

Федеральное государственное автономное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

На правах рукописи

Ан Владимир Вилорьевич

ЗАКОНОМЕРНОСТИ ПОЛУЧЕНИЯ НАНОСТРУКТУРНЫХ ОКСИДОВ И  
ХАЛЬКОГЕНИДОВ МЕТАЛЛОВ (Cu, Zn, Sn, Mo, W) И МАТЕРИАЛЫ НА ИХ  
ОСНОВЕ ДЛЯ ТРИБОТЕХНИКИ И ФОТОВОЛЬТАИКИ

05.16.08 – Нанотехнологии и наноматериалы (химия и химическая технология)

Диссертация на соискание ученой степени  
доктора химических наук

Научный консультант

д.т.н.

Погребенков В.М.

Томск – 2019

## СОДЕРЖАНИЕ

|   |    |
|---|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....   | 8  |
| ГЛАВА 1. Свойства и методы получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W), фотовольтаических и триботехнических материалов на их основе. Аналитический обзор..... | 20 |
| 1.1 Свойства оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) .....   | 20 |
| 1.1.1 Сравнение кристаллической структуры оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W).....   | 20 |
| 1.1.2 Физические и химические свойства оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W).....  | 22 |
| 1.1.3 Физические и химические свойства оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) в наноструктурном состоянии .....   | 23 |
| 1.2 Методы получения оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) в наноструктурном состоянии.....  | 24 |
| 1.2.1 Получение нанодисперсного оксида цинка.....   | 24 |
| 1.2.2 Синтез нанодисперсных порошков металлов и их соединений с помощью электрического взрыва проводников .....   | 26 |
| 1.2.3 Получение нанодисперсных порошков металлов методом электроискровой эрозии .....   | 32 |
| 1.2.4 Получение нанодисперсных и тонкопленочных дисульфидов молибдена и вольфрама.....  | 35 |
| 1.3 Получение триботехнических и фотовольтаических материалов на основе наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) .....  | 36 |
| 1.3.1 Антифрикционные составы и покрытия на основе сульфидов металлов (Cu, Zn, W) с добавками наноструктурных оксидов и металлов.....   | 36 |
| 1.3.2 Получение тонких пленок оксида цинка и халькогенидов металлов (Cu, Sn, W).....  | 47 |

|   |  |    |
|---|--|----|
| 1.3.2.1   | Получение тонких пленок оксида цинка .....   | 47 |
| 1.3.2.2   | Получение тонких пленок сульфида меди .....  | 49 |
| 1.3.2.3   | Получение тонких пленок дисульфида вольфрама .....   | 51 |
| 1.3.3.4   | Получение пленок диселенида вольфрама .....  | 52 |
| 1.3.3.5   | Получение тонких пленок сульфида олова SnS.....  | 54 |
| 1.3.4   | Получение гетероструктур для фотовольтаических элементов с<br>использованием нанокристаллических оксидов и сульфидов Cu, Zn, Sn, W .....   | 57 |
| 1.3.4.1   | Гетероструктуры на основе оксида цинка и сульфидов меди.....   | 58 |
| 1.3.4.2   | Гетероструктуры на основе оксида цинка и сульфида цинка .....  | 59 |
| 1.3.4.3   | Гетероструктуры на основе оксида цинка и сульфида олова.....   | 61 |
| 1.3.5   | Композиты и гетероструктуры на основе оксида цинка и дисульфида<br>вольфрама для фотовольтаических и фотоэлектрохимических применений..... | 67 |
| 1.4   | Выводы по главе 1, постановка цели и задач работы .....  | 70 |
| ГЛАВА 2. Методы получения и исследования свойств наноструктурных оксидов<br>и халькогенидов металлов..... |  | 72 |
| 2.1   | Методика получения нанодисперсных порошков металлов с помощью<br>электрического взрыва проводников.....                                    | 72 |
| 2.2   | Методика получения нанодисперсных порошков металлов и гетероструктур<br>методом электроискровой эрозии.....                                | 75 |
| 2.3   | Методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза<br>сульфидов металлов.....   | 76 |
| 2.4   | Получение тонких пленок методом магнетронного распыления.....  | 80 |
| 2.5   | Исследование материалов методом рентгеновского анализа.....  | 83 |
| 2.6   | Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопии полученных<br>оксидов и халькогенидов металлов .....                                  | 84 |
| 2.7   | Атомно-силовая микроскопия тонких пленок сульфидов металлов .....  | 85 |
| 2.8   | Трибологические исследования смазочных материалов на основе полученных<br>наноструктурных сульфидов металлов.....                          | 86 |

|  |     |
|--|-----|
| 2.9 Определение ширины запрещенной зоны тонких пленок сульфидов металлов .....   | 87  |
| ГЛАВА 3. Получение наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.....                      | 90  |
| 3.1 Получение наноструктурных сульфидов молибдена, вольфрама, меди, цинка и олова методом СВС из смесей элементарной серы и нанодисперсных порошков металлов.....                | 92  |
| 3.2 Использование электроразрядного диспергирования в методах получения наноструктурных сульфидов металлов и нанокпозиционных материалов на их основе.....                       | 108 |
| 3.2.1 Синтез наноструктурного сульфида цинка методом СВС.....  | 109 |
| 3.2.2 Синтез многоуровневых наноструктур ZnO/ZnS с использованием электроискрового метода.....   | 123 |
| 3.3 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.....   | 134 |
| ГЛАВА 4. Композиционные триботехнические материалы на основе наноструктурных сульфидов металлов.....   | 136 |
| 4.1. Исследования трибологических свойств промышленных и нанослоистых дисульфидов молибдена и вольфрама.....   | 138 |
| 4.2. Исследование трибологических свойств суспензий наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена без добавок и с добавками ПЭГ-2000.....                                    | 150 |
| 4.2.1 Определение коэффициента трения смазочных составов на основе масла М8В.....  | 151 |
| 4.2.2 Определение степени износа тела трения после трибологических испытаний составов на основе моторного масла М8В и НСП дисульфидов вольфрама и молибдена с добавками ПЭГ..... | 158 |
| 4.2.3 Исследование кинематической вязкости полученных органозолей в зависимости от концентрации полиэтиленгликоля.....   | 163 |

|   |     |
|---|-----|
| 4.3. Трибологические характеристики нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена и смазочных составов на их основе.....   | 167 |
| 4.4. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4.....   | 174 |
| ГЛАВА 5. Композиционные триботехнические материалы на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена, допированных наночастицами металлов и оксидов металлов..... | 176 |
| 5.1. Исследования трибологических свойств дисульфидов молибдена и вольфрама, допированных наночастицами металлов.....   | 176 |
| 5.2. Трибологические свойства консистентных смазок на основе наноструктурного дисульфида молибдена, допированного наночастицами меди и серебра.....                         | 189 |
| 5.3. Трибологические свойства наноструктурного дисульфида вольфрама, допированного наночастицами оксида цинка.....  | 199 |
| 5.3.1. Получение наночастиц оксида цинка методом электроискрового диспергирования.....  | 200 |
| 5.3.2 Трибологические свойства нанослоистого дисульфида вольфрама, допированного наночастицами оксида цинка.....  | 204 |
| 5.3.3 Трибологические свойства нанослоистого дисульфида молибдена, допированного наночастицами оксида цинка.....  | 210 |
| 5.4. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5.....   | 214 |
| ГЛАВА 6. Композиционные полупроводниковые гетеропереходные материалы на основе оксидов и халькогенидов металлов.....  | 215 |
| 6.1. Проектирование фотовольтаических элементов с использованием гетеропереходных материалов на основе оксидов и сульфидов металлов.....                                    | 217 |
| 6.2. Получение тонких пленок сульфидов вольфрама, меди и олова магнетронным распылением наноструктурных мишеней.....  | 222 |
| 6.2.1 Свойства пленок $WS_2$ , полученных магнетронным распылением наноструктурной мишени в инертной среде.....   | 222 |

|   |     |
|---|-----|
| 6.2.2 Свойства пленок $WS_2$ , полученных реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени.....                            | 229 |
| 6.3. Получение тонких пленок диселенида вольфрама реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени.....                    | 235 |
| 6.3.1 Получение тонких пленок диселенида вольфрама с Ni- и Pd- промоутером.....   | 235 |
| 6.3.2 Анализ структуры пленок $WSe_2$ методом рентгеновской дифрактометрии.....   | 238 |
| 6.3.3 Исследования пленок $WSe_2$ методом кривых качания.....   | 241 |
| 6.3.4 Особенности морфологии пленок $WSe_2: Pd$ .....   | 243 |
| 6.3.5 Элементный анализ пленок $WSe_2: Pd$ .....  | 245 |
| 6.3.6 Особенности микроструктуры пленок $WSe_2: Pd$ .....   | 246 |
| 6.3.7 Оптические свойства пленок $WSe_2: Pd$ .....  | 250 |
| 6.3.8 Исследование фотоактивных свойств пленок $WSe_2$ .....  | 252 |
| 6.3.9 Подвижность и концентрация носителей заряда пленок $WSe_2: Pd$ .....  | 254 |
| 6.4 Получение тонких пленок сульфида меди $Cu_2S$ магнетронным распылением наноструктурных мишеней и исследование их свойств..... | 255 |
| 6.4.1 Получение тонких пленок сульфида меди $Cu_2S$ магнетронным распылением наноструктурных мишеней.....                         | 255 |
| 6.4.2 Исследование морфологии и текстуры тонких пленок методом АСМ и СЭМ.....   | 258 |
| 6.4.3 Определение ширины запрещенной зоны полученных тонких пленок сульфидов металлов.....  | 260 |
| 6.5 Получение тонких пленок сульфида олова $SnS$ магнетронным распылением наноструктурных мишеней.....                            | 263 |
| 6.6 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6.....  | 269 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАБОТЕ.....   | 271 |
| ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ.....   | 273 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....  | 279 |

|                    |     |
|--------------------|-----|
| Приложение 1 ..... | 298 |
| Приложение 2 ..... | 302 |
| Приложение 3 ..... | 303 |

## ВВЕДЕНИЕ

### Актуальность темы

Современный этап научно-технического прогресса связан с решением проблем рационального и эффективного использования материальных и энергетических ресурсов. Одними из приоритетных направлений научно-технического развития Российской Федерации являются индустрия наносистем и энергоэффективность. В этой связи к основным задачам современного материаловедения относится в том числе и поиск новых методов получения наноструктурных оксидов и халькогенидов переходных металлов, а также композиционных материалов на их основе. Востребованность этих материалов связана с целым комплексом ценных свойств, наличие которых позволяет их применять в широком спектре областей науки и техники. Для наноструктурных оксидов свойственны аномальные значения многих физико-химических параметров (температура спекания, каталитическая активность, селективность) по сравнению с микроструктурными и, тем более, массивными аналогами. При этом они могут проявлять сравнимую химическую инертность, что также является преимуществом в условиях реальной эксплуатации материалов.

Объектами исследования данной диссертационной работы являются наноструктурные оксид цинка, халькогениды меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама, а также композиционные трибологические и гетероструктурные полупроводниковые материалы на их основе. Данные оксиды и халькогениды, обладают совокупностью свойств, которые могут быть применены в различных областях, таких как электроника и оптика, ион-чувствительные электроды, солнечная энергетика, топливные ячейки, катализ, триботехника и пассивация. До сих пор имеется постоянный спрос на развитие новых методов и технологий по получению данных материалов с улучшенными свойствами. Выявление закономерностей получения наноструктурных оксидов и халькогенидов меди,

цинка, олова, молибдена и вольфрама и изменения их свойств в наноструктурном состоянии, а также исследование свойств и эксплуатационных характеристик фотовольтаических и триботехнических материалов на их основе определяет актуальность настоящей диссертационной работы.

### **Степень разработанности темы**

Вопросы получения различных оксидов и халькогенидов металлов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза очень хорошо изучены для микрокристаллических материалов, однако получение их в наноструктурном состоянии до сих пор носит поисковый характер. Физико-химические основы метода изложены в трудах академика А.Г. Мержанова, М.И. Алымова, В.Г. Абрамова, В.В. Барзыкина, В.М. Шкиро, И.П. Боровинской. В 1990-х годах начали появляться работы по использованию нанодисперсных материалов в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе. Масштабные работы по электровзрывному получению нанодисперсных порошков металлов и их соединений проводились Н.А. Яворовским, А.П. Ильиным, Г.В. Ивановым, М.И. Лернером, Е.И. Азаркевичем. В настоящее время ведутся работы как по дальнейшему улучшению электровзрывной технологии, так и по развитию метода получения нанокристаллических оксидов металлов с помощью электроискровой эрозии, который был развит в значительной мере благодаря теоретическим и экспериментальным исследованиям М.А. Луниной, А.А. Хачатуряна. В.Г. Ивановым опубликованы результаты по получению ультрадисперсного дисульфида молибдена методом СВС с использованием ультрадисперсных частиц молибдена, полученных электрическим взрывом проводников. В значительной мере вышеуказанные работы отражают особенности получения некоторых оксидов и сульфидов металлов, например, дисульфида молибдена, однако не охвачены сульфиды других металлов, имеющих большой потенциал использования в различных технологиях. Достаточно тщательно и глубоко

разработаны вопросы получения различными методами поликристаллических и тонкопленочных материалов оксидов и халькогенидов металлов в трудах А.А. Дунаева, Л.В. Борило. Дополнительной проработки требует вопрос регулирования физико-химических, трибологических, оптоэлектрических свойств за счет варьирования условий получения наноструктурных халькогенидов и оксидов металлов как в дисперсном состоянии, так и в виде тонкопленочных материалов.

Результаты работы получены и использованы при выполнении следующих грантов и проектов: «Исследование электрокинетических явлений в нанодисперсных лиозолях и аэрозолях металлов, полученных методом импульсных электрических разрядов в газовых и жидких средах» (госконтракт № П270 от 23.09.2009 г.); «Исследование коллоидно-химических свойств нанодисперсий и органоэолей металлов и их сульфидов, получаемых диспергационными методами» (госконтракт № П1042 от 30.05.2010 г.) в рамках Федеральной целевой программы «Научные и научно-педагогические кадры инновационной России» на 2009-2013 гг.; проекты РФФИ «Исследование процессов трения с участием наноструктурного дисульфида молибдена и наночастиц металлов в качестве антифрикционных добавок к арктическим смазочным материалам (№15-38-50081 мол\_нр) и «Исследование влияния добавок нанопорошков металлов в наноструктурный дисульфид вольфрама на образование сервовитной пленки и трибологические свойства композиционных смазочных составов, работающих в режиме избирательного переноса» (№16-33-00203); государственное задание МОН РФ на 2014-2016 годы «Организация проведения научных исследований» (№ НИР 361).

**Объект исследования:** нанодисперсные порошки оксида цинка, халькогенидов меди, олова, цинка, молибдена и вольфрама, а также композиционные порошковые, консистентные смазочные и тонкопленочные полупроводниковые материалы на их основе.

**Предмет исследования:** процессы получения наноструктурных порошков оксидов, халькогенидов металлов, композиционных и тонкопленочных материалов на их основе, а также физические и физико-химические эффекты, возникающие в данных материалах в наноструктурном состоянии.

**Целью работы** является установление закономерностей получения и формирования свойств наноструктурных халькогенидов и оксидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) при протекании высокоэнергетических неравновесных процессов и создание материалов на их основе для триботехники и фотовольтаики.

Для достижения цели в работе **поставлены и решены следующие задачи:**

1. Установление влияния наноразмерности металлических порошков и дефектности их структуры на скорость протекания процессов СВС при получении сульфидов металлов и размер частиц получаемого продукта. Выявление механизма образования дисульфидов в ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из нанопорошков металлов и серы.
2. Установление влияния вида и соотношения нанодисперсных порошков металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и серы на протекание процессов СВС, формирование фазового состава продуктов синтеза и количественный выход целевого продукта (сульфида металла).
3. Изучение формирования нанокпозиционных гетероструктур ZnS/ZnO при электроискровом синтезе оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсного ZnS.
4. Изучение влияния наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама на коэффициент трения в составе твердых и консистентных смазок при умеренных и повышенных температурах.

5. Установление влияния наночастиц металлов и оксида цинка на коэффициент трения, износ поверхности и трибоокислительную устойчивость композиционных смазок.
6. Получение тонких полупроводниковых пленок халькогенидов металлов – сульфидов вольфрама, цинка и меди магнетронным распылением наноструктурных сульфидных мишеней в инертной среде и сульфида и селенида вольфрама распылением вольфрамовой мишени в среде реакционного газа ( $H_2S$ ,  $H_2Se$ ).
7. Установление влияния вида промотора кристаллизации и температурного режима рекристаллизационного отжига на микроструктуру и фотоактивность тонких пленок.
8. Создание фотоэлементов на основе тонкопленочных гетеропереходов «сульфид металла ( $Cu_2S$  и  $SnS$ ) – оксид цинка» и оценка их эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую.

### **Научная новизна работы**

1. Установлено, что при использовании нанопорошков металлов (на примере W, Mo, Cu, Zn, Sn) для получения наноразмерных сульфидов в режиме СВС определяющую роль играет как дефектность наночастиц металла, так и переход серы в газообразное состояние, при этом выраженная многослойная структура свидетельствует о характерном для реакций с участием газовой фазы послойном механизме образования дисульфидов в ходе СВ-синтеза из нанопорошков металлов и серы, а большая скорость распространения фронта горения и быстрое снижение температуры после его прохождения по образцу ограничивают рост частиц сульфидов размером наночастицы металла.
2. Протекание СВС – процесса в смесях нанопорошков металла и серы зависит от степени отклонения от стехиометрического соотношения, при этом более совершенная структура дисульфидов металлов получается при использовании

избытка серы 10 – 15 мас. %, количественный выход дисульфидов при этом составляет 96 – 97 %.

