

ка (рис.2) и величины выходного сигнала (см. рис.1) – при анализе NO_2 достигается при 200°C . При этой рабочей температуре для сенсоров, приготовленных золь-гель методом, наблюдается логарифмическая зависимость выходного сигнала от концентрации диоксида азота (рис.3).

Таким образом, пленки оксида индия, приготовленные золь-гель методом, отличаются значительно большей чувствительностью к NO_2 по сравнению с пленками, полученными с помощью традиционного метода электронно-лучевого напыления. Сенсоры с пленочным чувствительным элементом на основе оксида индия, приготовленные золь-гель методом, могут быть использованы для детектирования низких концентраций диоксида азота (200–4000 ppb) в воздухе.

Исследование выполнено в Центре аналитических исследований поверхности и сенсоров Института физической и теоретической химии Тюбингенского университета (Германия) при финансовой поддержке DAAD.

1. Yasukawa Y., Seki T., Muramatsu J. et al. // *Sensors and Actuators B*. 1993. V.13–14. №3. P.613.
2. Takada T., Tanjou H., Satio T., Harrada K. // *Ibid*. 1995. V.24–25. №3. P.548.
3. Orlik D.R., Ivanovskaya M.I., Branitsky G.A., Bogdanov P.A. // *Tech. Digest of Int. Conf. "Sensors/Techno"*. Sankt-Peterburg. 1993. P.68.
4. Jeong J.I., Moon J.M., Hong J.H. et al. // *J.Vac.Sci.Technol.A*. 1996. V.14. P.293.
5. Schierbaum K.-D., Vaihinger S., Göpel W. et al. // *Sensors and Actuators B*. 1995. V.1. №3. P.548.
6. Madou M.J., Morrison S.R. *Chemical Sensing with Solid State Devices*. New York, 1989.
7. Киселев В.Ф., Крылов О.В. *Электронные явления в адсорбции и катализе на полупроводниках и диэлектриках*. М., 1979.
8. Göpel W., Schierbaum K.-D. // *Sensors and Actuators B*. 1995. V.26–27. №1. P.1.
9. Tamaki J., Zhang Z., Fujimori K. et al. // *J. Electrochem. Soc.* 1994. V.141. №8. P.2207.
10. Gurlo A., Ivanovskaya M., Pfau A. et al. // *Tech. Digest, E-MRS Spring Meeting 1996*. Strasbourg (France), June 4–7, 1996. Strasbourg, 1996. P.18.

Поступила в редакцию 28.01.97.

УДК 539.216.2:541.138.3

Н.П.ОСИПОВИЧ, Е.А.СТРЕЛЬЦОВ, Л.С.ИВАШКЕВИЧ, А.С.ЛЯХОВ

ЭЛЕКТРООСАЖДЕНИЕ ПЛЕНОК $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x$ В УСЛОВИЯХ ПЕРИОДИЧЕСКОГО ИЗМЕНЕНИЯ УРОВНЯ ПОЛЯРИЗАЦИИ

The possibility of electrodeposition of solid solutions in system Pb–Se–Te from aqueous acidic solutions, containing Se(IV), Te(IV) and Pb(II), has been demonstrated. It is found, that periodic mode of electrodeposition permits to obtain multilayer periodic structures $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{PbSe}_{1-y}\text{Te}_y$ with periods $\Lambda=2,5-10$ nm.

Значительный прогресс в области электрохимии полупроводников, достигнутый в последние два десятилетия, показал, что электрохимический метод весьма перспективен для получения сверхтонких пленок и наноструктур [1]. В значительной мере успехи в электроосаждении полупроводников связаны с развитием работ по электрокристаллизации эпитаксиальных пленок [2–4], синтезу квантоворазмерных полупроводников [5,6] и получению многослойных периодических структур (МПС) [7–9]. Электрохимическое получение МПС достигается при периодическом изменении поляризации рабочего электрода. При этом может быть использован периодический режим как по току [7], так и потенциалу [9]. Во втором случае образуются МПС с более резким изменением концентрации компонентов на межслойной границе [10].

