 1997. V. 38. No 12. P. 6328–6366.

ЧАСТОТНЫЕ ЗАВИСИМОСТИ ИМПЕДАНСА ПОРИСТЫХ КОМПОЗИТОВ SI/SIO₂, ЗАПОЛНЕННЫХ ЖИДКОСТЬЮ

Д. А. Трофимчук

В, для создания катализаторов, сенсоров, что позволяет увеличить площадь соприкосновения материала устройства со внешней средой, и тем самым увеличить скорость протекания химических процессов (для катализаторов) либо повысить чувствительность (для сенсоров). Эффективность катализаторов и электродов в электрохимических реакциях во многом определяется их импедансом Z . На импеданс пористых материалов, заполненных жидкостью, влияет множество факторов. В том числе и величина и частотная промышленности пористые композиционные материалы используются, например зависимость Z пористых катализаторов и электродов зависит от диэлектрической проницаемости ϵ жидкости, заполняющей поры. Так как диэлектрическая проницаемость может измениться в ходе электрохимических реакций либо под действием молекулярных сил в тонких адсорбционных слоях, то изучение влияния диэлектрической проницаемости на импеданс пористого материалов является актуальной проблемой.

Цель работы — изучение частотных зависимостей действительной и мнимой частей импеданса пористых композитов Si/SiO₂, наполненных водой и трансформаторным маслом.

1. МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Композиты изготавливали золь-гель методом на основе тетраэтилортосиликата [1] и измельченного (средний размер частиц < 15 мкм) кремния; содержание кремния ~ 65 мас %. Конечная температура термообработки композита в гелии — 1000 °С. Большое содержание кремния «затрудняло» процессы коалесценции кремнеземовых глобул, уменьшало усадку ксерогелей, и в результате образцы композита имели пористую структуру. Наличие пор косвенно подтверждается измерениями зависимостей действительной части электропроводности от температуры. При росте температуры от комнатной и выше зависимость имеет N-образную форму. Уменьшение электропроводности в окрестности 60–70 °С обусловлено испарением влаги из пор.

Образцы имели форму прямоугольного параллелепипеда с размерами 10×5×1.5 мм. Контакты площадью 10×5 мм² наносили серебряной пастой. Измерения выполнялись на переменном токе с использованием измерителей иммитанса ВМ-507, Е7-12, Е7-14. Амплитуда напряжения переменного тока для приборов Е7-12 и Е7-14 не превышала 25 и 40 мВ, соответственно, для ВМ-507 — 90 мВ. На приборе ВМ-507 измерения проводились в диапазоне частот от 5 Гц до 500 кГц. Погрешность измерений не превышала 3 %.

Первоначальные измерения выполнялись на исходном образце, когда поры композита заполнены воздухом. Регистрировались зависимости импеданса Z от частоты переменного тока $\omega = 2\pi f$ в диапазоне 5 Гц — 500 кГц. Введение Н₂О в композит выполняли путем погружения образца в воду примерно на половину высоты. Заполнение пор контролировалось изменением действительной части электропроводности на частоте 1 МГц. Достижение стационарного состояния занимало около двух часов. Далее проводились измерения зависимости $Z(\omega)$. После этого образец высушивался в печи в течении нескольких часов при температуре 180°С, заполнялся трансформаторным маслом способом, указанным выше, и вновь проводились измерения $Z(\omega)$.

2. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Несмотря на большое содержание проводящей фазы (Si) 65 мас.%, композиты Si/SiO₂ находились на диэлектрической стороне перехода ди-

электрик – металл (удельная электропроводность – 0,6 мСм/см). На переменном токе в композитах Si/SiO₂ кластеры частиц кремния без прослоек SiO₂ обладают преимущественно активным сопротивлением [2, 3]. Полное сопротивление кластеров с прослойками SiO₂ кроме активного сопротивления включает и реактивное [2, 3], соотношение между величинами которых зависит от частоты. Следовательно, образцы композита Si/SiO₂ до порога протекания могут быть представлены эквивалентной схемой замещения, состоящей из параллельной $R_{\text{SiO}_2}C_{\text{SiO}_2}$ цепи с последовательно присоединенным к ней резистором (рис. 1). Параллельная $R_{\text{SiO}_2}C_{\text{SiO}_2}$ цепь соответствует эффективному значению емкости C_{SiO_2} и сопротивления R_{SiO_2} диэлектрических прослоек, соединяющих кластеры кремниевых частиц. Сопротивление R_{Si} добавочного резистора включает в себя сопротивления кластеров, состоящих только из частиц кремния. В пористых композитах необходимо ввести третью фазу, а именно поры, заполненные соответственно воздухом, водой или трансформаторным маслом. Учет третьей фазы приводит к появлению в эквивалентной схеме нового элемента – шунтирующего (рис. 2) исходную схему конденсатора C_x , емкость которого соответствует эффективной емкости заполненных жидкостью открытых пор.