3. Установлено, что электроискровой синтез оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсного ZnS в присутствии пероксида водорода позволяет получать нанокпозиционные гетероструктуры ZnS/ZnO, при этом кристаллизующийся на поверхности частиц оксида цинка ZnS имеет, как и добавляемый ZnS, гексагональную сингонию.
4. Установлено, что наноструктурный дисульфид молибдена при использовании в качестве твердой смазки при нагревании выше 400°C проявляет меньшую устойчивость и разлагается на металл и серу интенсивнее, чем дисульфид вольфрама, что приводит к увеличению коэффициента трения смазки с 0,028 до 0,274 из-за увеличения ее твердости, в то же время наноструктурные дисульфиды вольфрама и молибдена в составе консистентных смазок по коэффициенту трения, времени приработки и износу тел трения превосходят промышленный дисульфид молибдена и, благодаря агрегативному строению, не уступают микронным порошкам дисульфидов в стабильности при нагревании на воздухе.
5. Установлено, что композиционные составы на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена при допировании их нанопорошками меди и серебра (7 мас. %), а также нанопорошком оксида цинка, улучшают свойства смазок. Уменьшение износа поверхности при введении нанопорошков меди и серебра связано с эффектом металлоплакирования трека износа композиционной трибопленкой, образованной наночастицами металла с участием нанослоистого дисульфида молибдена, при этом коэффициент трения снижается в 1,5 раза по сравнению с промышленным порошком MoS<sub>2</sub> и составляет  $\mu_{cp.} \sim 0,09$  для консистентных смазок. Композиционные составы WS<sub>2</sub>-ZnO образуют трибологические покрытия устойчивые к окислению, при этом при скольжении многослойных тонких пленок ZnO и WS<sub>2</sub> составляющие

наноккомпозит фазы реагируют с образованием адаптивного смазочного материала, включающего устойчивый к окислению вольфрамат цинка.

6. Установлено, что формирование пленки из  $WS_2$  зависит от типа распыляемой мишени. Так, при магнетронном распылении микроструктурной мишени из  $WS_2$  наблюдается разупорядоченность пленки и преимущественный рост в направлении кристаллографической оси (101), в то время как при распылении наноструктурной мишени для пленки характерна четкая ориентация в плоскости 002. Свойства пленки из  $WS_2$ , полученной реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени в среде смеси аргона и сероводорода, зависят от вида применяемого промотора кристаллизации (Ni или Pd) и температуры отжига. Лучшими кристаллическими свойствами обладают пленки  $WS_2$ , полученные при температурах 800 °C, при этом фотоактивность пленок для  $WS_2:Ni$  выше чем для  $WS_2:Pd$ .
7. Установлено, что при нагреве сверхстехиометрической аморфной пленки  $WSe_{2+x}$ , полученной реактивным распылением вольфрамовой мишени в среде селеноводорода, состав близкий к стехиометрическому диселениду вольфрама  $[Se/W]=2$  достигается при температуре 350 °C, а при 500 °C достигается соотношение  $[Se/W]=1,99$ , при этом пленки с избытком селена имеют электронную проводимость, в то время как пленки с небольшим недостатком селена, кристаллизованные выше 500 °C, имеют проводимость p-типа. Использование Pd-промотора при кристаллизации пленки диселенида вольфрама в режиме термоциклирования обеспечивает лучшую фотоактивность в сравнении с Ni-промотором.

## **Практическая значимость работы**

1. Предложен эффективный способ получения наноструктурных сульфидов переходных металлов методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из нанодисперсных порошков металлов и чистой элементарной серы.
2. Предложены составы твердых композиционных смазочных материалов на основе наноструктурного дисульфида молибдена и нанодисперсного порошка меди, проявляющие выраженный металлоплакирующий эффект с существенным снижением износа тела трения.
3. Предложена методика получения тонкопленочных гетеропереходов магнетронным распылением наноструктурных мишеней.
4. Разработанные методы получения наноструктурных материалов и методики их исследования использованы в учебном процессе в курсах «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и «Физико-химические методы и оборудование для диагностики структуры и свойств наноматериалов» при подготовке магистрантов направлений «Химическая технология тугоплавких неметаллических и силикатных материалов» и «Материаловедение и технологии материалов» в Томском политехническом университете.

## **Теоретическая значимость работы**

Теоретическая значимость работы заключается в обобщении данных физико-химического анализа, оптоэлектрических и трибологических исследований полученных нанодисперсных, композиционных и тонкопленочных металл-оксидных и металл-халькогенидных материалов с выявлением качественных и количественных взаимосвязей между оптимальными режимами получения и оптимальными свойствами разработанных материалов. В работе установлены

качественные закономерности образования халькогенидов при взаимодействии нанодисперсных переходных металлов (Mo, W, Cu, Zn, Sn) с чистой элементарной серой и при магнетронном распылении вольфрамовой мишени в реакционной среде серо- и селеноводорода.

Предложена теоретическая модель сверхнизкого трения с участием наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама, допированных металлоплакирующими добавками нанодисперсных порошков меди и серебра.

### **Методология и методы диссертационного исследования**

Все основные исследования по получению наноструктурных порошковых сульфидов и оксидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) были выполнены на установках по электрическому взрыву проводников (ЭВП), электроискровому диспергированию (ЭИЭ) и самораспространяющемуся высокотемпературному синтезу (СВС), разработанных в лаборатории 12 Института физики высоких технологий Национального исследовательского Томского политехнического университета.

В работе использовалась методология организации самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, предложенная основателем метода СВС академиком РАН А.Г. Мержановым. В экспериментальных исследованиях физико-химических, трибологических и оптоэлектрических свойств разработанных материалов использовались рентгенофазовый и рентгеноструктурный анализы, методы сканирующей и просвечивающей электронной микроскопии, атомно-силовой микроскопии, рамановской спектроскопии, спектрофотометрии, нанотрибометрии и бесконтактной профилометрии.

При теоретической оценке трибологических свойств наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама использовались как положения классической теории трения (законы Амонтона-Кулона, Бодена-Тэйбора и т.д.),

так и современной трибологической концепции о сверхсмазывающей способности (Дж. Соколофф и М. Хирано).

### **Достоверность полученных результатов**

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием поверенного оборудования центров коллективного пользования Национального исследовательского Томского политехнического университета, расчетами, построенными на стандартных методиках, достаточным количеством проведенных экспериментов, применением качественных и количественных физико-химических методов анализа (рентгенофазовый анализ, спектрофотометрия, просвечивающая и сканирующая электронная микроскопия, атомно-силовая микроскопия), а также применением современных способов статистической обработки данных.

### **На защиту выносятся следующие положения:**

1. Положение о газофазном механизме протекания СВС-реакций образования наноструктурных сульфидов металлов и определяющей роли дефектности наночастиц металла и их размера в формировании соответствующих сульфидов.
2. Закономерности поведения при трении наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама при использовании их в качестве твердой смазки, в составе консистентных смазок и в композиционных составах на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена при допировании их нанопорошками меди, серебра, а также нанопорошком оксида цинка при комнатной и повышенных ( $>400^{\circ}\text{C}$ ) температурах.
3. Положение о влиянии типа распыляемой мишени, характера газовой среды при магнетронном распылении, а также вида применяемого промотора

кристаллизации и температуры отжига на кристаллические свойства и фотоактивность пленок  $WS_2$ .

4. Закономерности кристаллизации и формирования свойств при нагреве сверхстехиометрических аморфных пленок  $WSe_{2+x}$ , полученных реактивным распылением вольфрамовой мишени в среде селеноводорода, при использовании различных промоутеров кристаллизации.

#### **Апробация работы:**

Материалы диссертации доложены и обсуждены на десяти международных конференциях и семинарах: 9th Korea-Russia International Symposiums on Science and Technology «KORUS» (Novosibirsk, 2005); 7-й Всероссийской конференции «Физикохимия ультрадисперсных (нано-) систем (ФХУДС-VII)» (Москва, 2005); the conference “European Nano Systems 2005 (Paris, 2005); IV Ставеровские чтения «Ультрадисперсные порошки, наноструктуры, материалы: получение, свойства, применение» (Красноярск, 2006); II Russian-French seminar «Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers (NEPL-2008)» (Tomsk, 2008); IV International seminar «Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers (NEPL-2010)» (Tomsk, 2010); V International seminar «Nanotechnology, Energy, Plasma, Lasers (NEPL-2011)» (Jena, Germany, 2010); 7th International Forum on Strategic Technology, IFOST 2012 (Tomsk, 2012); XIV Всероссийской научно-практической конференции имени профессора Л.П. Кулёва студентов и молодых ученых с международным участием (Томск, 2013); German-Russian Forum on Nanotechnology (Tomsk, 2013); Всероссийской школе-семинаре с международным участием «Современное материаловедение: материалы и технологии новых поколений» (Томск, 2014), VI Всероссийской конференции «Ресурсоэффективным технологиям - энергию и энтузиазм молодых» (Томск, 2015).

### **Личный вклад автора**

Личный вклад автора состоит в выборе направления, постановке цели и задач исследований, планировании и выполнении основного объема экспериментов по получению наноструктурных цинка, олова, оксида цинка электроэрозионным методом, сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, тонких пленок этих материалов магнетронным распылением коммерческих и наноструктурных мишеней, компьютерной обработки и интерпретации данных рентгенофазового, рентгеноструктурного, дифференциального термического анализов, сканирующей и просвечивающей, атомно-силовой микроскопии, спектрофотометрии, нанотрибометрии, в обобщении основных результатов, а также формулировании научной новизны работы и основных выводов и положений, выносимых на защиту.

### **Публикации**

Результаты исследований, отражающие основные положения диссертационной работы изложены в 40 работах, из них в научных рецензируемых журналах и изданиях опубликовано 23 работы, в том числе в международных базах данных - 20, защищены 3 патентами.

### **Структура и объем диссертации**

Диссертационная работа состоит из введения, шести глав, заключения и приложения. Работа изложена на 303 страницах, включает 125 рисунков, 23 таблицы и список литературы из 180 наименований.

ГЛАВА 1. Свойства и методы получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W), фотовольтаических и триботехнических материалов на их основе. Аналитический обзор.

## 1.1 Свойства оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W)

Среди бинарных соединений, имеющих значение для триботехники и фотовольтаики, важнейшее место занимают соединения металлов с кислородом, серой и селеном. Для некоторых оксидов уже при невысоких температурах характерна электронная или дырочная проводимость и поэтому их можно рассматривать как полупроводники. Халькогениды металлов так же, как и оксиды, обладают хорошими электрическими и оптическими свойствами, в том числе высокой фоточувствительностью в широком диапазоне частот. Для гексагональных модификаций оксидов и халькогенидов также характерны отличные антифрикционные свойства, связанные со слоистой структурой этих соединений и очень слабыми ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между слоями. Таким образом, совокупность хороших электрических, оптических и трибологических свойств и определяет повышенное внимание специалистов к данным группам материалов.

### 1.1.1 Сравнение кристаллической структуры оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W)

Одним из ярких примеров оксида металла, для которого характерны и хорошие оптоэлектрические и трибологические свойства, является оксид цинка. Для оксида цинка ZnO наиболее характерна гексагональная кристаллическая решетка типа вюрцита, с параметрами решетки  $a=3,25\text{Å}$  и  $c=5,12\text{Å}$ . Атомы Zn тетраэдрически координируют четыре атома O, где d-электроны цинка гибридизованы с p-электронами кислорода. Между атомами Zn и O имеет место

сильная ионная связь вследствие большой разницы в значениях электроотрицательностей (1,65 для Zn и 3,44 для O). Чередующиеся слои Zn и O образуют кристаллическую структуру оксида (рис.1.1).

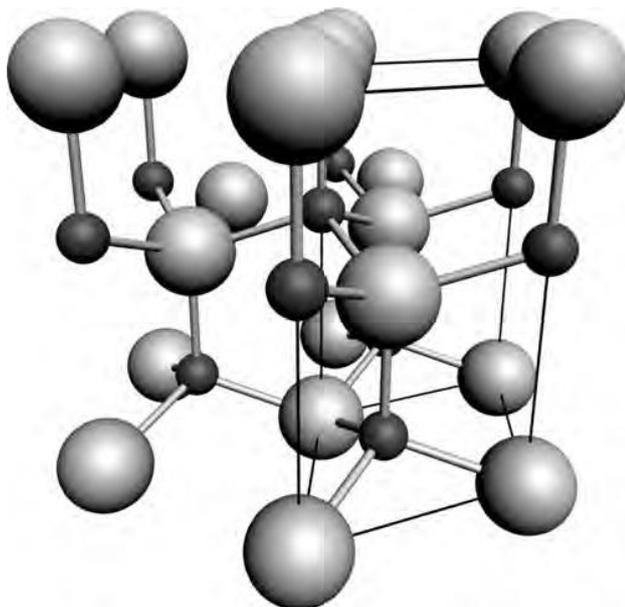


Рис 1.1 Гексагональная кристаллическая структура (тип вюрцита) оксида цинка: белые сферы - атомы кислорода, черные сферы – атомы цинка [1].

Кроме структуры типа вюрцита, ZnO также может кристаллизоваться в кубических структурах типа сфалерита (цинковой обманки) и каменной соли (NaCl).

Наиболее востребованные из-за своих свойств халькогениды также имеют преимущественно гексагональную кристаллическую структуру, хотя для них тоже характерен полиморфизм. На рис. 1.2 представлена гексагональная кристаллическая структура (тип вюрцита) дисульфида молибдена. Она представляет собой ковалентные S–M–S слои, в которых атом металла расположен внутри тригональной призмы с шестью атомами серы в вершинах. S–M–S слои укладываются таким образом вдоль оси *c*, что образуют друг с другом контакты ван-дер-ваальсового типа.

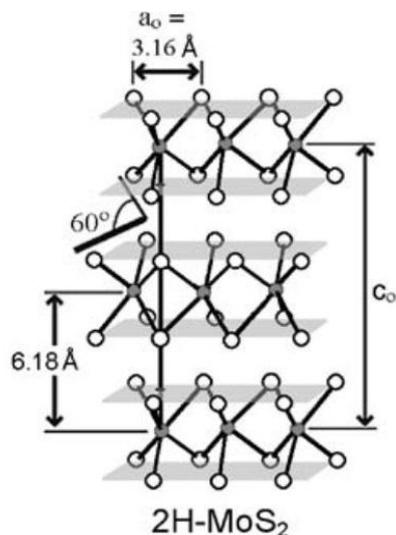


Рис 1.2 Гексагональная кристаллическая структура (тип вюрцита) дисульфида молибдена [1].

### 1.1.2 Физические и химические свойства оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W)

ZnO относится к широкозонным полупроводникам и имеет ширину запрещенной зоны 3,37 эВ [2]. Энергия связи экситона ~60 мэВ для ZnO, что обуславливает увеличение эффективности люминесценции излучения света [3]. При комнатной температуре подвижность электронов Холла в монокристалле ZnO составляет порядка  $200 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1}$  при высокой скорости насыщения. ZnO также характеризуется неплохой радиационной устойчивостью, что увеличивает его потенциал для использования в устройствах, эксплуатируемых в космосе и в ядерной энергетике. ZnO может выращиваться на стеклянных подложках при относительно невысоких температурах. Можно получать наноструктуры типа нанопроволок и наностержней. Такие структуры идеальны для применения в качестве различных датчиков вследствие большого отношения площади поверхности к объему. Опубликованы работы [4] по ферромагнетизму ZnO, допированному переходными металлами, например Mn, с практическими

температурами Кюри, допустимыми при использовании в спинтронных устройствах. Одним из свойств ZnO является способность менять ширину запрещенной зоны за счет двустороннего замещения в катионном узле с образованием гетероструктур. Ширина запрещенной зоны порядка 3,0 эВ может быть достигнута за счет допирования ионами  $Cd^{2+}$ , в то время как ионы  $Mg^{2+}$  увеличивают ширину зоны до 4,0 эВ.

Наиболее интересным сульфидом меди в плане технологических свойств является гексагональный  $Cu_2S$  (халькозин) [5]. Данный сульфид является прямозонным полупроводником с узкой шириной запрещенной зоны.

Дисульфид молибдена на сегодняшний день является одним из наиболее изученных и востребованных в промышленности соединений молибдена с серой. Также известны следующие сульфиды молибдена:  $Mo_2S_3$ ,  $Mo_2S_5$ ,  $MoS_3$ . Однако эти сульфиды мало востребованы в промышленных отраслях.

Таблица 1.1 Физические свойства исследуемых оксидов и халькогенидов Cu, Zn, Sn, Mo, W.

| Соединение   | Параметр решетки, нм |       |        | Тип решетки     | Пространственная группа | Ширина запрещенной зоны, эВ |
|--------------|----------------------|-------|--------|-----------------|-------------------------|-----------------------------|
|              | a                    | b     | c      |                 |                         |                             |
| ZnO [6]      | 0,325                |       | 0,512  | гексагональная  | $P6_3mc$                | 3,54-3,91                   |
| $Cu_2S$ [7]  | 0,3961               |       | 0,6722 | гексагональная  | $P6_3/mmc$              | 1,2-1,5                     |
| ZnS [8]      | 0,3870               |       | 0,626  | гексагональная  | $P6_3mc$                | 3,6                         |
| SnS [9]      | 0,4148               | 1,148 | 0,4177 | орторомбическая | $Pnma$                  | 1,1-1,6                     |
| $MoS_2$ [10] | 0,3162               |       | 0,1229 | гексагональная  | $P6_3/mmc$              | 1,2-2,3                     |
| $WS_2$ [10]  | 0,3171               |       | 0,1237 | гексагональная  | $P6_3/mmc$              | 1,3-2,4                     |
| $WSe_2$ [10] | 0,3286               |       | 0,1299 | гексагональная  | $P6_3/mmc$              | 1,16                        |

### 1.1.3 Физические и химические свойства оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) в наноструктурном состоянии

С точки зрения применения в фотовольтаике и триботехнике, физические и химические свойства оксидов и халькогенидов металлов будут рассматриваться в плане их изменения при переходе от массивного состояния к наноструктурному.

В полупроводниковых устройствах, например, в фотовольтаических ячейках большое фундаментальное и прикладное значение имеет влияние размерного фактора на величину ширины запрещенной зоны.

Расчеты на основе данных фотолюминесцентной спектроскопии и спектроскопии в ультрафиолетовой и видимой зоне показали, что для наночастиц  $\text{Cu}_2\text{S}$  размером 30 нм, полученных гидротермальным способом, ширина запрещенной зоны составила 2,24 эВ, в отличие от массивного образца  $\text{Cu}_2\text{S}$  - 1,04 эВ. [6]. Для полупроводников квантоворазмерный эффект характеризуется так называемым «синим сдвигом», при котором наблюдается смещение в коротковолновую область края полосы поглощения и пика люминесценции за счет снижения размера частиц.