Настоящая работа посвящена исследованию особенностей электроосаждения многослойных систем $\text{PbSe}_{1-x}\text{Te}_x/\text{PbSe}_{1-y}\text{Te}_y$ при периодическом изменении уровня поляризации. Селенид и теллурид свинца, а также твердые растворы и МПС на их основе относятся к узкозонным полупроводникам и широко используются в электронике. Нами было установлено, что как пленки индивидуальных халькогенидов свинца PbSe и PbTe [11], так и пленки на основе их твердых растворов получают в результате совместного катодного восстановления анионных форм Se(IV), Te(IV) и катионных форм Pb(II). Образование непрерывного ряда твердых растворов в системе Pb–Se–Te позволяет надеяться, что периодическое изменение условий электроосаждения (потенциала рабочего электрода) будет приводить к периодическому изменению состава селенида-теллурида свинца и, следовательно, к формированию МПС.

Электрохимическое формирование пленок осуществлялось из раствора состава $5 \cdot 10^{-2}$ М $\text{Pb}(\text{NO}_3)_2 + 1 \cdot 10^{-3}$ М $\text{SeO}_2 + 0,6 \cdot 10^{-3}$ М $\text{TeO}_2 + 1 \cdot 10^{-1}$ М HNO_3 . В качестве рабочего электрода использовался монокристаллический кремний ориентации (100), на поверхность которого в вакууме напылялась пленка платины толщиной 100 нм. Рентгенографическое исследование проводилось на дифрактометре HZG 4A (Carl Zeiss, Jena). Излучение CuK_α (никелевый фильтр). Электронно-микроскопические снимки получены на растровом электронном микроскопе S-806 (Hitachi, Japan).

Электроосаждение пленок осуществлялось в потенциостатических условиях при двух значениях потенциалов электрода — $E_1=0$ В и $E_2=-0,3$ В (н.х.с.э.). Нами было установлено, что в растворе указанного состава формируются пленки индивидуального селенида свинца PbSe (при E_1) и $\text{PbSe}_{0,64}\text{Te}_{0,36}$ (при E_2). Состав пленок получен на основании оцененных рентгенографически параметров элементарных ячеек кристаллических решеток (0,6124 нм для PbSe и 0,6238 нм для $\text{PbSe}_{0,64}\text{Te}_{0,36}$).

Электросинтез МПС проводился в условиях периодического изменения уровня поляризации ($E_1=0$ В и $E_2=-0,3$ В) с тем, чтобы формируемая МПС состояла из слоев $\text{PbSe}/\text{PbSe}_{0,64}\text{Te}_{0,36}$. Время поляризации электрода t_1 (для E_1) и t_2 (для E_2) задавали с учетом требуемой толщины (l) планарных слоев. Периоды МПС ($\Lambda_F=l_1+l_2$) оценивались на основании закона Фарадея.