На основании измерений были построены нормированные частотные зависимости действительной и мнимой частей импеданса (рис. 3 и рис. 4). Как видно из графика зависимости $Z'/Z'_{\text{max}}(\omega)$, заполнение пор жидкостью приводит к сдвигу участка дисперсионного спада в сторону более низких частот. Заполнение пор жидкостью также повлияло на зависимость $Z''/Z''_{\text{max}}(\omega)$, сместив максимум в сторону более низких частот. Максимум дисперсии соответствует условию $\omega R_{\text{SiO}_2}C = 1$, где C – суммарная емкость диэлектрических прослоек SiO₂ и пор, которые могут быть заполнены воздухом, водой или маслом. При заполнении пор жидкостями $C = C_x + C_{\text{SiO}_2}$. Так как диэлектрическая проницаемость воды и масла больше диэлектрической проницаемости воздуха, то смещение максимума дисперсии происходит в сторону более низких частот. В случае масла смещение в частоте составило 1150 Гц, в случае воды — 1275 Гц. Зная значения всех трех максимумов зависимостей $Z''/Z''_{\text{max}}(\omega)$, можно было оценочно рассчитать величины диэлектрических проницаемостей воды и масла в порах композита: $\epsilon_{\text{вода}} = 50$ (табличное значение $\epsilon_{\text{вода}} = 81$ [4]), $\epsilon_{\text{масло}} = 8$ ($\epsilon_{\text{масло}} = 2.1$ [4]). Несоответствие истинным значениям диэлектрических проницаемостей может быть вызвано как отличиями свойств тонких слоев жидкостей в нанопорах композита, так и грубостью выбранной модели, а также заполнением пор не водой, а смесью вода-воздух, и не маслом, а смесью вода-масло.

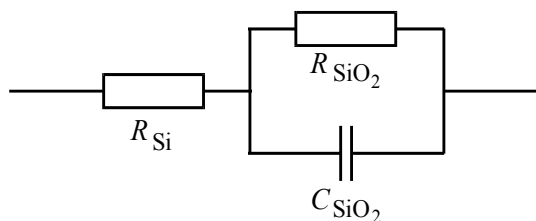


Рис. 1. Эквивалентная схема замещения "сухого" композита SiO₂

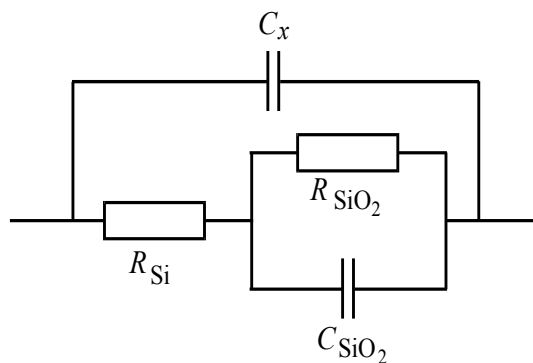


Рис. 2. Эквивалентная схема замещения композита SiO₂, поры которого наполнены жидкостью

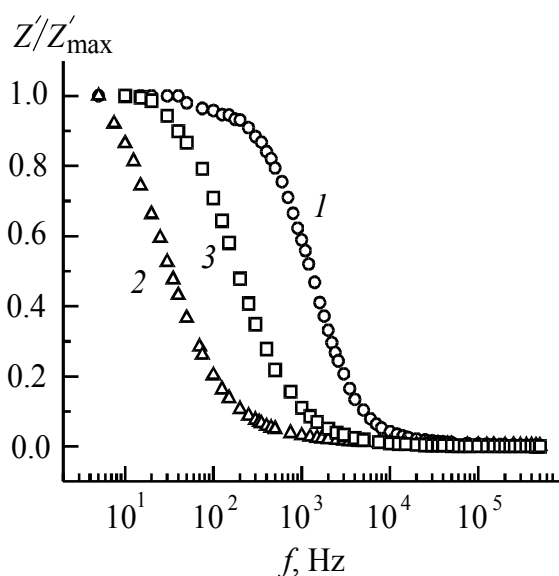


Рис. 3. Нормированные зависимости действительной части импеданса композитов от частоты переменного тока: 1 – сухой; 2 – в порах вода; 3 – в порах масло