Ширины прямой и непрямоугольной запрещенных зон для сульфида олова  $\text{SnS}$  составляют 1,78 и 1,2 эВ, соответственно. Для наночастиц  $\text{SnS}$  (7–15 нм), синтезированных химическим способом наблюдается «синий сдвиг» 0,48 эВ для прямого перехода и 0,2 эВ для непрямого перехода в сравнении с шириной запрещенной зоны массивного материала [7].

## 1.2 Методы получения оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) в наноструктурном состоянии

### 1.2.1 Получение нанодисперсного оксида цинка

Допирование  $\text{ZnO}$  благородными металлами является эффективным подходом к улучшению физико-химических свойств наноструктур, которые являются ключевыми для их практического применения [8]. Обычно, методы синтеза наноструктур  $\text{ZnO}$  могут быть разделены на две группы: химические на основе растворных технологий и физические способы.

Физические методы, такие как пар-жидкость-твердое (ПЖТ), осаждение из паров и химическое осаждение из паров (CVD) в дополнение к термическому

выпариванию, обычно требуют высоких температур и давлений, а также специфических подложек и, как результат – низкий выход продукта. Эти методы дают возможность получать высококачественные наноструктуры ZnO, однако связаны с высокими энергозатратами. Химические растворные методы включают в себя гидротермальные/сольвотермальные процессы, синтеза типа раствор–жидкое–твердое (SLS) и с использованием защитных реагентов и ПАВ. Цинк легко образует гидроксил- и аммоний-комплексы и эти методы основаны на гидролизе таких комплексов при повышенных и комнатных температурах. В данных методах направление роста может регулироваться различными добавками. Аминосоединения часто используются для регулирования роста в C-направлении, тогда как цитрат ингибирует рост в C-направлении и корректирует форму кристаллов до толстых стержней или даже пластинок. Таким образом, мокрый химический растворный метод обеспечивает подходящий, простой в реализации, потенциальный для широкомасштабного использования при низких температурах способ для получения желаемых наноструктур ZnO. Растворный метод основывается на формировании центра роста слоя и дальнейшего выращивания наноструктур ZnO. При получении наноструктур ZnO в последнее время также часто используются электрохимические методы.

В работе [9] авторы приводят результаты исследований нановискеров оксида цинка (ZnO), полученных методом высокоскоростного магнетронного напыления многослойной структуры ZnO(50 нм)/Zn(20 нм)/ZnO(2 мкм) на полированной подложке из нержавеющей стали. После отжига полученной структуры при 300-400°C наблюдалось образование равномерно распределенных нановискеров ZnO диаметром около 20 нм и длиной 2-5 мкм. Путем импульсного лазерного нанесения (ИЛН) при относительно высоком давлении (10 Па) на кремниевых подложках получали массивы хорошо ориентированных по оси C столбиков ZnO (диаметром 70-300 нм и длиной до 10 мкм). Наноразмерный порошок (15-20 нм) и пленки наночастиц ZnO на стеклянной подложке получали химическим путем. Для полученных нановискеров характерны повышенные показатели

детектирования света в УФ-диапазоне, а химически полученные пленки наночастиц ZnO проявили хорошие свойства чувствительности к спирту.

В [10] описан золь-метод синтеза наночастиц оксида цинка, основанный на прибавлении гидроксида лития к спиртовому раствору ацетата цинка. Полученный золь имеет значение для исследования электрических и оптических свойств пленок наночастиц ZnO из-за определенного химического состава, вследствие чего пленки проявляют лучшую прозрачность. Скорость роста частиц управляется реакциями гидролиза и конденсации хорошо известными в области химии золь-гель процессов и концентрацией растворенных элементов двухвалентного Zn.

### 1.2.2 Синтез нанодисперсных порошков металлов и их соединений с помощью электрического взрыва проводников

В теории электрического взрыва проводников, разработанной несколькими российскими и американскими учеными [11, 12], сам ЭВП характеризуют как процесс взрывоподобного разрушения металлического проводника (как правило цилиндрической формы с диаметром 20-50 мкм) при прохождении через него импульса тока большой плотности (более  $10^{10}$  А/м<sup>2</sup>). Феноменологически ЭВП сопровождается яркой вспышкой света, резким звуком, мощной ударной волной, распространяющейся в окружающей проводник среде, и даже химическими реакциями. Продуктами электровзрывного разрушения проводника являются пары и мельчайшие частицы металла, которые при взаимодействии с окружающей средой в определенных условиях могут образовывать различные химические соединения, например, оксиды, карбиды или нитриды.

Химический состав взрываемого проводника и род используемого рабочего газа определяют природу получаемых порошков, будь то: металлы, сплавы, порошки химических соединений или композиционные порошки сложных составов. Например, если осуществлять процесс ЭВП в инертных газах (аргон,

гелий, азот) или в присутствии газов-восстановителей (водорода), то происходит формирование частиц металлов [13,14]. В случае замены инертной газовой среды на химически активные газы (в основном, кислородсодержащие смеси, пары углеводородов, аммиака и т.д.) возможно образование композиционных частиц, включающих в своем составе металлическое ядро, закрытое пленками оксидных, нитридных, углеродных или металлокрибидных фаз [13,14].

У нанодисперсных порошков, синтезируемых с использованием электровзрывного метода, частицы имеют, как правило, сферическую форму, при этом их размер варьируется в диапазоне 10-500 нм, а площадь удельной поверхности в пределах 2-50 м<sup>2</sup>/г. Распределение электровзрывных частиц по размерам - нормально-логарифмическое. Величины введенной энергии можно достаточно легко задавать параметрами LC-контура, и, таким образом, ожидаемо получение нанодисперсных порошков с различным размером наночастиц, распределением по размерам. Конечными продуктами при введении в металлы энергии с высокой плотностью мощности в химически инертной среде являются высокодисперсные порошки металлов. На стадии их охлаждения полной релаксации порошков не происходит, и часть энергии "затормаживается" в виде запасенной энергии поверхности, внутренних дефектов, зарядовых состояний [15]

Ранее было экспериментально установлено, что материалы, синтезируемые при электрическом взрыве проводников – это высокодисперсные порошки, для которых характерна высокая химическая активность в сравнении с обычными дисперсными материалами. Данное обстоятельство вызывает необходимость введения в технологическую схему дополнительного этапа - пассивации получаемых наноразмерных порошков с целью обеспечения безопасности дальнейшей работы с ними [16, 17].

Согласно представлениям о процессах электровзрывного разрушения проводников и последующего формированием наночастиц и порошков на стадиях коагуляции парокапельной конденсации развития процесса при транспортировке

в сборочный контейнер и последующей пассивации иерархическая структура получаемых порошков может быть представлена следующим образом.

1. Первичные частицы, формируемые непосредственно в момент электрического взрыва с образованием паракапельного облака и последующей коагуляцией.
2. Прочные агрегаты первичных частиц, связанных прочными химическими связями (металлическая, ковалентная и т.д.). В зависимости от химической активности металлов агрегаты могут содержать от двух до  $10^3$ - $10^4$  первичных частиц [11]. Формирование агрегатов происходит на стадиях транспортировки наночастиц в контейнер и хранения порошков.
3. На стадиях пассивации и хранения происходит формирование непрочных агломератов, состоящих из агрегатов и первичных частиц [11]; агломераты содержат от  $10^3$  до  $10^7$  первичных частиц. Большие размеры формируемых агломератов приводят к быстрому оседанию наночастиц, в то время как для некоторых целей, например, формирования устойчивых смазочных композиций, необходимо максимально возможное разрушение агломератов.

С учетом полученных различных эмпирических данных, можно сделать предположение, что частицы и/или агрегаты, составляющие образующиеся агломераты, могут иметь слабые межмолекулярные связи, которые могут разрушаться при несильных внешних воздействиях, таких как механическое воздействие, ультразвуковая обработка, добавки поверхностно-активных веществ. В целом, для того, чтобы достичь максимальной деагломерации, можно применять сочетание различных методов: например, эффективным может быть ультразвуковая обработка наноразмерных порошков в жидких средах с добавками поверхностно-активных веществ [11].

Высокая агрегированность нанопорошков также может повлиять на седиментационную устойчивость и трибологические свойства смазочных композиций. Агрегаты, сформированные за счет прочных связей, не могут быть разрушены механическими и УЗ диспергационными методами. Однако установлено, что, изменяя технологические характеристики работы электровзрывных установок возможно сильное снижение агрегированности [11].

Метод электрического взрыва проводников можно отнести к одним из самых эффективных диспергационных методов получения наночастиц. Изменение электрофизических параметров установки электрического взрыва проводников дает возможность регулировать дисперсность нанодисперсных порошков, а варьированием химического состава газовой атмосферы при взрыве и на стадии пассивации можно получать порошки различного химического состава. Метод ЭВП уже достаточно широко используется для получения наиболее интересных и перспективных с точки зрения смазочных композиций нанодисперсных порошков Cu, Ni, Zn, латуни [11,18], а также порошков молибдена и вольфрама [19], являющихся прекурсорами при синтезе наноструктурных дисульфидов [20]. Эффективность метода электрического взрыва проводников очень высока, так как этим методом можно получать нанодисперсные порошки любого металла, из которого можно изготовить проволоку. Практически этим методом можно получать нанодисперсные порошки и многих соединений этих металлов – оксидов, карбидов, нитридов.

При поглощении введенной в проводник энергии, в нем протекают следующие процессы: он нагревается, затем плавится (что соответствует небольшому скачку, зарегистрированному на осциллограмме напряжения) и в дальнейшем продолжает нагреваться в жидком состоянии до некоторого момента  $t_1$ . Начиная с данного момента, проводник интенсивно расширяется, теряется его металлическая проводимость, а сопротивление быстро увеличивается на несколько порядков, ток же в контуре падает. В некоторый момент  $t_2$  ток в цепи прекращается, и далее наступает пауза тока. Во время паузы напряжение

конденсатора прикладывается к продуктам взрыва, расширяющимся при уменьшении собственной плотности во времени. Момент  $t_3$  характеризуется пробоем продуктов взрыва, началом дуговой стадии или вторичного разряда. В случае, когда остаточное напряжение на конденсаторе мало или равно нулю, дуговая стадия отсутствует. Условия взрыва определяют, возникает или нет стадия паузы, пробой же происходит в момент  $t_2$  или раньше [16]. Параметры электрического взрыва проводника определялись по формулам обобщенных переменных [16]:

$$\varepsilon = \frac{CU_0^2}{n^2 d^4 Z} \quad (2.1)$$

$$\lambda = \frac{l}{nd^2 Z} \quad (2.2)$$

$$\nu = \frac{\sqrt{LC}}{d} \quad (2.3)$$

где:  $C$  – емкость батареи, мкФ;  $U_0$  – зарядное напряжение батареи, кВ;  $n$  – число параллельных проводников;  $Z$  – волновое сопротивление контура, Ом;  $L$  – индуктивность разрядного контура, мкГн;  $l$  – длина проводника, мм;  $d$  – диаметр проводника, мм.

Разрядный процесс в электрическом контуре и величина энергии, запасенной в контуре, определяются видом металла, от которого также зависит и удельное энергосодержание электрического взрыва. Условно металлы разделяют на три группы:

- 1) металлы с высокой электропроводностью (медь, серебро, олово и т.д.);
- 2) металлы с низкой электропроводностью (железо, никель);
- 3) металлы, имеющие энергию ионизации меньше энергии связи (вольфрам, молибден) [13].

В металлах третьей группы, еще до ввода в них энергии, за счет интенсивной эмиссии электронов с поверхности проволоки, происходит ее перекрытие дуговым разрядом, и ввод энергии в металл практически прекращается. Н.А. Яворовский определил, что ведущей характеристикой, определяющей дисперсность порошка, является энергосодержание взрывающегося проводника, или отношение удельной введенной в проводник энергии к энергии сублимации металла проводника [16]:

$$d = 0,3 \cdot 10^{-6} \cdot (e/e_c)^{-3} \quad (2.4)$$

где  $e_c$  – энергия сублимации взрываемого материала, Дж/г,  $e$  – введенная энергия Дж/г. Значение введенной энергии задается параметрами LC-контура.

Было установлено, что при удельном энергосодержании взрывающегося проводника  $(0,6-0,7)e/e_c$ , среднечисловой диаметр частиц нанопорошка вольфрама может равняться 0,05 мкм. При этом для алюминия средний размер частиц, полученных при том же уровне энергосодержания, может быть более 1 мкм. Исходя из этих данных, было определено, что энергию дуговой стадии при взрыве вольфрамовых проводников следует рассматривать как «производительную» часть для получения более мелких порошков [21]. Дисперсность электровзрывных порошков также в значительной степени зависит от свойств газовой среды. Так, например, при увеличении давления газа во взрывной камере среднечисловой диаметр частиц растет, а распределение частиц по размерам становится шире [13].

В работе [22] показано, что основным параметром, определяющим дисперсность нанопорошков этих металлов, является значение энергии ( $ed$ ), выделяемой в дуговом разряде. При взрыве вольфрамовых проволочек диаметром 0,3 мм и давлении аргона  $1,5 \cdot 10^5$  Па наибольшая площадь удельной поверхности  $1,9 \text{ м}^2/\text{г}$ , определяемой по методу БЭТ, достигалась при значениях  $ed/e_c = 1,7$ . Для нанопорошков молибдена площадь удельной поверхности симбатно зависит от соотношения  $ed/e_c$  при значениях более 0,4. Следует отметить, что в указанной

работе не приводятся параметры контура, что затрудняет воспроизведение условий опыта. В работах А.П. Ильина [17,23] показана необходимость полноценной оценки свойств электровзрывных нанопорошков и разработки комплекса методов анализа для определения значимых параметров системы «нанопорошок металла – газ»: фазового и химического состава, химической активности, окислительно-восстановительные потенциалов, энтальпии образования нанопорошков.

### 1.2.3 Получение нанодисперсных порошков металлов методом электроискровой эрозии

Метод электроимпульсного диспергирования металлов (эрозии) в жидких средах в последние десятилетия широко используется в синтезе металлических и неметаллических наночастиц [24–26]. Известно, что при наложении на металлические гранулы переменного напряжения происходит их диспергирование и образование суспензии [24, 25]. Это явление используется для получения нанодисперсных лиозолей и в технологиях очистки воды [26,27]. На сегодняшний день метод достаточно усовершенствован и технологически развит [24-27]. Необходимо отметить вклад в развитие электроискрового (электроконденсационного) метода сотрудников кафедры коллоидной химии Российского химико-технологического университета им. Д.И. Менделеева. В работах М.А. Луниной, Ю.А. Новожилова, А.А. Хачатуряна [28-30] приводятся теоретические и экспериментальные результаты по использованию данного метода при синтезе различных наноструктурных материалов. Проведены обширные исследования по получению гидро- и органозолей металлов, были описаны процесса синтеза наночастиц металлов из исходного порошка с размером частиц 30-100 мкм путем электрического разряда в жидкости при контакте электродов с частицами исходного материала. Основной прорыв в технологическом применении связан с использованием коротких импульсов тока

( $t \approx 1-30$  мкс). Это позволяет развивать высокие мощности в разряде, что формирует сильно неравновесные условия получения высокодисперсных коллоидных частиц металлов, которые по своим физико-химическим свойствам аналогичны электровзрывным порошкам [26,31]. Причем, варьируя состав дисперсионной среды и электрофизические характеристики разряда, можно получать наноразмерные системы различного состава (металлы, металл-оксидные, металл-углеродные и другие композиционные наноматериалы) с широким диапазоном физико-химических характеристик, таких как удельная поверхность, размер частиц, агломерированность частиц и т.д.

Упрощенно механизм образования наноразмерных частиц в условиях импульсного электрического разряда можно представить состоящим из 2-х параллельных процессов: (1) плавление материала металлических гранул и электродов при наложении импульсов напряжения с последующим выбросом материала в виде капель расплавленного металла с исходной температурой около 2200 К [24,31] и (2) испарение материалов среды и электродов с образованием плазмы. Далее происходит поверхностное взаимодействие расплавленного металла с жидкой средой и ее компонентами при быстром охлаждении частиц (скорость охлаждения  $10^9$  К/с). Результатом такого взаимодействия после окончания процесса могут быть частицы, состоящие из металлического ядра, закрытого пленкой продуктов взаимодействия металла с дисперсионной средой, а также отдельные частицы, сформированные за счет радиационно-химического и термического разложения дисперсионной среды. Действие плазмы приводит к атомизации среды с последующей рекомбинацией и образованием продуктов разложения, которые взаимодействуют с продуктами первого процесса, образуя высокодисперсный композиционный материал. Варьируя природу жидкой дисперсионной среды, можно влиять на состав и свойства получаемых наночастиц дисперсной фазы [24, 32,33]. Использование коротких электрических импульсов ( $< 20$  мкс) способствует получению мелких (нанометровых) частиц [11,16,34-36]. Кроме того, необходимо отметить, что при прохождении импульсов

тока наблюдается гидромеханический эффект с формированием сильной кавитации. За счет этого сформированные частицы равномерно распределяются по всему объему дисперсионной среды. С учетом того, что формируемые первичные частицы находятся в среде с высокой вязкостью, они слабо агрегируются и агломерируются вплоть до достижения некоторой предельной концентрации. Таким образом, протекание процесса в сильнонеравновесных условиях приводит к получению нанокомпозитов с высокой объемной и поверхностной дефектностью структуры и, как следствие этого, с высокой химической активностью в разных процессах. Использование углеводородных дисперсионных сред (основа масел и консистентных смазок) позволяет получать не только металлические, но и углеродные наночастицы. А наличие кавитационных явлений позволяет данный метод применять не только для получения наночастиц, но и для их диспергирования непосредственно в рабочей среде, в частности в маслах и консистентных смазках.