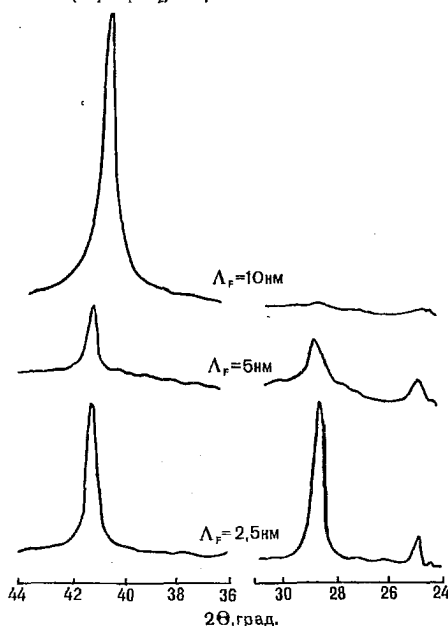


Рис.1. Рентгенограммы пленок с $\Lambda_F=2,5$ нм, 5 нм и 10 нм

Были получены пленки, в которых расчетная величина Λ_F изменялась от 2,5 нм до 200 нм. Рентгенограммы данных пленок представлены на рис.1–3. Характерной чертой дифракционной картины при $\Lambda_F=2,5\text{--}10$ нм является наличие только рефлексов, соответствующих "усредненной решетке" (см. рис.1). Такая картина может реализоваться в двух случаях: 1) кристаллиты пленки состоят из однородного твердого раствора приблизительного состава $\text{PbSe}_{0,82}\text{Te}_{0,18}$; 2) кристаллиты пленки являются однородной сверхрешеткой с периодически изменяющимися композиционным составом и параметром элементарной ячейки, при этом положения рефлексов на рентгенограмме соответствуют усредненному по объему кристаллита параметру элементарной ячейки (а также усредненному составу). При $\Lambda_F=15\text{--}30$ нм наряду с острыми рефлексами от "усредненной решетки" наблюдаются еще по два рефлекса (со стороны больших и меньших углов от них), положения которых соответствуют фазам, формируемым при E_1 и E_2 , т.е. PbSe и $\text{PbSe}_{0,64}\text{Te}_{0,36}$ (см.рис.2). При $\Lambda_F>50$ нм на рентгенограммах пленок отсутствуют рефлексы, соответствующие "усредненной решетке", и дифракционная картина обусловлена наличием в пленках двух фаз — PbSe и $\text{PbSe}_{0,64}\text{Te}_{0,36}$ (см.рис.3).

Электронно-микроскопическое исследование показало, что электроосажденные пленки имеют глобулярную структуру с размером глобул 50–100 нм. Размер кристаллитов, оцененный рентгенографически на основании уширения рефлексов, составляет около 50 нм (предполагалось отсутствие микронапряжений), что согласуется с электронно-микроскопическими данными.

Проведенное в [12] исследование закономерностей формирования многослойных систем халькогенидов свинца PbS/PbSe , PbS/PbTe и PbSe/PbTe путем термического осаждения в вакууме показало, что минимальный период сверхрешетки из слоев PbS/PbSe с фактором несоответствия $f=0,0315$ составляет $\Lambda_{\min}=0,9$ нм. При $\Lambda<\Lambda_{\min}$ происходит интердиффузионное перемешивание слоев. С ростом величины f от 0,0315 (МПС PbS/PbSe) до 0,0835 (МПС PbS/PbTe)

происходит увеличение $\Lambda_{\min}$ до 4 нм. По данным [12], при увеличении f наблюдается также увеличение критической толщины слоя $l_{\text{кр}}$, при которой происходит срыв когерентности в результате введения дислокаций несоответствия на границе слоев. Так, для МПС PbS/PbSe $l_{\text{кр}} = 6\text{--}12$ нм, в то время как для МПС PbSe/PbTe $l_{\text{кр}} = 3,5\text{--}4$ нм ($f = 0,0525$).