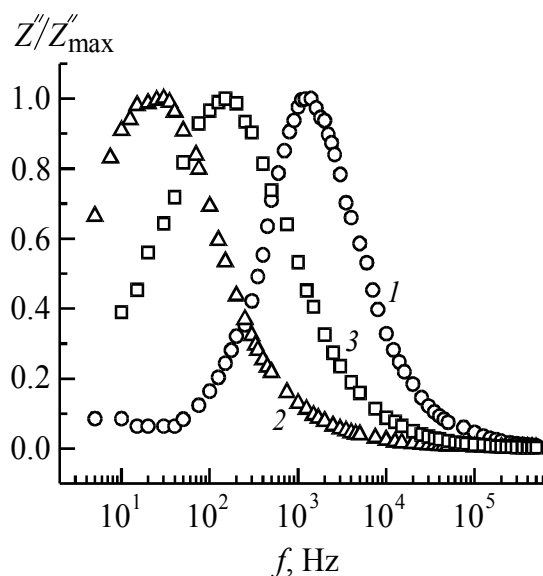


Рис. 4. Нормированные зависимости мнимой части импеданса композитов от частоты переменного тока: 1 – сухой; 2 – в порах вода; 3 – в порах масло

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, в работе были исследованы частотные зависимости действительной и мнимой частей импеданса композита Si/SiO₂ (массовая концентрация Si 65 %), поры которого заполнены водой или трансформаторным маслом. Предложена эквивалентная схема замещения композита. Показано, что измерения зависимостей $Z'/Z'_{\max}(\omega)$ и $Z''/Z''_{\max}(\omega)$ позволяют оценочно определить значения диэлектрических проницаемостей воды и трансформаторного масла в порах композита.

Литература

1. Подденежный Е. Н., Бойко А. А. Золь-гель синтез оптического кварцевого стекла. Гомель: ГГТУ им. П. О. Сухого. 2002. 210 с.
2. Нестационарная импедансная спектроскопия композитов Si/SiO₂ до порога протекания / Поклонский Н. А., Горбачук Н. И, Потоцкий И. В., Трофимчук Д. А. // Тез. докл. «Кремний-2003», Москва, 26–30 мая 2003 / М.: МИСиС, 2003. С. 249–251.
3. Efros A. L., Shklovskii B. I. Critical behavior of conductivity and dielectric constant the metal-non-metal transition threshold // Phys. stat. sol. (b). —1976. V. 76, No 2. P. 475–485.
4. Физические величины: Справочник / Под. ред. И. С. Григорьева, Е. З. Мейлихова. М.: Энергоатомиздат, 1991. 1232 с.

ЭЛЕМЕНТНЫЙ СОСТАВ И ТРИБОЛОГИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ГРАДИЕНТНЫХ ПОКРЫТИЙ Ti-Cr-N

Е. В. Ухова

В настоящее время для защиты машин и механизмов и улучшения качества инструментов перспективным является использование тройных нитридных систем на основе переходных металлов [1]. Так как состав этих покрытий можно варьировать в широком диапазоне, то свойства, такие как упругость, твердость, устойчивость к коррозии могут быть управляемы, чтобы оптимизировать общие характеристики покрытия. Более того, эти покрытия часто демонстрируют мелкозернистую и деформированную структуру, что приводит к высокой твердости пленок. Переход от тройных систем с постоянным составом к градиентным тройным покрытиям с переменной концентрацией элементов, как на межфазной границе, так и внутри покрытия позволят повысить адгезию и улучшить механические свойства.

Поэтому целью данной работы являлось исследование распределения по глубине элементного состава покрытий Ti-Cr-N, сформированных методом вакуумно-дугового осаждения.

Градиентные системы Ti-Cr-N формировались методом конденсации из плазменной фазы в вакууме с ионной бомбардировкой поверхности образцов при совмещении плазменных потоков титана и хрома переменной плотности в остаточной атмосфере азота [2]. Покрытия осаждались на углеродистую сталь Ст3 (<0.18 вес. % C) и монокристаллическую подложку Si (100). Перед осаждением поверхность подложек обрабатывалась ионами хрома в течение одной минуты при потенциале подложки – 1 кВ, токе дуги хромового катода 100 А и давлении в камере 10⁻³ Па. Хром был выбран для ионной очистки в связи с хорошей адгезией его со стальной подложкой. Данная обработка обеспечивала нагрев подложек до температуры 450 °С. Покрытия формировались при изменении токов