Первичные частицы имеют так же, как в случае электровзрывных порошков, сферическую форму с размерами от 10 до 500 нм в зависимости от металла; при выделении из дисперсионной среды первичные частицы могут быть организованы в агрегаты и агломераты с размерами 1-10 мкм [37,38]. Очевидно, что близость условий образования наночастиц для методов электровзрыва проволочки и импульсной электроэрозии в жидких средах предполагает и близость их физико-химических свойств, хотя возможны и существенные различия, связанные, в основном, с различием сред, в которых происходит взрыв. Кроме того, в электроэрозионном методе имеет место повторное многократное воздействие ударных волн на микро- и наночастицы. Поэтому к достоинствам электроэрозионного метода можно также отнести возможность диспергирования и модифицирования частиц, не обладающих собственной проводимостью и не разрушающихся за счет непосредственного воздействия импульсов тока. Например, можно диспергировать ранее полученные другими методами частицы дисульфидов металлов, углеродных, оксидных и нитридных частиц [39].

Добавление в дисперсионную среду ПАВ и (или) полимерных добавок позволяет получать композиционные смазочные системы непосредственно в электроразрядном реакторе. Каких-либо ограничений по вязкости используемой среды нет.

#### 1.2.4 Получение нанодисперсных и тонкопленочных дисульфидов молибдена и вольфрама

Существует множество способов получения дисульфидов молибдена и вольфрама в нанодисперсном состоянии. Как правило, метод получения и условия его проведения напрямую влияют на дисперсность и морфологию синтезируемых частиц. Например, наночастицы дисульфида вольфрама можно синтезировать в проточном реакторе вертикального типа путем пиролиза гексакарбонила вольфрама  $W(CO)_6$  в атмосфере инертного газа (He и Ar) в присутствии паров серы при атмосферном давлении [40]. Испарение твердого  $W(CO)_6$  осуществлялось в термостате при поддержании рабочей температуры в диапазоне 95-110°C. Частицы имеют преимущественно сферическую форму среднего размера от 20 до 50 нм в зависимости от экспериментальных параметров, что подтверждается результатами сканирующей электронной микроскопии. В процессе получения частиц наблюдается образование агломератов размером 20-150 нм. Наночастицы имеют структуру типа «графит», состоящую из чередующихся плоскостей вольфрама и серы с межслоевым расстоянием  $0,6358 \pm 0,031$  нм.

В [41] предложен метод получения наноструктурного сульфида молибдена путем сульфидирования нанолент молибдита ( $\alpha$ - $MoO_3$ ). Оксид-прекурсор синтезировался гидротермальным способом. Полученные наноленты сульфидировались при 723 К в течение 1 ч. Сульфидирующая атмосфера представляла собой смесь  $H_2S$ ,  $N_2$  и  $H_2$  в объемном соотношении 90:9:1. Для сравнения использовали стандартный образец промышленного  $MoS_2$  (Across,

98,5%) и плохо окристаллизованный сульфид молибдена. Плохо окристаллизованный сульфид молибдена подготавливался путем термического разложения тиомолибдата аммония  $(\text{NH}_4)_2\text{MoS}_4$  при температуре 723 К в течение 3 часов в атмосфере азота. Рентгеновский анализ показал, что для образца промышленного порошка сульфида молибдена характерны очень острые дифракционные максимумы, относящиеся к политипу  $\text{MoS}_2$ -2H (молибденит-2H, картотека JCPDS, карточка 65-0160). Этот образец имеет преимущественную ориентацию, как у главного рефлекса (0006). Плохо окристаллизованный образец имел широкие дифракционные рефлекссы, подтверждающие отсутствие дальнего порядка в материале. Деформированные и часто сложенные слои  $\text{MoS}_2$  характеризуют лоскутную структуру этой формы плохо окристаллизованного сульфида.

### 1.3 Получение триботехнических и фотовольтаических материалов на основе наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W)

#### 1.3.1 Антифрикционные составы и покрытия на основе сульфидов металлов (Cu, Zn, W) с добавками наноструктурных оксидов и металлов

Известно, что эксплуатационные свойства твердых смазочных материалов в значительной мере зависят от размеров и формы частиц на нанометровом уровне [42]. Сверхсмазочная способность наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама, прежде всего, обуславливает способность трущихся материалов к скольжению при минимальном или полном отсутствии трения. Скольжение без трения между двумя кристаллическими атомными плоскостями требует выполнения трех условий:

- 1) слабые силы взаимодействия между взаимодействующими атомами;
- 2) атомарно-чистые поверхности;
- 3) несоразмерные атомные решетки между двумя кристаллическими плоскостями.

Что касается структуры  $2H-MoS_2$ , то условие 1 вполне удовлетворяется, так как слабые ван-дер-ваальсовы силы действуют между слоями S–Mo–S в кристаллической структуре. Условие 2 требует, чтобы на поверхности  $MoS_2$  отсутствовал кислород, что может быть однозначно обеспечено за счет использования стехиометрического  $MoS_2$  в условиях сверхвысокого вакуума. На самом деле, атомы S, замещенные кислородом, в базальной плоскости вызывают дефекты на атомарном уровне, так как связь Mo–O значительно короче, нежели связь Mo–S. Условие 3 может быть удовлетворено в случае фрикционной анизотропии.

В триботехнике одним из наиболее распространенных на сегодняшний день твердых смазочных материалов является гексагональный дисульфид молибдена  $MoS_2$ . Кроме того, в последнее время специалисты в области трибологии более активно используют и гексагональный дисульфид вольфрама, особенно из-за его хороших антифрикционных свойств при повышенных температурах (до  $500^\circ C$ ). Существует также мнение [43], что ярче проявляют свои антифрикционные свойства нанокристаллические дисульфиды вольфрама и молибдена со сферической формой частиц. Однако, с этим утверждением можно согласиться лишь частично, и автор данной диссертационной работы полагает, что улучшения антифрикционных свойств можно эффективно достичь при использовании слоистых дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями. Интерес к дисульфидам молибдена и вольфрама с наноразмерными слоями может также быть обоснован, в том числе, и теоретическими оценками, подтверждающими высокий потенциал твердых и консистентных композиционных смазочных материалов на их основе.

Практическая необходимость в использовании триботехнических материалов, подобных наноструктурным дисульфидам молибдена и вольфрама, также обуславливает и интерес к теоретическому обоснованию так называемой сверхсмазывающей способности таких материалов. Для понимания такого явления вводят такое понятие как тонкая межфазная пленка (так называемое

третье тело или трибопленка), с помощью которой можно значительно снизить коэффициент трения, и руководствуются положениями, изложенными в модели трения Боудена и Тейбора [44]. Согласно данной модели в контексте общих представлений можно констатировать, что коэффициент трения зависит от нормальной нагрузки  $W$ , площади действующего контакта  $A$  и напряжения сдвига  $S$  межфазной трибопленки и выражается следующим образом:

$$\mu = S \cdot \frac{A}{W} \quad (3.1)$$

При высоких давлениях напряжение сдвига  $S$  твердого тела может иметь зависимость от давления, которая может быть аппроксимирована следующим образом:

$$S = S_0 + \alpha P \quad (3.2)$$

Согласно контактной теории Герца (ниже пределов упругости), и в конфигурации «сфера на плоскости» коэффициент трения  $\mu$  зависит от трех переменных в уравнении

$$\mu = S_0 \pi (3R/4E)^{2/3} W^{-1/3} + \alpha \quad (3.3)$$

где  $E$  – модуль упругости контактирующего материала и  $R$  – радиус сферы. Эта упрощенная модель подразумевает, что действующая зона контакта соответствует зоне Герца, рассчитанной по уравнению (3.3). Это предположение подтверждается в случае мягких и очень тонких межфазных пленок, хорошо адаптированных к контактной геометрии. Измерения трения при различных нормальных нагрузках могут быть полезны при определении значений  $S_0$  и  $\alpha$  для данной трибологической системы. Однако, уравнение (3.3) показывает, что существует минимальное значение коэффициента трения  $\mu$  и, соответственно, трение не может исчезнуть полностью. Для покрытий  $\text{MoS}_2$  были проведены эксперименты в разных атмосферах и были рассчитаны самые низкие значения

коэффициента трения  $\mu = 0,001$  [42]. С другой стороны, если напряжение сдвига межфазной поверхности очень мало (порядка 25 МПа), то согласно расчетам ориентировочно значение  $\mu$  может составлять несколько тысячных долей.

В трибологии обычно предполагается, что по величине коэффициента трения сами процессы трения могут быть классифицированы на три уровня: 1-й уровень - низкое трение с  $\mu < 0,1$ , 2-й уровень – ультранизкое трение, где  $0,01 < \mu < 0,1$  и 3-й уровень – сверхнизкое трение, когда  $\mu < 0,01$ . Необходимо отметить, что измерения сверхнизкого трения очень затруднены и что большинство механических устройств, измеряющих тангенциальную силу и нормальную нагрузку одновременно, имеют ограниченную точность измерения, так что измерения трения ниже 0,001 не имеют практического смысла. Таким образом, на практике сверхнизкое трение обычно находится в диапазоне  $0,001 < \mu < 0,01$ . В случае очень тонких межфазных пленок, таких как поверхности концевых Н-групп в углеродных материалах, или очень тонких трибопленок, толщина которых может быть ниже 10 нм, не определено также, что уравнения (3.2) и (3.3) валидны, а существование лимитирующего значения по достижению наименьшего трения остается под вопросом.

Для объяснения теоретической сверхсмазывающей способности наноструктурного дисульфида молибдена, необходимо ввести другой механизм кристаллической ориентации в процессе трения: фрикционно-индуцированное вращение кристаллитов вокруг оси  $c$  [45]. Вообще, термин «сверхсмазывающая способность» был в свое время предложен японским ученым Мотохисой Хирано, который теоретически описал режим скольжения, в котором трение или сопротивление скольжению полностью исчезает. В этом режиме объем физических и химических взаимодействий чрезвычайно мал или полностью отсутствует, и, соответственно, поверхности могут скользить друг над другом не вызывая трения. Исторически, наиболее ранние исследования по сверхсмазывающей способности были начаты в середине 1980-х годов, однако реальный прогресс начал ощущаться в 1990-х годах. В частности, теоретические

исследования профессоров Дж. Соколофф и М. Хирано [46] предсказали существование таких сверхсмазывающих состояний между слабо взаимодействующими, атомарно-мягкими поверхностями. Их исследования обеспечили значительный фундаментальный вклад в атомарное происхождение трения в целом и сверхсмазывающей способности в частности. Другие исследователи, которые подключились к данным исследованиям позже, также подтвердили [46], что такое состояние, близкое к нулевому трению, может, в действительности, существовать между скользящими поверхностями целого ряда твердых материалов, которые приводят к тесному контакту в несоразмерном или идеально смещенном виде. Привнося такие поверхности из соразмерного в несоразмерное состояние, данные исследователи могли наблюдать чистый переход из скачкообразного скольжения (показатель сильного трения) до мягкого скольжения (показатель отсутствия скольжения).

Что касается структуры бислоистого гексагонального дисульфида молибдена ( $2H-MoS_2$ ), первое условие удовлетворяется, так как хорошо известно о существовании слабых ван-дер-ваальсовых сил между слоями S–Mo–S в кристаллической структуре. Во втором случае, под атомарно-чистой поверхностью понимается отсутствие кислорода на поверхности  $MoS_2$ , что в большей мере удовлетворяется за счет использования стехиометрического  $MoS_2$  в условиях сверхвысокого вакуума. Действительно, атомы S, замещенные в базальной плоскости, продуцируют дефекты на атомном уровне, так как связь Mo–O значительно короче, чем связь Mo–S [47]. В третьем случае для несоразмерно кристаллической структуры речь идет о фрикционной анизотропии. В случае двух кристаллических скользящих плоскостей  $2H-MoS_2$ , несоразмерность также получается за счет вращения двух двумерных поверхностей гексагональных решеток серы с отклонением угла в  $30^\circ$ . Совпадение атомных узлов минимизировано при отклонении угла. Вопрос заключается в том, как узнать, способны ли кристаллиты свободно вращаться в зоне контакта за счет движущей силы для того, чтобы достичь магического угла и

соответственно минимизировать силу трения. Другое объяснение может быть дано за счет существования нагромождения множества наложенных малых кристаллитов в образовании пленки переноса. В данном случае существуют, возможно, некоторые пары кристаллитов в нагромождении, показывающие некое несовпадение угла между ними. В последнем случае нет необходимости введения нового фрикционно-индуцированного вращения кристалла  $\text{MoS}_2$ , в дополнение к хорошо известной фрикционно-индуцированной ориентации базальной плоскости кристаллитов  $\text{MoS}_2$ .

Соколофф [48] рассчитал, что сила трения (или диссипативное напряжение) в  $10^{13}$  меньше для сдвига несоразмерной межфазной поверхности, чем таковой для соразмерной поверхности. Таким образом, трение должно значительно уменьшаться на несколько порядков, как только мы достигаем угла несовпадения. Однако, нет необходимости иметь точно угол несовпадения ( $30^\circ$  для  $\text{H-MoS}_2$ ) для достижения режима наименьшего трения. Роббинс [42] указывает на то, что даже очень маленький угол вращения достаточен для значительного уменьшения силы трения. Флейшауэр [49] дал простое и элегантное объяснение изменениям поверхности чистого  $\text{MoS}_2$  под воздействием сил трения вследствие влияния замещения некоторым количеством кислорода. Он предположил, что причина, по которой трение быстро возрастает при малых количествах замещающего кислорода (порядка 1 ат. %), связана с появлением несплошностей в другой гладкой поверхности атомов серы. Эти несплошности провоцируют возникновение энергетических барьеров по отношению к легкому «скольжению» несоразмерных поверхностей. Флейшауэр относит к этому явлению и модель “желобка” трения для пленок  $\text{MoS}_2$ . Следуя данной модели, дополнительная замена кислорода в базальной плоскости имеет эффект атомарного сглаживания поверхности и изменения пространства в решетке, оба фактора имеют тенденцию к уменьшению коэффициента трения.

Кристаллическая структура таких твердых смазочных материалов, как дисульфид молибдена или дисульфид вольфрама такова, что в то время как

атомы, лежащие в одном и том же слое, плотно упакованы и сильно связаны друг с другом, сами слои относительно удалены друг от друга, а связывающие их вандер-ваальсовы силы слабы. При появлении между трущимися поверхностями, эти слои могут сами выстраиваться параллельно направлению движения и относительно легко скользить друг над другом, обеспечивая, таким образом, низкое трение. Кроме того, считается, что сильные межатомные связи и упаковка в каждом слое могут снижать величину износа. Пока этот механизм в значительной мере ответственен за низкое трение и существенен для длительного срока безизносности, подходящая кристаллическая структура сама по себе не является достаточной для эффективного смазывания. Присутствие или отсутствие некоторых химических адсорбатов также необходимо для обеспечения легкого сдвига в большинстве твердых тел.  $\text{MoS}_2$  и другие дихалькогениды переходных металлов работают лучше в вакууме или сухих условиях эксплуатации, но достаточно быстро разлагаются во влажных или окислительных условиях. Коэффициенты трения самосмазывающихся дихалькогенидов металлов обычно варьируются в диапазоне от 0,002 до 0,05 в вакууме или в сухой и инертной атмосфере, однако быстро увеличиваются до 0,2 во влажном воздухе. Обычно это согласуется с тем, что ни один твердый материал не может обеспечить очень низкое трение и износ безотносительно окружающей среды или условий трибологического испытания.

Дисульфид молибдена достаточно хорошо прилипает к большинству смазываемых поверхностей. В результате при скольжении между дисульфидом молибдена и твердой поверхностью наблюдается явление адгезии, при этом возможно наращивание площади их контакта соединения и возникновение мощных фрикционных сил. Адгезия может усиливаться за счет эффекта натирания. Однако, в то время как адгезионные силы между дисульфидом молибдена и твердыми подложками обычно высоки, силы сцепления между пластинами дисульфида невысоки. Из этого следует, что коэффициент трения

между пластинами может быть ниже, чем между пластиной и твердой подложкой, а скольжение происходит преимущественно между пластинами.

Дисульфид молибдена имеет высокую смазочную способность, хорошую адгезию к металлическим поверхностям и высокую эффективность при малых концентрациях. Дисперсии сульфида молибдена в масле используются в современных дизелях для смазки коренных подшипников коленчатого вала, цилиндров двигателя и т.д., для смазки трансмиссий автомобиля, а также для улучшения приработки деталей и предотвращения перегрева подшипников [50]. Добавки 1-3 % сульфида молибдена в базовое масло приводит к увеличению мощности двигателя в различных условиях его эксплуатации, снижению эффекта образования лака и осадка масла [51]. Расход же масла может снижаться на 30%, топлива - на 3-6 %, при этом существенно удлиняется срок службы двигателей внутреннего сгорания [51].

В работе [43] исследовались трибологические свойства фуллереноподобных наночастиц  $\text{MoS}_2$ , допированных рением. Полые фуллереноподобные наночастицы  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$  синтезировались в кварцевом реакторе с использованием порошка  $\text{MO}_3$  ( $M=\text{Mo},\text{W}$ ) в качестве прекурсора и газовой смеси  $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ .

Улучшение трибологических свойств за счет допирования металлами отмечается не только для наночастиц, но и для тонких пленок дисульфидов вольфрама и молибдена. Так, авторы статьи [52] представили результаты по исследованию трибологических свойств тонких покрытий  $\text{WS}_2$  и  $\text{Cr-WS}_2$  (15–50 ат.% Cr), полученных с использованием несбалансированной магнетронной системы. Результаты исследований по наноиндентированию показали, что добавки Cr позволили улучшить механические свойства покрытия  $\text{Cr-WS}_2$ . Адгезия покрытий  $\text{Cr-WS}_2$  увеличивается с увеличением содержания Cr. Покрытия  $\text{WS}_2$  проявляют большое количество пластических деформаций по сравнению с покрытиями  $\text{Cr-WS}_2$ , которые показали комбинацию упругопластических деформаций. Однако, микротриболометрические измерения

при нагрузке 2 Н показали, что трибологические свойства покрытий Cr–WS<sub>2</sub> ухудшаются. Данные микрорамановской спектроскопии изношенных пленок взятых после преодоления значений пути трения 14 м показало наличие переходных пленок WS<sub>2</sub> для покрытий WS<sub>2</sub> и Cr–WS<sub>2</sub>, полученных при низком содержании Cr. Для покрытий Cr–WS<sub>2</sub> с содержанием Cr ≥33 ат. %, изношенные пленки преимущественно состояли из WO<sub>3</sub>. Покрытия, полученные при низком содержании Cr, не показали никаких сбоев даже при значениях пути трения больше 200 м. При более высокой нагрузке 7 Н, покрытие Cr–WS<sub>2</sub> с 15 ат. % Cr проявило лучшие свойства с коэффициентом трения 0,07 вплоть до достижения пути трения в 72 м.