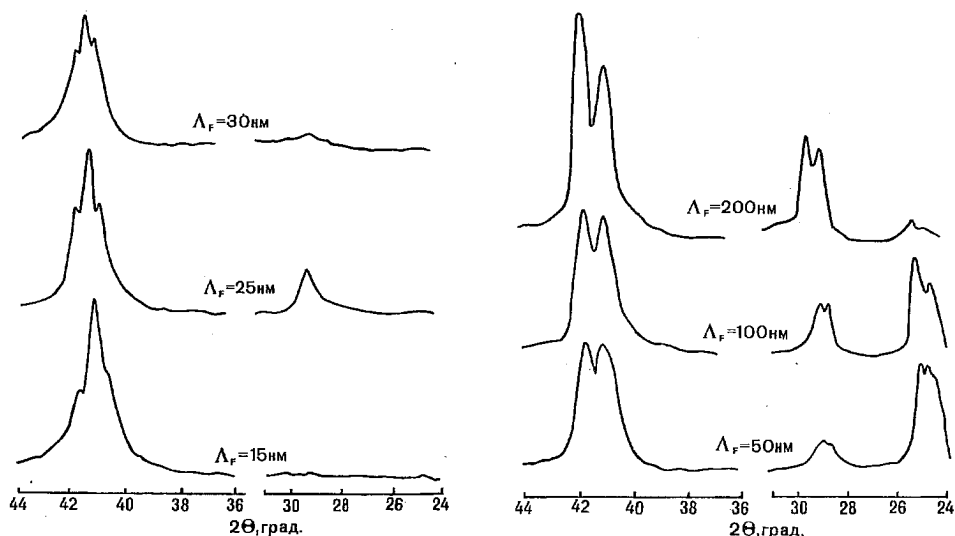


Рис.2. Рентгенограммы пленок с $\Lambda_F = 15$ нм, 25 нм и 30 нм

Рис.3. Рентгенограммы пленок с $\Lambda_F = 50$ нм, 100 нм и 200 нм

При электрохимическом получении МПС PbSe/PbSe_{0,64}Te_{0,36} рассогласование периодов элементарных ячеек составляет $f = 0,0184$. С учетом установленных экспериментально данных [12], следует ожидать, что для значения $f = 0,0184$ $\Lambda_{\min} \leq 1$ нм и $l_{\text{кр}} \geq 10$ нм. Данная оценка достаточно надежна, так как в работе [12] при получении сверхрешеток на основе планарных слоев различных халькогенидов свинца конденсация халькогенидов осуществлялась при температуре 523–573 К. Для комнатной температуры (при которой осуществлялся синтез МПС в настоящей работе) ввиду менее интенсивного интердиффузионного перемешивания значение $\Lambda_{\min}$ должно быть еще меньше. Это дает основания полагать, что в пленках, электроосажденных в условиях периодического изменения потенциала, интердиффузионного перемешивания слоев не происходит, а пленки с $\Lambda_F = 2,5\text{--}10$ нм (см.рис.1) являются сверхрешетками. Так как размер кристаллитов составляет около 50 нм, то они образованы всего 20 бислоями для $\Lambda_F = 2,5$ нм и 5 бислоями для $\Lambda_F = 10$ нм. Небольшое число периодов повторения в пределах кристаллита, по-видимому, является причиной отсутствия на рентгенограммах данных пленок рефлексов-сателлитов на основных брэгговских отражениях, что свойственно сверхрешеточным структурам. Подтверждением того, что в настоящей работе получены пленки со сверхрешеточной структурой, является обнаруженная зависимость фазового состава пленок от величины Λ_F . Переход от когерентного рассеяния к гетерофазному при изменении Λ_F от 10 нм к 15 нм (см.рис.1,2) согласуется с тем, что ожидаемая критическая толщина для данной МПС составляет несколько более 10 нм. Этот результат свидетельствует о наличии напряжений на межслоевой границе при толщинах слоев менее критической и, следовательно, о когерентном характере этой границы. При толщинах слоев, близких к размеру кристаллитов (≈ 50 нм), наблюдается формирование двух фаз – PbSe и PbSe_{0,64}Te_{0,36}.

Приведенные экспериментальные результаты демонстрируют возможность получения твердых растворов и МПС в системе Pb–Se–Te в условиях периодического изменения уровня поляризации. Настоящее исследование показывает, что МПС PbSe/PbSe_{0,64}Te_{0,36} формируются лишь при толщинах слоев, соответствующих $\Lambda_F = 2,5\text{--}10$ нм. При $\Lambda_F > 12$ нм пленки являются гетерофазными и состоят из фаз PbSe и PbSe_{0,64}Te_{0,36}.

2. Lincot D., Kampmann A., Mokili B. et al. // Appl. Phys. Lett. 1995. V.67. №16. P.2355.
3. Gregory B.W., Stickney J.L. // J. Electroanal. Chem. 1991. V.300. №1–2. P.543.
4. Gregory B.W., Stickney J.L. // J. Electroanal. Soc. 1991. V.138. №5. P.1279.
5. Golan Y., Margulis L., Rubinstein I., Hodes G. // Langmuir. 1992. V.8. P.749.
6. Golan Y., Margulis L., Hodes G. et al. // Surf. Sci. 1994. V.311. P.L633.
7. Switzer J.A., Shane M.J., Phillips R.J. // Science. 1990. V.247. P.444.
8. Switzer J.A., Hung C.J., Breyfogle B.E. et al. // Science. 1994. V.264. P.1573.
9. Switzer J.A., Phillips R.J., Golden T.D. // Appl. Phys. Lett. 1995. V.66. №7. P.819.
10. Switzer J.A. Nanoscale Probes of the Solid/Liquid Interface. (Kluwer Academic Publishers). 1995. P.249.
11. Стрельцов Е.А., Осипович Н.П., Ляхов А.С., Ивашкевич Л.С. // Докл. АН Беларуси. 1997. Т.41. №1–2. С.69.
12. Борисова С.С., Михайлов И.Ф., Палатник Л.С. и др. // Кристаллография. 1989. Т.34. Вып.3. С.716.