Активно используются в трибологии тонкие пленки и композиционные покрытия на основе сульфидов и оксидов металлов. Авторы [53] исследовали трибологические свойства нанокomпозиционных пленок CuS–ZnO, полученных золь-гель методом. В данном случае можно говорить фактически о тонких пленках оксида цинка, допированных добавками сульфида меди.

Существует концепция комбинирования материалов для смазочных покрытий с целью расширения диапазона эксплуатации с использованием разных химических соединений, таких как MoS<sub>2</sub> и PbO, WS<sub>2</sub> и ZnO, для обеспечения смазывания в более широком температурном диапазоне [54]. В данном случае, дихалькогениды металлов реагируют с оксидами с образованием PbMoO<sub>2</sub> или ZnWO<sub>4</sub>, проявляющих смазывающие свойства при высоких температурах. Проблема с этими покрытиями заключается в том, что эффект от их использования имеется только при нагревании: низкотемпературные смазывающие материалы реагируют с образованием высокотемпературного смазочного материала, но при этом реакция необратима. После охлаждения до комнатной температуры, смазывающие свойства исчезали. Задача заключается в управлении реакциями с использованием диффузионных барьеров в слоистых структурах для разработки полностью «хамелеоноподобных» покрытий, которые будут функционировать обратимо в течение многих температурных циклов.

В конечном итоге, идеальной структурой для таких адаптивных покрытий может быть нанодисперсия неперколированных (или частично перколированных) активных компонентов. Ключевая задача заключается в регулировании степени взаимного проникновения сеток фазовых компонентов (и, таким образом, скорости подачи и взаимодействия веществ); наилучшие результаты получены для покрытий с нанокompозитными структурами. Такие структуры имеют два значительных преимущества для адаптивных покрытий (кроме тех, что уже упомянуты). Они позволяют контролировать проникновение элементов из окружающей среды (влага, кислород и т.д.), а также обеспечивает степень контроля за наличием активных компонентов. Другими словами, “скорость подачи” ингредиентов может быть адаптирована *in situ*, для соответствия требованиям к срокам эксплуатации.

Наночастицы дисульфидов молибдена и вольфрама вызывают особый интерес у исследователей вследствие их высокой эффективности в уменьшении трения и износа между движущимися частями, они инертны, нетоксичны, немагнитны и имеют высокую устойчивость к окислению и термическому разложению [55]. Их положительное влияние особенно заметно при смешанном и граничном смазывании, когда проявляются наиболее интенсивный износ и разрушение. Наночастицы этих дисульфидов имеют многослойную структуру и могут существовать в двух формах: 2H и 1T (неорганическая фуллереноподобная). В 2H-MeS<sub>2</sub>, слои плоски и представляют собой «висячие связи» (концевые эффекты, которые вызывают изнашивание наночастицы через окисление или затирание), в то время как в наночастицах 1T-MeS<sub>2</sub> слои закругляются для того, чтобы образовать замкнутые лукоподобные формы. В последнем случае, концевые эффекты больше не проявляются, а частицы более инертны к химическим реагентам. С точки зрения трибологии, в области высоких давлений 2H-WS<sub>2</sub> превосходят наночастицы 1T-WS<sub>2</sub>, в то время как в области относительно низких давлений 1T лучше. Получение наночастиц 1T-WS<sub>2</sub> подразумевает более высокие температуры и также уменьшает их способность к функционализации.

По этим причинам наночастицы 2H-WS<sub>2</sub> лучше подходят для использования в качестве нанодобавок в смазочные материалы, эксплуатируемые при высоких давлениях.

Устойчивый интерес наблюдается в последнее время к наноструктурным дихалькогенидам переходных металлов, допированным различными металлами для улучшения их трибологических свойств. Два фактора обуславливают стремление исследователей изучать влияние добавок металлов в слоистые халькогениды триботехнического назначения: увеличение химической устойчивости халькогенидов металлов, а также дополнительный противоизносный эффект, связанный с явлением металлоплакирования. Авторами [56] был предложен метод синтеза фуллереноподобных наночастиц MoS<sub>2</sub>, допированных рением (Re:IF-MoS<sub>2</sub>). Анализ, проведенный с помощью масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой (ИСП-МС), показал, что концентрация атомов рения в решетке IF-MoS<sub>2</sub> более чем в 10 раз меньше, нежели весовое количество этих атомов в порошке прекурсора. Сканирующая электронная микроскопия высокого разрешения в высокоугловом кольцевом темнопольном режиме использовалась для обнаружения изолированных атомов рения в решетке MoS<sub>2</sub> и подтверждения, что эти атомы замещают атомы молибдена. Результаты сканирующей электронной микроскопии показали, что в отличие от недопированных наночастиц, которые имеют тенденцию к агрегации, наночастицы Re:IF-MoS<sub>2</sub> самоорганизуются на поверхности подложек и образуют упорядоченный мозаичный монослой. Теоретические квантово-химические расчеты показали, что уровень Re находится на 180 мэВ ниже зоны проводимости. Кроме того, электроны рения четко локализованы в решетке MoS<sub>2</sub>. При высокой концентрации атомы рения образуют мини-зону ниже зоны проводимости, которая совпадает с уровнем Ферми решетки.

Авторы [57] предложили получать распылением твердые смазывающие композитные покрытия, содержащие дисульфид молибдена (MoS<sub>2</sub>), триоксид сурьмы (Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) и золото (Au). В работе изучалось влияние температуры на

трибологические свойства покрытия  $\text{MoS}_2/\text{Sb}_2\text{O}_3/\text{Au}$ . Более низкие температуры уменьшали износ покрытия, также, как и размер частиц. При таких условиях тестирования в вакууме в диапазоне температур от  $-100^\circ\text{C}$  до  $100^\circ\text{C}$  покрытие испытывало износ, а коэффициент трения был атермическим и имел значения существенно ниже  $\mu = 0,02$ . Эксперименты «на холоде» имели примерно половинный объем унесенного материала по сравнению с экспериментами при комнатной и повышенных температурах. Размер продуктов износа во время экспериментов при пониженных температурах колебался между 0,6 мкм и 1 мкм, в то время как при экспериментах при высоких температурах получались продукты износа, размеры которых варьировались от 0,6 до 9 мкм.

### 1.3.2 Получение тонких пленок оксида цинка и халькогенидов металлов (Cu, Sn, W)

#### 1.3.2.1 Получение тонких пленок оксида цинка

Гусев и сотрудники [58] предлагают получать нанокристаллические пленки  $\text{ZnO}$  методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления на установке ВОО Edwards Auto 500. Использовали мишень  $\text{Zn}$  99,999 % чистоты (Kurt J. Lesker Company). Распыление проводили в атмосфере смеси кислорода и аргона. Геометрические и оптические свойства таких пленок определяются режимами получения (процентное содержание кислорода в газовой смеси, рабочее давление и мощность магнетронного разряда), а основной характеристикой является размер распыленных частиц.

Известно, что хорошо текстурированная пленка  $\text{ZnO}$  может увеличить светорассеяние и, таким образом, улучшить светоудержание внутри солнечной ячейки, приводящее к увеличению значения  $J_{\text{SC}}$  и, соответственно, эффективность солнечной ячейки [59]. С использованием недорогого электрохимического осаждения из растворов, был разработан процесс получения тонких пленок  $\text{ZnO}$ ,

который обеспечивает качественное регулирование кристаллической ориентации, морфологии и текстуры поверхности за счет регулирования добавочных концентраций. Используя оптимизированные текстурированные пленки ZnO, была достигнута высокая степень захвата света, особенно в диапазоне длинных волн ( $\lambda > 610$  нм), в сравнении с вакуумно распыленным ZnO. С использованием однопереходных a-SiGe:H и многопереходных a-Si:H/a-SiGe:H/a-SiGe:H тонкопленочных солнечных ячеек достигаются высокие квантовая эффективность (плотность тока) и эффективность солнечной ячейки. Авторы считают, что электрохимическое осаждение ZnO является низкочастотным и эффективным методом получения высококачественных пленок ZnO для солнечных ячеек.

Для улучшения проводимости тонкие пленки оксида цинка часто допируют некоторыми металлами. Например, А. Вора-Уд и его коллеги в [60] представляют результаты работ по нанесению на керамическую подложку недопированных и допированных алюминием пленок ZnO с помощью асимметричной биполярной импульсной системы магнетронного распыления в атмосфере Ar. Увеличение в термоэлектрической мощности на два порядка наблюдалось для тонких пленок ZnO, допированных алюминием.

Активно публикуются также работы, касающиеся исследования процессов получения тонких пленок ZnO, допированных серебром [61]. Интерес к Ag как допирующему элементу связан с тем, что инкорпорирование Ag приводит к увеличению фоточувствительности, интенсивности ультрафиолетовой эмиссии и p-проводимости тонких пленок ZnO. Золи оксида цинка ZnO по данному методу приготавливались с использованием ацетата цинка в качестве прекурсора, нитрата серебра – допанта, этанола - растворителя и моноэтаноламина (МЭА) – как стабилизатора. Отношение Ag/Zn в подготовленных золях ZnO составляло - 0,1, 3 и 5 ат.%. Золи ZnO подвергались состариванию в течение 24 часов при комнатной температуре, а затем тонкие пленки ZnO осаждались на подложки из Si и стекла методом спин-коутинга. После того, как слой золя ZnO был получен, он помещался в печь для предварительного подогрева при 280°C в течение 3 минут, а

затем наносился следующий слой. Процедура от спин-коутинга до предварительного подогрева повторялась несколько раз для получения необходимой толщины пленок.

### 1.3.2.2 Получение тонких пленок сульфида меди

Сульфиды меди ( $\text{Cu}_x\text{S}$ ,  $1 \leq x \leq 2$ ) вызывают интерес вследствие их особых физических и химических свойств [62]. Существует несколько стабильных фаз сульфидов меди при комнатной температуре с различной стехиометрией ( $x=2; 1,95; 1,8; 1,75; 1$ ). Среди них, сульфид меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  рассматривается в качестве идеального абсорбера в фотовольтаических преобразователях вследствие его высокого коэффициента поглощения ( $10^4 \text{ см}^{-1}$ ) и узкой запрещенной зоной (1,2 эВ). Однако, разложение  $\text{Cu}_2\text{S}$ , вызванное диффузией ионов меди, является серьезной проблемой для гетеропереходов на основе  $\text{Cu}_2\text{S}$  солнечных ячеек. В последнее время было приложено немало усилий для поиска альтернативного полупроводника n-типа для предотвращения диффузии ионов через межфазную поверхность. Аморфный  $\text{Cu}_2\text{S}$  с низкой ионной мобильностью может обеспечивать стратегию ингибирования диффузии ионов в объемном материале. Необходимо иметь простой метод, который мог бы быть применен для нанесения аморфного  $\text{Cu}_2\text{S}$  на различные подложки.

Аморфные тонкие пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$  были получены на подложках из оксида индия-олова (ITO) с помощью метода последовательной ионной послойной адсорбции и реакции (SILAR). Анионный комплексный ион тиосульфата меди (I) был использован в качестве монопрекурсора для ионов меди и сульфида, а этиленгликоль использовался в качестве растворителя. Стехиометрический состав  $\text{Cu}_2\text{S}$  был подтвержден с помощью энергодисперсионной рентгеновской спектроскопии (EDS). Пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$  были равномерными и состояли из наночастиц. Приготовленная пленка сульфида меди  $\text{Cu}_2\text{S}$  показала высокие коэффициенты поглощения и широкую запрещенную зону (более чем 2,55 эВ).

Было сделано предположение, что образование аморфного  $\text{Cu}_2\text{S}$  вызвано ингибированием процесса кристаллизации растворителем - этиленгликолем. Аморфная структура была устойчивой и оставалась аморфной даже после тепловой обработки при  $300\text{ }^\circ\text{C}$  в азоте. Кроме того, запрещенная зона пленки намного шире, чем для традиционного  $\text{Cu}_2\text{S}$ , что может привести к уменьшению ионной проводимости. Такой аморфный  $\text{Cu}_2\text{S}$  может быть использован для ингибирования ионов меди в пленках и через межфазную поверхность в гетеропереходных солнечных ячейках.

Полупроводниковые тонкие пленки сульфида меди ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ) были нанесены на различные подложки ( $\text{SnO}_2\text{:F/стекло}$ , стекло) методом окунания в химическую ванну [63]. Тонкие пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , выращенные на подложке  $\text{SnO}_2\text{/стекло}$ , имеют стехиометрический состав с соотношением концентраций  $[\text{Cu}]/[\text{S}]$ , равным 2,02. С использованием метода Кельвина было обнаружено, что разница рабочей функции ( $K_{\text{материал}} - K_{\text{зонд}}$ ) для пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$ , нанесенных на подложки  $\text{SnO}_2\text{/стекло}$  при оптимальном значении  $\rho\text{H}$ , равна 145 мэВ. Измерения методом Холла подтвердили p-тип электрической проводимости полученных пленок. Электрическое сопротивление составляло порядка  $3,85 \times 10^{-4}$  Ом/см. Коэффициенты пропускания и отражения изменяются в диапазоне 35–60 % и 5–15 % соответственно, а ширина запрещенной зоны составляет порядка 2,37 эВ. Толщина пленок составляла 0,4 мкм. Кристаллизованные тонкие пленки имеют моноклинную структуру. В добавление к результатам рентгенофазового анализа, данные оже-спектроскопии и атомно-силовой микроскопии подтверждают, что  $\rho\text{H} = 10,2$  является оптимальным для роста тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$ . Коэффициент преломления  $n$  и коэффициент экстинкции ( $k$ ) варьируются в диапазоне 1,7–2,1 и 0,02–0,09 соответственно. Оптические свойства таких пленок делают их подходящими для покрытий, регулирующих падающий солнечный свет и фотовольтаических устройств. С точки зрения коммерческого применения, метод окунания в химические ванны тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$  на подложках  $\text{SnO}_2\text{/стекло}$

представляется перспективным для получения пленок с широкой поверхностью при относительно низкой себестоимости производства.

### 1.3.2.3 Получение тонких пленок дисульфида вольфрама

Р. Гатенсби с сотрудниками [64] предложили способ получения устройств на основе  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ , выращенных сульфуризацией через газовую фазу предварительно нанесенных слоев металла. Высокоомогенные пленки дихалькогенидов переходных металлов (ДПМ) получают для широкого диапазона сфер применения. Точное регулирование толщины ДПМ-пленки до нескольких слоев достигается путем изменения толщины предварительно нанесенного слоя металла. Пленки исследовались с помощью рамановской спектроскопии, электронной микроскопии и рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии. Самые тонкие пленки показывают фотолюминесценцию, как предсказано для монослойных пленок  $\text{MoS}_2$ , из-за ограничения в двух измерениях. С использованием теневой трафаретной литографии были получены пленки четко определенной геометрии и затем интегрированы в стандартные процессы микрообработки и определены их электрические свойства. Таким образом были получены сенсоры на основе  $\text{MoS}_2$ , проявляющие газочувствительность к  $\text{NH}_3$  до  $400 \text{ млрд}^{-1}$ . Данный метод может применяться в наноразмерных оптоэлектронных устройствах в качестве воспроизводимого и масштабируемого метода.

#### 1.3.3.4 Получение пленок диселенида вольфрама

Салитра и др. [65] впервые обнаружили, что никелевая пленка под аморфной пленкой  $WO_3$  сильно способствует образованию кристаллизованной текстуры  $WSe_2$  вдоль плоскости (001). Рентгенограммы пленок  $WSe_2$ , кристаллизованных на кварцевой подложке и на кварцевой подложке с никелевым промоутером, показали большое различие в степени кристаллизации вдоль (001): интенсивность пика (002) для кварцевой подложки с промоутером в 100 раз превышала интенсивность для кварцевой подложки без промоутера. Было найдено, что на кварцевой подложке кристаллизовано только 5% пленки, то есть пленка в основном аморфная. Таким образом, пленка никеля сильно способствует процессу кристаллизации пленок  $WSe_2$ .

Для полноценной кристаллизации пленки  $WSe_2$  необходима температура не ниже эвтектической точки Ni-Se, при которой фаза  $NiSe_x$  жидкого селенида никеля способствует росту кристаллитов. В экспериментах Салитры и др. [65] механизм кристаллизации  $WSe_2$  с Ni-промоутером не был все же хорошо объяснен с учетом взаимодействия фазы  $NiSe_x$  с вольфрамом. В работе указаны только различные возможные механизмы, такие как «Ni может воздействовать как катализатор в  $WSe_2$ » или «воздействие поверхностных слоев жидкого стекла на рост пленки».

Существуют технологии контролируемого синтеза двумерных тонких пленок диселенида вольфрама путем эксфолиации многослойных чешуек  $WSe_2$  в растворе. Самосборка хлопьев на границе раздела жидкость/жидкость обеспечивает образование тонких пленок большой поверхности с сильным двумерным выстраиванием хлопьев в сравнении с традиционной (жидкость/воздух) методикой самосборки [66].

Обычно при образовании тонких пленок из растворов наночастиц выпадение осадка и агрегация ведут к неравномерности и плохому контакту с подложкой. Частично решение данных проблем может быть достигнуто за счет использования

соответствующих ПАВ или поверхностных лигандов наночастиц, обычных методик получения покрытий из растворов (дроп-кастинг, спин-коутинг или дип-коутинг), которые обычно приводят к увеличению агломерированных структур после испарения растворителя [67]. Множество работ посвящено применению 2D-темплатов с границей раздела жидкость/жидкость для сборки наноматериалов с последующим переносом на твердую подложку для регулируемого формирования тонкой пленки. Самосборка наночастиц на границе раздела жидкость/воздух (метод Лэнгмюра-Блоджетта) – это пример-прототип такого подхода [68,69] с использованием границы раздела жидкость/жидкость [68]. Обычно в методах самосборки в системах жидкость/жидкость, наночастицы, диспергируемые в гидрофильной фазе, направляются на границе раздела гидрофил/гидрофоб с использованием механического встряхивания или введением индуцирующего агента [67,70,71]. Ванмакельберг и его коллеги в работе [72] предложили использовать этанол в качестве индуктора для самосборки наночастиц золота на границе раздела вода-гептан. Сходный подход представил Джиа [73]: был использован двумерный сульфированный графен путем первичного диспергирования частиц в индуцирующем растворителе (этаноле) с последующим введением их в слой воды. Следует отметить, что эксфолиированные растворителем полупроводящие дисперсии хлопьев ДПМ проявляют слабую стабильность в большинстве растворителей. В этой связи, попытки применить традиционные техники самосборки в системе жидкость/жидкость не привели к успеху даже с использованием алкилтрихлорсилана, функционализированного ДПМ: при миграции хлопьев и процессах формирования пленок наблюдалась, скорее, агломерация, нежели образование гомогенной пленки. Таким образом, для обеспечения самосборки двумерных дихалькогенидов металлов был разработан подход для пространственного ограничения частиц на межфазной поверхности двух несмешиваемых нерастворителей для чешуек (ДПМ), таких как этиленгликоль и гексан.

### 1.3.3.5 Получение тонких пленок сульфида олова SnS

Ученые из Массачусетского технологического института предложили использовать магнетронную распылительную систему для получения тонких пленок сульфида олова SnS [74]. Для получения высокого вакуума в камере использовался турбомолекулярный насос и холодная ловушка жидкого азота. СВЧ-распыление осуществлялось с использованием аргоновой плазмы при расстоянии от мишени до подложки 16,5 см и горизонтальной геометрии распыления. Использовалась мишень SnS диаметром 7,62 см, выпускаемая компанией Plasmaterials. Исходный порошок SnS имел чистоту 99,95%, однако анализ состава, выполненного с помощью рентгенофлуоресцентного (РФ) микрозонда показал некоторую обогащенность серой мишени конечного состава: Sn - 39 ат.% и S - 61 ат.% ( $\pm 2$  ат.%). Тонкие пленки SnS наносились на микроскопное предметное стекло. Для всех образцов время напыления составляло 60 мин, подложка вращалась со скоростью 18 об/мин, рабочее давление изменялось в диапазоне  $1-6 \times 10^{-5}$  Па, исходная температура подложки - 25 °С. Отраженная мощность поддерживалась в диапазоне 0–2 Вт. Полученные пленки предполагают использование в солнечных ячейках. Рентгенофазовый анализ показал, что предпочтительная ориентация пленок изменяется в зависимости от образца, что может иметь значение при производстве солнечных панелей вследствие анизотропных транспортных свойств SnS. Наблюдаемые изменения в размере зерен и предпочтительной ориентации зерен может быть связано с разностью в скорости роста, давления аргона, и/или толщины пленки. Для образцов было найдено, что они имеют непрямую запрещенную зону с шириной в диапазоне 1,08–1,18 эВ. Измеренные коэффициенты поглощения и проводимости недостаточны для использования в тонкопленочных солнечных ячейках. Впрочем, эти характеристики могут быть улучшены при отжиге и уплотнении.

Синсермсуксакул и сотрудники [75] также считают, что необходимо направлять работы на создание солнечных ячеек нового типа из элементов,

хорошо распространенных в земной коре: олово, цинк, кислород и сера. В своей работе они предложили использовать метод химического испарения-конденсации для получения тонкопленочных фотовольтаических материалов на основе указанных выше элементов. Авторы утверждают, что подобные солнечные ячейки уже зарекомендовали себя с коэффициентом преобразования энергии порядка 2%, менее чем 1/10 от их теоретического потенциала. Механизмы возникающих потерь систематически исследуются и оптимизируются в солнечных ячейках на основе р-типа моносulfида меди, абсорбирующих слоев в комбинации со слоем п-типа оксисульфиды цинка  $Zn(O,S)$ , который селективно передают электроны, но блокирует дырки. Рекомбинация на границах зерен уменьшается за счет отжига пленок  $SnS$  в  $H_2S$  с образованием крупных зерен с несколькими межзеренными границами. Рекомбинация вблизи перехода  $p-SnS/n-Zn(O,S)$  уменьшается введением нескольких монослоев  $SnO_2$  между этими слоями. Рекомбинация на  $p-n$ -переходе также уменьшается за счет регулирования сдвига зоны проводимости, варьируя состав  $Zn(O,S)$  и уменьшая концентрацию свободных электронов допирующими добавками азота. Полученные ячейки имеют эффективность порядка 4,4%, что более чем в 2 раза выше, чем самая высокая эффективность, полученная ранее солнечными ячейками с использованием абсорбирующих слоев  $SnS$ .

Отжиг после получения пленки часто используется для увеличения эффективности тонкопленочных солнечных ячеек за счет улучшения свойств материала абсорбирующего слоя. Отжиг может уменьшать рекомбинацию за счет поддержки роста зерен и, таким образом, уменьшения числа межзеренных границ, что может катализировать рекомбинацию. Отжиг также может уменьшать число объемных и межфазных дефектов. В случае  $SnS$ , теоретические расчеты показывают, что вакансии серы имеют состояния, близкие к середине запрещенной зоны, что может действовать как катализатор рекомбинации за счет захвата как дырок, так и электронов. Из-за высокой летучести серы, унос серы из  $SnS$  обычно наблюдается после отжига в инертной атмосфере. Авторы [45]

подвергали отжигу пленки SnS в атмосфере H<sub>2</sub>S с целью недопущения возникновения вакансий серы. Также проведено сравнительное исследование с отжигом пленок в инертной атмосфере N<sub>2</sub>. Отжиг при температурах выше 500 °C в течение 1 часа привел к потерям массы вследствие испарения SnS с поверхности пленки.

В итоге, авторам [75] удалось увеличить эффективность солнечных ячеек на базе тонких пленок SnS до 4,36% за счет логической последовательности пяти модификаций процедуры получения. Целью отжига SnS являлось укрупнение кристаллических зерен, и увеличение, таким образом, подвижности носителей и уменьшение числа межзеренных границ, что приводит к эффекту катализа рекомбинации. Минимальная зона проводимости Zn(O,S) уменьшалась за счет снижения содержания серы для образования оптимальной стыка с отожженной SnS. Концентрация носителя обогащенного кислородом Zn(O,S) уменьшалась за счет допирования азотом для восстановления диодных свойств. Пониженная рекомбинация увеличивала напряжение в ячейке и усиливала ее эффективность до 4,36%. Дальнейшее увеличение эффективности может потребовать улучшения качества объемного SnS и снижения рекомбинации на переходе и границах зерен. Эффективность также может быть увеличена за счет роста более толстой пленки, увеличения отражательной способности тыльного контакта и уменьшения контактного сопротивления и рекомбинационных потерь на тыльном контакте.

Тот же П. Синсермсуksакул и его коллеги предложили допировать сурьмой тонкие пленки сульфида олова [76]. Основной мотивацией, в данном случае, было преобразование SnS из р-полупроводника в n-полупроводник, смысл которого заключается в стремлении получить р-n гомопереход SnS для солнечной ячейки. Небольшие количества сурьмы (~1%) привели к значительному увеличению электрического сопротивления SnS. Полученные пленки SnS(Sb) могут быть использованы для изоляционных слоев в разработке р-i-n для солнечных ячеек. Более высокие концентрации (~5%) сурьмы не привели к низкому сопротивлению SnS(Sb) n-проводимости, но вместо этого у пленок оказалось такое высокое

сопротивление, что не удалось определить тип проводимости. Высокодопированные пленки содержат осадки вторичной фазы, которая имеет химические связи, характерные для металлической сурьмы, отличные от связи сурьма-сера, обнаруженной в пленках с низкими концентрациями сурьмы.

Некоторые ученые предлагают получать тонкопленочные элементы сульфида олова магнетронным СВЧ-распылением, но с образованием промежуточного слоя-прекурсора  $\text{SnS}_2$  [77]. Для этого тонкие пленки сульфида олова выращивались на подложке из натриево-кальциевого стекла путем отжига прекурсоров  $\text{SnS}_2$ , полученных магнетронным СВЧ-напылением. После отжига прекурсоров сульфида  $\text{SnS}_2$  в графитовом боксе с парами серы при температурах в диапазоне от 300 °C до 480 °C пленки мультифазны и содержат  $\text{Sn}_2\text{S}_3$ ,  $\text{SnS}_2$  и  $\text{SnS}$ . Ширины запрещенной зоны определялись при помощи оптических измерений. Эти исследования показали, что прямые поглощательные переходы  $\text{SnS}$  находятся на уровне 1,68 эВ и 1,41 эВ при обжиге в графитовом боксе с испарением элементарной серы и без, соответственно. Для непрямого перехода значения колеблются от 1,49 эВ до 1,37 эВ. Результаты данной работы показывают, что третий подход более подходит для получения монофазных пленок  $\text{SnS}$ .

#### 1.3.4 Получение гетероструктур для фотовольтаических элементов с использованием нанокристаллических оксидов и сульфидов Cu, Zn, Sn, W

Гетеропереходом обычно называют соединение двух различных по химическому составу полупроводников с различными ширинами запрещенных зон, постоянными кристаллической решетки и другими параметрами [78]. К гетероструктурам же относят полупроводниковые структуры с несколькими гетеропереходами. Выдающийся российский ученый Жорес Алферов получил нобелевскую премию за развитие полупроводниковых гетероструктур для

высокоскоростной оптоэлектроники. В свое время он начал пионерские работы по получению и исследованию идеальных гетеропереходов в системе AlAs–GaAs, направленные, в том числе, на совершенствование солнечных элементов [79].

Оксидно-сульфидные гетероструктуры имеют интересные свойства, позволяющие рассматривать их в качестве потенциальных заменителей материалов на основе поликристаллического высокочистого кремния в солнечных батареях.

#### 1.3.4.1 Гетероструктуры на основе оксида цинка и сульфидов меди

В последнее десятилетие интенсивно ведутся исследования по получению фотоактивных и фотокаталитических материалов, в которых один полупроводниковый элемент покрывает другой. Например, авторы работы [80] предложили двухстадийный растворный метод получения гетероструктур, в котором нановолокна оксида цинка ZnO покрываются наночастицами сульфида меди CuS. По данной методике сначала гидротермальным способом выращиваются массивы нановолокон ZnO. Далее за счет адсорбции ионного слоя с последующей реакцией наночастицы сульфида меди однородно наносились на нановолокна оксида цинка. Синтезированные гетероструктуры CuS/ZnO проявляют лучшую каталитическую активность в видимом свете в сравнении с чистыми нановолокнами ZnO. Такая сильная фотокаталитическая активность в видимом свете связана с межфазным переносом заряда (МФПЗ) из валентной зоны нановолокон ZnO к наночастицам CuS, что приводит к восстановлению CuS до Cu<sub>2</sub>S. При многократной фотодеколоризации с использованием кислотного оранжевого красителя (Acid orange 7), значительного уменьшения фотокаталитической активности гетероструктур CuS/ZnO не наблюдалось. Кроме того, сетчатый фотокатализатор CuS/нановолокна ZnO держится на поверхности раствора за счет сверхгидрофобных свойств модифицированных нановолокон.

За счет сочетания гидротермальных и ионно-обменных методов в работе [81] предложено получать массивы наностержней оксида цинка, покрытых однородной оболочкой CuS. Далее конструируется солнечная ячейка на основе гетероперехода (ITO/ZnO/CuS/P3НТ/Pt) с использованием наномассивов ZnO/CuS (ядро/оболочка) в качестве фотоанода и поли(3-гексилтиофена)(P3НТ), так и дырочного проводника и поглотителя света. Толщина полупроводниковых сенсibiliзирующих слоев CuS, которая может контролироваться за счет времени погружения наностержней ZnO в реакционный раствор, имеет существенное влияние на качество ячейки. Эффективность ячейки на уровне 1,02 % была получена за счет улучшенного спектра поглощения и соответствующей структуры запрещенной зоны в ZnO/CuS/P3НТ.

#### 1.3.4.2 Гетероструктуры на основе оксида цинка и сульфида цинка

Гетероструктуры на основе частиц ZnO, покрытых оболочками ZnS, интересны тем, что при применении в качестве оболочек для ZnO таких полупроводников возможно существенное уменьшение ширины запрещенной зоны оксида цинка, и, следовательно, повысить эффективность их использования в фотовольтаических устройствах на основе гетероструктур для превращения в энергию солнечного света. Большой интерес у исследователей вызывают гетероструктуры на основе оксида и сульфида цинка. Например, авторы работы [82] предлагают способ получения наноструктур, представляющих собой ядро из оксида цинка ZnO, покрытое оболочкой из сульфида ZnS.

Достаточно эффективным в получении оксид-сульфидных гетероструктур является гидротермальный метод. В этом плане, показательным является пример, приведенный в [83], по которому методом гидротермального синтеза с последующим травлением получали однородные гантелевидные кристаллы ZnO, а также полые наноструктуры ZnO/ZnS. Полученные «наноклетки»

образовывались через преимущественное растворение в плоскости двойникования (0001) гантелевидных кристаллов ZnO. Вследствие этой специфической морфологии, полые «наноклетки» показывают большую сенсорную чувствительность к этанолу, чем гантелевидные кристаллы ZnO. Увеличение сенсорной чувствительности связано как с межфазной поверхностью между ZnO и гетероструктурой ZnS, так и со стимуляцией диффузии за счет их полых архитектуры и увеличением возможной активной площади поверхности.

Тонкие нанокompозитные пленки сульфида цинка в сочетании с различными, в том числе с диэлектрическими материалами, активно используются при разработке тонкопленочных электролюминесцентных излучателей. Например, в диссертационной работе Э.А. Романова [84] предложено тонкопленочное электролюминесцентное устройство, рабочий слой которого представляет собой нанокompозитную пленку сульфида цинка. В предложенном излучателе реализуется схема с двумя диэлектрическими оксидными слоями. Формирование прозрачного токопроводящего слоя на поверхность кварцевой подложки осуществлялось реактивным высокочастотным распылением мишени из сплава индия с оловом (содержание олова в сплаве 6%) в кислородно-аргоновой среде на установке ионного травления. При этом удельное сопротивление снижается от 10 кОм/см<sup>2</sup> до 100 Ом/см<sup>2</sup>. Пленка рабочего слоя нанокристаллического состава синтезировалась методом взрывного испарения порошка материала в условиях сверхвысокого вакуума при температуре конденсации 123 К, после чего образцы подвергались нагреву до температуры отжига (373, 423, 473 К) со скоростью 50 К/час без разгерметизации вакуумной камеры. Время отжига образцов при заданной температуре составляло 1 час. Затем снова осаждался буферный диэлектрический слой, на который наносился верхний электрод из алюминия термическим методом на ВУП-5. Диэлектрические оксидные слои выполняют роль буферных стабилизаторов, ограничивая величину тока, проходящего через рабочий слой (предохранение от пробоя). Они также формируют электронные состояния на границе раздела с люминофорным слоем. Туннельный переход

электронов с этих состояний в зону проводимости полупроводника рабочего слоя служит источником первичных электронов для ударной ионизации и ударного возбуждения центров люминесценции.

#### 1.3.4.3 Гетероструктуры на основе оксида цинка и сульфида олова

Согласно диаграммам Лоферски, теоретическое значение эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую у фотовольтаических элементов на основе SnS (с шириной запрещенной зоны  $E_g=1,3$  эВ) может составлять приблизительно 24% [85]. Наиболее применимыми методами для получения тонких пленок являются: магнетронное распыление, химическое осаждение из газовой фазы и др. Например, С.А. Башкиров и др. в [86] представляют результаты исследования процессов получения и химических, структурных и физических свойств гетеропереходов типа Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO. В данной работе тонкие пленки SnS выращивались методом горячего осаждения на стеклянные подложки, покрытые Mo при 270–350 °С. Буферные слои CdS наносились на пленки SnS методом осаждения в химической ванне. Слои ZnO наносились двухстадийным магнетронным напылением (СВЧ), приводящим к образованию двуслойной структуры ZnO: первый слой состоит из недопированного i-ZnO, а второй – из допированного Al n-ZnO. Лучшие переходы имеют напряжение холостого хода 132 мВ, плотности тока короткого замыкания 3,6 мА/см<sup>2</sup>, коэффициент заполнения - 0,29 и эффективность до 0,5%. Авторы подразделили процесс получения гетероперехода Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO на следующие этапы:

- подготовка объемного материала сульфида олова SnS из чистого Sn и S методом сплавления;
- подготовка тонких пленок SnS на покрытые Mo стекла из объемного материала методом горячестеночного вакуумного осаждения (HWVD);

- химическое осаждение буферного слоя CdS;
- нанесение прозрачного слоя i-ZnO и допированного Al проводящего n-ZnO переднего контакта методом сверхвысокочастотного (СВЧ) магнетронного распыления.

Здесь важно отметить, что авторы данной статьи скомбинировали фактически два метода для получения тонкопленочного гетероперехода Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO: это – магнетронное СВЧ-распыление и метод химического осаждения в ванне. Метод химического осаждения использовался именно для получения буферного слоя сульфида кадмия.

Опубликованы также работы по получению таких гетеропереходов не в тонкопленочном виде, а в форме двумерных наноструктур типа наностержней сульфида олова, образующих наноконпозиты с оксидом цинка [87]. Наностержни SnS и наноконпозиты SnS/ZnO были синтезированы химическим способом. Наностержни SnS синтезировались сольвотермальным методом с использованием  $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  и  $\text{Na}_2\text{S}$  в качестве прекурсора в среде этиленгликоля.

Структура и фазовая чистота образцов были подтверждены данными рентгеновской дифрактометрии. Просвечивающая электронная микроскопия наностержней SnS показала, что средний диаметр наностержней составлял приблизительно 85 нм, а их длина была порядка нескольких микрометров. Просвечивающая электронная микроскопия наноконпозита SnS/ZnO показала, что средний размер частиц наночастиц ZnO составлял приблизительно 12 нм. Образование наноконпозита SnS/ZnO было подтверждено элементным анализом с использованием рентгеновской энерго-дисперсионной спектроскопии. Согласно микроамановскому спектру наноконпозита SnS/ZnO, интенсивность моды B2g наностержней SnS значительно уменьшается по сравнению с чистыми наностержнями SnS, так как поверхность наностержней SnS была покрыта наночастицами ZnO. По оптическим спектрам поглощения полученных наностержней SnS исследовались как прямая, так и непрямо разрешенные зоны.