Поступила в редакцию 27.02.97.

УДК 621.793

И.Г.НОВОТОРЦЕВА, Т.В.ГАЕВСКАЯ

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОМПОЗИЦИОННЫХ ПОКРЫТИЙ НА ОСНОВЕ НИКЕЛЯ НА ИХ МИКРОТВЕРДОСТЬ

The composite nickel-boron-diamond films microhardness is shown to be 1,5–2 times higher than this one of electrodeposited nickel-boron and nickel-diamond films and 3–4 times higher than microhardness of pure nickel.

Электрохимически осаждаемые пленочные покрытия никель-бор (Ni-B) и композиционные пленочные покрытия (КЭП) никель-ультрадисперсный алмаз (Ni-УДА) зарекомендовали себя в качестве износостойких материалов в приборостроении, машиностроении, при изготовлении прессформ, а также для восстановления изношенных деталей машин и механизмов. Наряду с износостойкостью, одним из определяющих критериев применения данных покрытий является их высокая микротвердость.

Микротвердость металлических покрытий зависит от их химического состава, морфологии, микроструктуры, а также размеров зерна. На эти параметры сложным и теоретически не прогнозируемым в настоящее время образом влияют состав раствора и условия осаждения покрытий. Микротвердость пленочных покрытий Ni-B и влияющие на нее факторы изучены достаточно детально [1–3], но практически отсутствуют данные по микротвердости КЭП Ni-УДА, а также покрытий, содержащих одновременно ультрадисперсный алмаз и бор.

Цель данной работы – исследование влияния химического состава пленок и условий термической обработки на микротвердость пленочных покрытий Ni-B, Ni-УДА и Ni-B-УДА.

Осаждение композиционных покрытий проводили из электролита никелирования состава (г/л): $\text{NiSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ – 250, $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ – 35, Na_2SO_4 – 35, H_3BO_3 – 35 (рН 4,2) при $T = 50^\circ\text{C}$ и $i_k = 2 \text{ А/дм}^2$ [1]. В качестве подложки использовали алюминиевый сплав Д16-АТ, поверхность которого подвергали специальной обработке для улучшения сцепления осаждаемого покрытия с основой. В качестве дисперсной фазы использовали УДА, являющийся продуктом детонационного превращения взрывчатых веществ, с размером 3–5 нм, развитой удельной поверхностью 200–450 м²/г [5]. УДА вводили в раствор в виде водной суспензии в количестве 0–20 г/л. В качестве борсодержащего соединения использовали декагидроборат натрия, концентрацию которого в растворе изменяли от 0 до 2,0 г/л. Количество бора в осаждаемых пленках определяли методом потенциометрического титрования [6], ультрадисперсного алмаза – сжиганием покрытия в токе кислорода с последующим кулонометрическим определением CO_2 . Прогрев образцов проводили в инертной атмосфере аргона при температурах 300, 400, 500 $^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Микроструктуру пленок изучали рентгенодифракционным методом. Съемку рентгенограмм осуществляли на дифрактометре HZG 4A на CoK_α -излучении. Микротвердость измеряли на горизонтальной поверхности покрытий толщиной 25–30 мкм на микротвердометре ПМТ-3 при нагрузке на индентор 100 г. На каждом образце проводили не менее 10 измерений. Отклонение отдельных измерений от среднего значения не превышало 2,5%.

При исследовании химического состава пленочных покрытий Ni-B установлено, что содержание бора в пленках никеля, осажденных при $T = 50^\circ\text{C}$ и