Оптический спектр поглощения нанокompозита SnS/ZnO показал поглощение в видимом диапазоне.

В этой области существует также и теоретические исследования по оценке эффективности тех или иных оксид-сульфидных гетеропереходов. В диссертационной работе Рампрасада Чандрасехарана, выполненной в Университете штата Пенсильвания (США) предложены результаты численного моделирования работы гетеропереходов p-SnS/n-ZnO для фотовольтаических ячеек [88]. Автор рассматривает ZnO в качестве прекрасного дополнения к SnS, вследствие его широкой запрещенной зоны (~3.35 эВ), высоких концентраций свободных носителей для электронной проводимости ( $10^{18} \text{ см}^{-3}$ ), и очень схожее сродство к электрону (4,35 эВ) у SnS. Эти свойства предполагают минимальные потери напряжения при транспорте заряда через межфазную поверхность. Было показано, что оксид цинка способен образовывать химически стабильные p-n-переходы, так что фотогенерирующие электроны от поглощающего слоя могут эффективно собираться и транспортироваться к соответствующим контактам с минимальными потерями тока. Также низкая токсичность и относительно простая обработка ZnO делает его привлекательным компонентом для широкого применения вместе с SnS.

Р. Чандрасехаран представляет моделируемый p-SnS/n-ZnO-переход следующим образом (рис. 1.3): предлагаются два устройства, с фронтальными контактами (выставленных под падающий свет) слева и тыльными контактами справа. На устройстве оксид-абсорбер, слой ZnO служит «окном», которое пропускает большую часть видимого спектра солнечного излучения к нижележащему абсорбирующему материалу SnS. В альтернативном устройстве абсорбер-оксид SnS поглощает излучение напрямую. В результате, плотности тока, предсказываемые для двух устройств, имеют противоположные знаки.

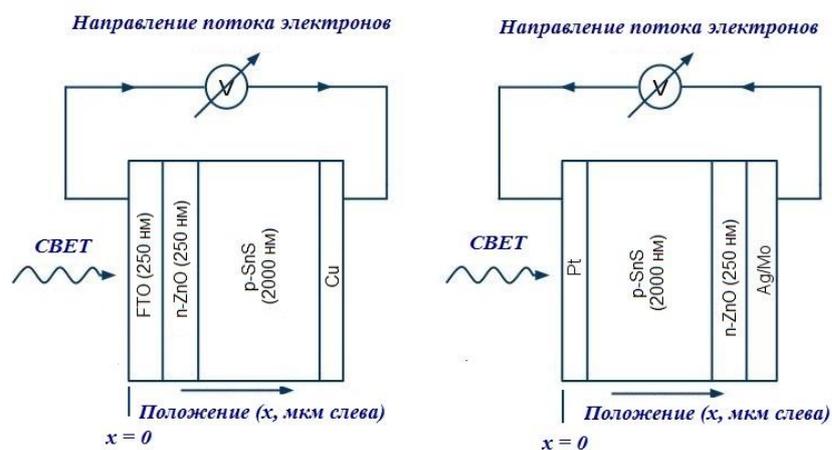


Рисунок 1.3 Схематичное изображение 2 смоделированных ФВ устройств, основанных на межфазном соединении между абсорбером (p-SnS) и оксидом (n-ZnO). Слева: гетеропереход оксид-абсорбер, справа: гетеропереход абсорбер-оксид. Электрохимический переход на границе p-n возникает при  $x=0,5\text{мкм}$  (слева) и  $2\text{мкм}$  (справа).

Р. Чандрасехаран утверждает, что можно ожидать, что слои разных материалов, как показано на рисунке, обычно наносятся на недорогую подложку, такую как стекло, для образования тонкой пленки, основанной на любой из двух предложенных конфигураций. Такая схема нанесения пленки предполагает, что для конфигурации оксид-абсорбер омический контакт на абсорбере может быть изначально нанесен на стекло с последующим нанесением 2-микронного слоя SnS, поверх которого наносится слой ZnO толщиной  $0,25\text{мкм}$  для завершения образования n-p-гетероперехода.

Бисваджит Гош и сотрудники из Отдела передовых материалов и солнечной фотовольтаики Джадавпурского университета в Индии [89] также указывают на перспективность использования нетоксичных и недорогих фотовольтаических систем на основе SnS. При этом они указывают, что ввиду канцерогенности CdS как «оконного» материала солнечных ячеек, существует необходимость его замены на менее токсичные материалы, например ZnO. В своей публикации индийские ученые предложили метод получения тонких пленок ZnO на оксиде индия-олова, основанный на гальваностатическом электроосаждении из диметил-

сульфоксидной ванны. Свежеприготовленные пленки ZnO затем отжигались при 400 °С в атмосфере аргона для уменьшения промежуточных ловушечных состояний и эффективного спекания. В конечном итоге, тонкие пленки SnS выращивались на слое ZnO термическим испарением высокочистого порошка SnS. Они предложили следующую схему получения фотовольтаического элемента на базе p-SnS/n-Zn-гетероперехода:

- а) получение и последующий отжиг нанесенного электрохимическим методом слоя ZnO на стеклянной подложке, покрытой ITO;
- в) получение слоя SnS на ZnO;
- г) формирование гетероперехода SnS/ZnO;
- д) изготовление электрического контакта.

Схематически предлагаемый фотовольтаический элемент представлен на рисунке 1.4.

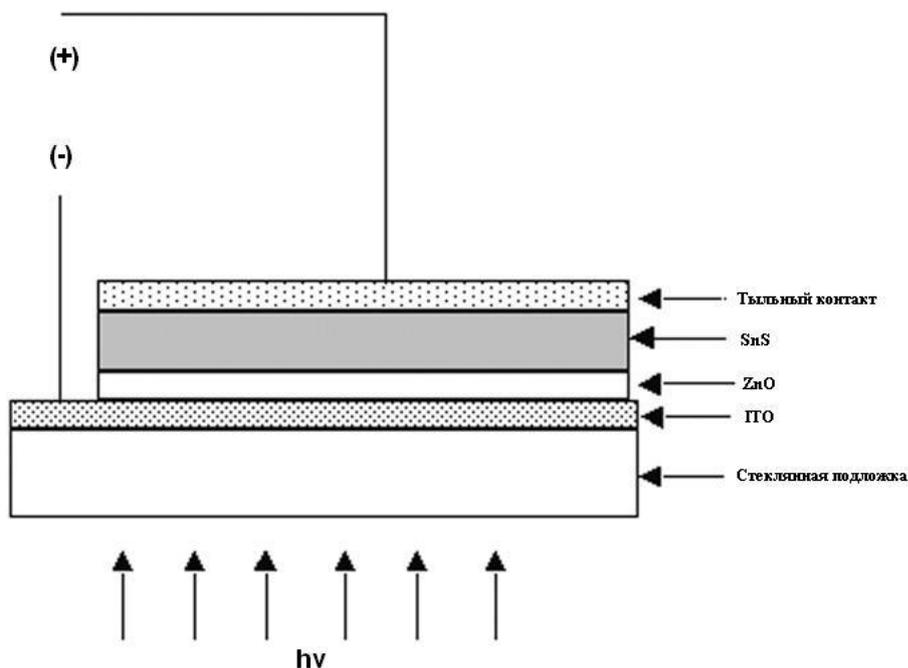


Рисунок 1.4 Конфигурация тонкопленочной солнечной ячейки на базе гетероперехода SnS/ZnO.

Для полученной ячейки на основе ГП SnS/ZnO был получен небольшой фотовольтаический эффект с напряжением холостого хода  $V_{XX}$  порядка 0,12 В и

током короткого замыкания  $I_{КЗ}$  порядка 39,91 мкА. Авторы указывают, что, несмотря на то, что SnS – хороший оптоэлектронный материал, эффективность полученного гетероперехода SnS/ZnO очень низкая по сравнению с другими тонкопленочными солнечными ячейками. Относительно низкая эффективность исходит из различных механизмов имеющихся потерь. Одним из важнейших критериев фотовольтаического устройства является то, что оно должно иметь относительно низкую степень допирования в р-области для того, чтобы достичь более широкой диффузионной длины для неосновных носителей электронов. Для этой цели, использовался высокочистый сульфид олова SnS. Тем не менее, полученная пленка SnS имела структуру с относительно мелкими зернами, что привело к большому числу межзеренных границ, провоцируя рост узлов рекомбинации очень эффективных неосновных носителей. Межзеренные границы могут также работать как пути с низким шунтирующим сопротивлением при уменьшении потока фотогенерированных носителей между полупроводниковым устройством и внешней электрической цепью. Другим важным фактором, вносящим вклад в низкую эффективность, является разница в параметрах решеток слоев ZnO и SnS, что может быть самой общей причиной генерации промежуточных состояний ловушек на межфазной границе SnS/ZnO, что значительно снижает срок жизни неосновных носителей. Таким образом, хотя спектральный отклик очень качественен в области голубых длин волн, кажется, что рекомбинация фотогенерированных неосновных носителей ответственна за низкую эффективность гетероперехода. Альтернативным методом, который может служить для преодоления ограничений рекомбинации на межфазной границе, заключается во введении тонкого буферного слоя между абсорбером и оконным слоем. Этот тонкий буферный слой, возможно, мог бы увеличить эффективность, связанную с увеличением тока короткого замыкания за счет значительного снижения рекомбинации на межфазной границе.

### 1.3.5 Композиты и гетероструктуры на основе оксида цинка и дисульфида вольфрама для фотовольтаических и фотоэлектрохимических применений

В работе [90] предложен химический метод выращивания наностержней ZnO на нанотрубках WS<sub>2</sub> (НТ-WS<sub>2</sub>). Принцип модифицирования основан на халькофильном средстве Zn, служащим в качестве якоря для иммобилизации коллоидов ZnO на нанотрубках WS<sub>2</sub>. Связанная поверхность коллоидов ZnO использовалась как центр роста наностержней ZnO на нанотрубках WS<sub>2</sub>. Иммобилизация коллоидов ZnO исследовалась с помощью УФ-спектроскопии и фотолюминесцентной спектроскопии, а рост наностержней ZnO изучался с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) и просвечивающего электронного микроскопа (ПЭМ).

Селективное закрепление коллоидов ZnO обеспечивает иерархический рост плотных массивов наностержней ZnO на халькогенидных нанотрубках WS<sub>2</sub>. Вследствие халькофильности Zn, коллоидные частицы-зародыши ZnO очень хорошо прикрепляются к поверхности халькогена, т.е. использование малых гомогенных нанокристаллов ZnO в качестве зародышевого слоя помогает получать сплошное покрытие из наностержней ZnO на нанотрубках WS<sub>2</sub>. Сходство параметров решетки WS<sub>2</sub> и ZnO (отклонение параметра решетки  $\approx 3\%$  на поверхности) может играть важную роль в “смачивании” коллоидов ZnO, хотя оно не определяет направление роста вторичных массивов наностержней. Наностержни хорошо ориентированы и находятся в тесном контакте с нанотрубками. Фотолюминесцентные исследования показали, что полученные вертикальные массивы наностержней ZnO проявляют сильную люминесценцию в УФ-области вблизи границы энергетической зоны и усиление фотолюминесценции из-за электронного взаимодействия между ZnO и слоистым халькогенидом металла. Массивы наностержней такого рода могут быть полезны при получении сенсоров и полевых эмиссионных либо светоизлучательных устройств.

Х. Е. Уналан и его коллеги в своей работе [91] сообщали о нановолокнах оксида цинка ZnO, выращенных с использованием высокотемпературных и низкотемпературных методов. Транзисторы на основе индивидуальных нанопроволок ZnO показали прекрасные характеристики с мобильностью носителей при полевом эффекте порядка  $928 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Сетевые структуры ZnO предлагают для макроэлектронных устройств широкого профиля как менее литографически загруженную альтернативу транзистору на базе индивидуальных нанопроволок, где были достигнуты значения мобильности носителей  $20 \text{ см}^2/\text{В}\cdot\text{с}$ . Рассматриваются гибкие фотовольтаические устройства с использованием нановолокон ZnO в качестве акцепторов электронов и фотоиндуцированное разделение и транспорт зарядов. Были получены фототранзисторы с использованием индивидуальных нанотрубок WS<sub>2</sub>, в которых наблюдалась четкая чувствительность к видимому свету.

Авторы данной работы использовали нановолокна ZnO и нанотрубки WS<sub>2</sub> для изготовления устройств. Они использовали как высокотемпературный метод химического осаждения из паров (CVD), так и низкотемпературный гидротермальный метод для синтеза нановолокон ZnO. Была разработана методика для синтеза нановолокон ZnO при низких температурах на различных подложках с использованием микроволновой печи с последующим синтезом нанотрубок дисульфида вольфрама WS<sub>2</sub>. Авторы статьи описывают разработку фотовольтаических устройств и транзисторов с использованием нановолокон и нанотрубок. Нановолокна ZnO использовались для получения фотовольтаических и фотоэлектрохимических устройств. Нановолокна ZnO, выращенные при низких температурах прямо на сетевых структурах одностенных углеродных нанотрубок (SWNT), использовались для получения гибких фотовольтаических устройств, в то время как нановолокна ZnO, выращенные при высоких температурах на углеродных волокнах, использовались для получения фотоэлектрохимических устройств. Композиты на основе нановолокон ZnO и углеродных волокон являются перспективным анодным материалом для получения гибких

сенсibilизированных солнечных ячеек (DSSC). В работе также представлены индивидуальные транзисторы на полевом эффекте (FET) с нановолокнами ZnO. Авторы сообщают также о новом классе материалов, сетях нановолокон ZnO, для получения макроэлектронных и оптоэлектронных устройств. Ими были представлены фототранзисторы с индивидуальными нановолокнами дисульфида вольфрама WS<sub>2</sub>, в которых был получен четкий отклик на видимый свет.

#### 1.4 Выводы по главе 1, постановка цели и задач работы

Проведенный анализ современной научной литературы в области получения, исследования свойств и применения указанных оксидов и сульфидов металлов позволяет выявить некоторые аспекты, требующие более детального рассмотрения. Необходимо отметить, что и оксиды, и сульфиды металлов имеют большой потенциал использования в фотовольтаике и трибологии вследствие своей нетоксичности и экологичности по сравнению с материалами, традиционно используемыми в данных областях. Наряду с экологическим аспектом, наиболее важным моментом в исследовании данных материалов является поиск оптимальных решений при их синтезе и обработке с целью достижения наилучших фотоэлектрических, абсорбционных, антифрикционных и противоизносных свойств в наноструктурном состоянии.

Целью работы является установление закономерностей получения и формирования свойств наноструктурных халькогенидов и оксидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) при протекании высокоэнергетических неравновесных процессов и создание материалов на их основе для триботехники и фотовольтаики.

С учетом вышеизложенного для настоящего исследования были поставлены следующие научные задачи:

- 1) Установление влияния наноразмерности металлических порошков и дефектности их структуры на скорость протекания процессов СВС при получении сульфидов металлов и размер частиц получаемого продукта. Выявление механизма образования дисульфидов в ходе самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из нанопорошков металлов и серы.
- 2) Установление влияния вида и соотношения нанодисперсных порошков металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и серы на протекание процессов СВС, формирование фазового состава продуктов синтеза и количественный выход целевого продукта (сульфида металла).

- 3) Изучение формирования нанокomпозиционных гетероструктур ZnS/ZnO при электроискровом синтезе оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсного ZnS.
- 4) Изучение влияния наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама на коэффициент трения в составе твердых и консистентных смазок при умеренных и повышенных температурах.
- 5) Установление влияния наночастиц металлов и оксида цинка на коэффициент трения, износ поверхности и трибоокислительную устойчивость композиционных смазок.
- 6) Получение тонких полупроводниковых пленок халькогенидов металлов – сульфидов вольфрама, цинка и меди магнетронным распылением наноструктурных сульфидных мишеней в инертной среде и сульфида и селенида вольфрама распылением вольфрамовой мишени в среде реакционного газа ( $H_2S$ ,  $H_2Se$ ).
- 7) Установление влияния вида промoутера кристаллизации и температурного режима рекристаллизационного отжига на микроструктуру и фотоактивность тонких пленок.
- 8) Создание фотоэлементов на основе тонкопленочных гетеропереходов сульфид металла ( $Cu_2S$  и  $SnS$ ) – оксид цинка и оценка их эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую.

## ГЛАВА 2. Методы получения и исследования свойств наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W)

### 2.1 Методика получения нанодисперсных порошков металлов с помощью электрического взрыва проводников

Наноразмерные порошки металлов для синтеза наноструктурных сульфидов металлов и композиционных материалов на их основе получали с помощью родственных методов электроискровой эрозии и электрического взрыва проводников. В обоих методах используется принцип быстрого и сверхбыстрого ввода электрической энергии в металлический проводящий материал в газовой или жидкой рабочих средах, что в итоге приводит к интенсивному разрушению массивного материала вплоть до образования фрагментов нанометрового размера. В работе для синтеза части сульфидов металлов были использованы нанодисперсные порошки металлов, полученные методом электрического взрыва проводников (ЭВП) [16]. В экспериментах применялись установки УДП-4Г, разработанные под руководством Н.А. Яворовского в лаборатории №12 Национального исследовательского Томского политехнического университета.

Схематично установка, использованная в экспериментах по получению нанодисперсных порошков металлов электрическим взрывом проводников, представлена на рисунке 2.1. Электрический взрыв проводников осуществляется с помощью LC-контура (рис.2.2). Электровзрывная установка работает следующим образом: от высоковольтного источника питания заряжается ёмкостной накопитель энергии С. Как только накапливается заданное количество энергии, коммутатор включается и через проволоку начинает протекать импульс тока. Типичная осциллограмма тока представлена на рис.2.3. Под действием тока проволока взрывается, в результате чего образуются очень мелкие частицы. На этом этапе получаемые системы представляют собой аэрозоли металлов (твёрдая дисперсная фаза) в газообразной дисперсионной среде (рабочий газ). Полученные

наноразмерные частицы собирались в системе сбора, где аэрозоль концентрируется и становится порошком. Как уже было отмечено выше, основная задача, связанная с получением нанодисперсных порошков меди, вольфрама и молибдена, применяемых для синтеза сульфидов этих металлов, заключалась в достижении оптимальной дисперсности порошков металлов, обеспечивающей их реакционную способность. Поэтому электрический взрыв вольфрамовых и молибденовых проводников осуществляли при напряжении 28 кВ. Емкость батареи и индуктивность контура для вольфрама и молибдена составляли 3,31 и 2,26 мкФ и 0,76 и 0,64 мкГн, соответственно. Сопротивление контуров и давление аргона во взрывной камере составляло 0,05 Ом и 0,2 МПа, соответственно. После получения нанопорошки металлов подвергались пассивированию на воздухе в течение 24 ч, после чего в специальной камере, заполненной аргоном (содержание остаточного кислорода 3–5 %), происходил их сбор и помещение в условно герметичную тару.

В качестве исходного материала для получения нанопорошков вольфрама и молибдена использовалась проволока соответствующего металла (проволока вольфрамовая ГОСТ 19671-91, проволока молибденовая ГОСТ 27266-87, содержание основного металла не менее 99,95 мас. %) диаметром 0,25 мм. Для получения нанопорошков меди использовалась медная проволока марки ММ (ТУ 16-705.492 – 2005, медь мягкая) диаметром 0,27 мм. При уменьшении диаметра проводника повышается уровень удельной введенной энергии и увеличивается дисперсность получаемых порошков [22, 92], а также снижается производительность установки. При изменении длины взрываемого проводника изменялось и значение введенной энергии, и дисперсность порошков меди, вольфрама и молибдена. Для вычисления среднеповерхностного размера частиц (м) сферической формы при известном значении площади удельной поверхности использовалась формула [93]:

$$d_{cp} = \frac{6}{\rho \cdot S_{уд.}} \quad (2.1)$$

где  $d_{cp}$  – среднеповерхностный размер частиц (м),  $\rho$  – плотность кг/м<sup>3</sup>,  $S_{уд.}$  – площадь удельной поверхности (м<sup>2</sup>/кг).

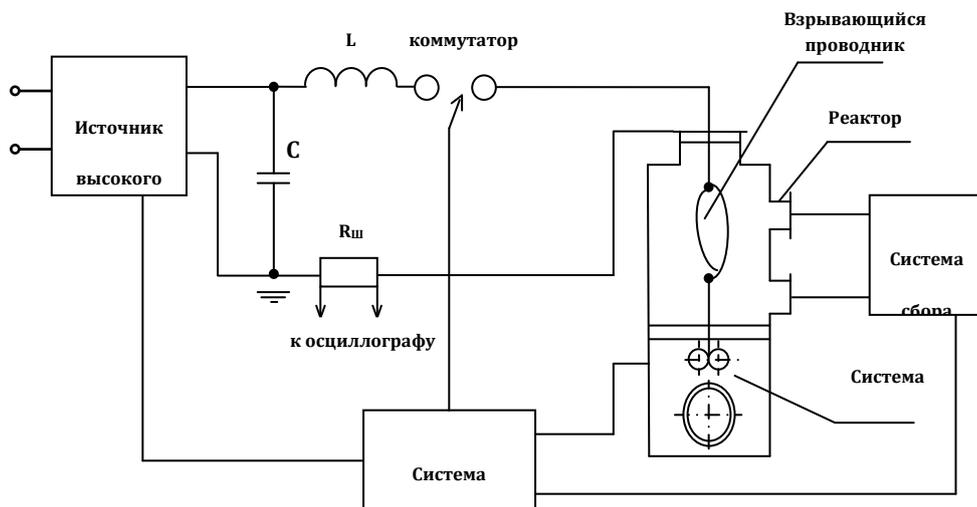


Рисунок 2.1 Схема установки по получению нанодисперсных порошков методом электрического взрыва проводников.

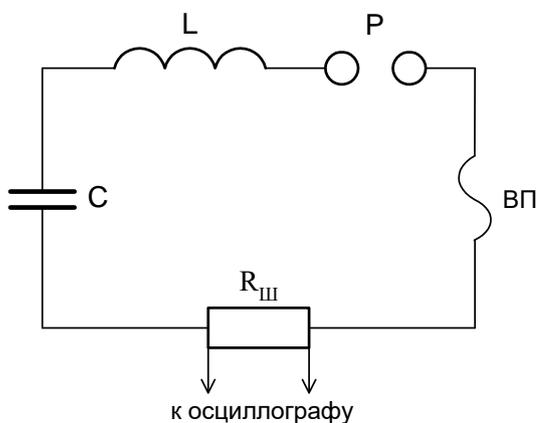


Рисунок 2.2 LC-контур для ЭВП

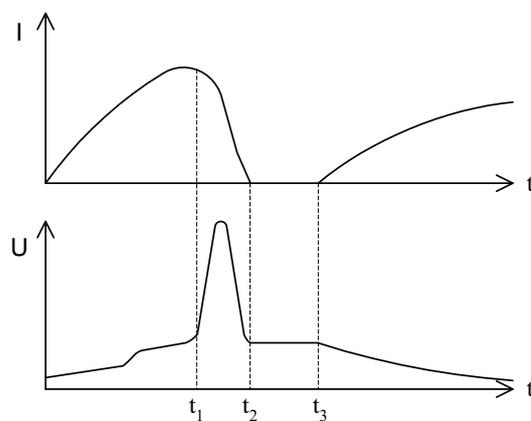


Рисунок 2.3 Осциллограммы тока и напряжения

## 2.2 Методика получения нанодисперсных порошков металлов и гетероструктур методом электроискровой эрозии

Используемая схема установки для получения нанодисперсных порошков методом электроимпульсного диспергирования представлена на рисунке 2.4.

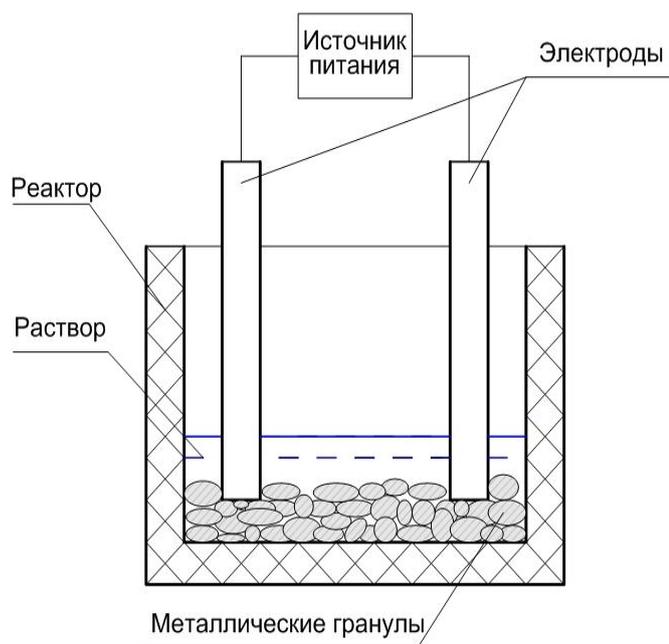


Рисунок 2.4 Блок-схема установки электроискрового диспергирования

Установка состоит из реактора и импульсного источника питания. На дне реактора, изготовленного из диэлектрического материала, помещен слой металлических гранул. Внешние электроды, подводящие энергию к слою гранул, расположены у противоположных стенок реактора и слегка поджимают гранулы в местах контакта. К внешним электродам прикладывается импульсное напряжение с амплитудой от 500 В до 1000 В и с длительностью импульса 15-20 мкс. Максимальный ток разряда составляет 250-500 А. Энергия единичного импульса может изменяться в пределах 0,5-2 Дж. Важно при этом отметить, что один

импульс напряжения приводит к образованию множества микрозарядов, имеющих длительность порядка 5 мкс и энергию  $\sim 10^{-2} - 10^{-4}$  Дж [22,27,92].

Нами также был использован метод электроискрового диспергирования для получения наночастиц олова, оксида цинка и многоуровневых гетероструктур оксид олова/сульфид олова.

### 2.3 Методика самораспространяющегося высокотемпературного синтеза сульфидов металлов

В основу методики получения использованных в диссертационном исследовании наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама положен классический метод СВС. Процесс горения в СВС изучают в специально сконструированных установках, которые принято называть бомбами постоянного давления. Такое название связано с тем фактом, что в подобных установках, как правило, создается давление газа до значений порядка 15 МПа. Вследствие этого данную установку можно отнести к классу опасных, как и любой сосуд, работающий под высоким давлением. Еще одна особенность метода СВС, реализуемого в бомбах постоянного давления, связана с тем, что ее объем существенно превышает объема исследуемого образца, при этом горение образца не может значительно влиять на давление газа в ней, что и обуславливает такое ее название. Использование термопар имеет двойное значение: для определения температуры горения и средней скорости горения. Для большинства случаев в СВС горение может сопровождаться ярким свечением. Перемещение данного свечения может регистрироваться через смотровое окно бомбы с помощью видеокамер (как правило, с опцией прецизионной скоростной съемки). Впоследствии данные, полученные с помощью скоростной видеокамеры, могут использоваться для анализа характера горения и расчета скорости горения. В случаях, когда достигаемые при горении температуры превышают 3000 К,

смотровое окно может также использоваться и для определения температуры горения методом оптической пирометрии. Для изучения горения использовались цилиндрические образцы диаметром  $d = 5-30$  мм из исходных порошкообразных реагентов СВС-системы. Длина образца превосходит его диаметр в 3-5 раз. Образец готовится либо насыпной плотности, когда порошок засыпается, например, в кальковый стаканчик диаметром  $d$ , либо прессованным до определенной относительной плотности  $\Delta$ . Обычно  $\Delta = 0,3 - 0,6$  относительно теоретической плотности компактного беспористого состояния реагентов. Размер  $r$  частиц порошков реагентов составляет 5–150 мкм для металлов и 0,1 – 1,0 мкм для неметаллов. Наиболее распространены два вида СВС – систем: перемешанные и гибридные. В перемешанных системах все реагенты являются порошками, и образец такой системы готовится из смеси порошков с мольным соотношением реагентов  $\alpha = 0,4 - 2,5$ . В смеси есть все реагенты, необходимые для осуществления СВС, поэтому сжигание образца проводят либо в атмосфере инертного газа с давлением  $P_0 = 0,1 - 15$  МПа, либо в вакууме ( $P_0 = 10^{-4} - 10^{-1}$  Па). В таких системах в результате СВС часто образуются полностью конденсированные продукты, и горение в этом случае называют безгазовым горением. По завершению процесса горения и остывания образцы извлекаются из бомбы и подвергаются дальнейшей обработке и анализу с использованием различных аналитических методик.

Ранее в работах [94-97] была показана возможность получения дисульфида молибдена с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза путем прямых самоподдерживающихся реакций элементарной серы и нанопорошков (НП) молибдена, полученных электрическим взрывом проводников. В данной главе представлены результаты исследования процессов синтеза наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, вольфрама и молибдена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза – за счет взаимодействия между элементарной серой и нанодисперсными порошками меди,

цинком, олова, молибдена и вольфрама, полученных методом электрического взрыва проводников и электроискровой эрозии.

В экспериментах по получению дисульфидов  $WS_2$  и  $MoS_2$  методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза применялись электровзрывные нанопорошки вольфрама и молибдена. Нанодисперсный порошок металла после пассивации смешивался с элементарной серой марки «ОСЧ», предварительно просеянной через сито с размером ячейки 45 мкм. Далее навески массой 50 г компактировали в образцы цилиндрической формы ( $d=30$  мм) до относительной плотности 0,65–0,70 и 0,76–0,80 для смеси W+S и смеси Mo+S, соответственно. Выбор значений относительной плотности смесей обусловлен результатами исследования горения нанопорошков молибдена с серой, согласно которым снижение относительной плотности менее 0,75 приводило к повышенному уносу серы, увеличение более 0,75 затрудняло зажигание смеси [95]. Высота образцов стехиометрических смесей вольфрама и молибдена с серой при этом составляла 14 и 23 мм, соответственно.

Дисульфиды вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями синтезировались в установке, схематично изображенной на рисунке 2.5 [96]. Установка представляет собой герметичную камеру из нержавеющей стали объемом 10 л, в которой можно создавать давление рабочего газа до 5 МПа. Камера снабжена подводом и отводом рабочего газа (аргона), подача которого осуществляется из стандартного газового баллона. Для предотвращения уноса кипящей в процессе синтеза серы через боковую поверхность, образцы (5) вкладывались в стеклянную обойму, закрывались крышкой с нагревательной спиралью (4) и помещались в реактор на специальный держатель. Снизу к образцу подводилась термопара (6), изготовленная из проводников вольфрам-рениевых сплавов ВР-5 и ВР-20. Во время эксперимента горячий спай термопары помещался в специальное отверстие диаметром 2 мм, просверленное в образце на глубину, равную половине высоты, а холодные концы подсоединялись к контрольному осциллографу Tektronix TDS 2014B (7). Визуально инициирование

реакции и процесс синтеза дисульфидов контролировался через смотровое окно и регистрировался видеочамерой FUJIFILM FinePix HS10 (8) с возможностью скоростной съемки (до 1000 кадров/с). Перед напуском инертного газа камера вакуумировалась с помощью форвакуумного насоса. После достижения рабочего давления аргона, контролируемого по манометру, вентили перекрывались, на спираль подавалось напряжение, происходил нагрев спирали и верхнего слоя образца, после чего начиналось протекание самоподдерживающейся экзотермической реакции взаимодействия нанопорошка металла с серой. Одновременно начиналась видеозапись посредством высокоскоростной камеры и регистрация температуры с помощью термопары и осциллографа. Реакция сопровождалась видимым фронтом горения, распространяющимся вдоль образца, стремительным ростом температуры и повышением на 10–15 % внутриреакторного давления.

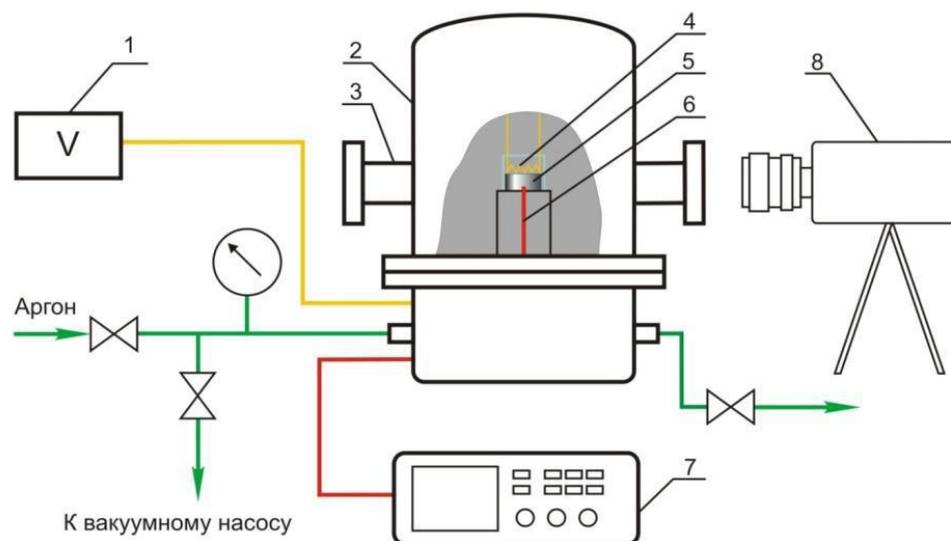


Рисунок 2.5 Схема установки по получению сульфидов металлов методом СВС:

1 – автотрансформатор; 2 – реактор; 3 – смотровое окно; 4 – нагревательная спираль; 5 – образец; 6 – термопара; 7 – осциллограф; 8 – видеочамера

Спустя 10 минут после окончания синтеза аргон дросселировался, верхняя крышка реактора демонтировалась, полученный спек дисульфида собирался, измельчался и просеивался через сито с размером ячейки 45 мкм.

Полученные с помощью термопары и осциллографа значения термоэлектродвижущей силы переводились в градусы Цельсия с помощью градуировочных таблиц термопар ВР-5/ВР-20. Анализ процесса горения по полученным видеоданным проводили с помощью программного обеспечения «VirtualDub», с помощью которого было сделано преобразование видеоданных в серию последовательных фотоснимков.

После специальной обработки, включающей, в том числе, очистку от остаточных следовых количеств серы, конечные продукты СВС-синтеза из нанодисперсного порошка вольфрама и серы с различным избытком серы в шихте подвергались рентгенофазовому анализу.

## 2.4 Получение тонких пленок методом магнетронного распыления

Анализ литературных данных показывает, что наночастицы и покрытия дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ)  $MX_2$  (где  $M = W, Mo$ ;  $X = S, Se, Te$ ) привлекают внимание ученых на протяжении последних двадцати лет. Подобный устойчивый интерес может быть связан с особыми полифункциональными свойствами этих материалов. Ранее, сообщалось о возможности получения новых фотовольтаических ячеек на базе диселенида вольфрама [98,99] и дисульфида вольфрама [100,101] с эффективностью преобразования энергии до 17%. Синтез и исследование трибологических свойств композитных покрытий  $WS_2$  вызывают огромный интерес [99-102].

Покрытия дихалькогенидов вольфрама и молибдена могут быть получены различными физическими и химическими методами, такими как лазерная

абляция, физическое осаждение из паров (PVD), химическое осаждение из паров (CVD), ионное (магнетронное) распылением и другие. Магнетронное распыление – один из наиболее эффективных и широко используемых методов [100-102]. Первые эксперименты по нанесению пленок  $WS_2$  из мишени из прессованного дисульфида вольфрама путем ионного распыления проводились Хирано и др. в 1985 году [103]. Первая статья по магнетронному напылению пленок  $WS_2$  были опубликованы Регула и др. в 1996 году [102].

Покрытия ДХПМ могут быть получены магнетронным распылением мишени  $MX_2$  состава в аргоне или в смеси аргона и серосодержащего газа; распылением металлической мишени в  $Ar+H_2S$ ; магнетронным напылением металлической мишени с последующим сульфидированием.  $WS_2$ , полученные магнетронным распылением проявляют слабую кристалличность, которая играет ключевую роль в применении в солнечных ячейках и в триботехнических материалах. Продукт подвергался отжигу в инертной атмосфере или вакууме для достижения полной кристаллизации [104]. Реактивное магнетронное распыление с использованием токсичных газов [100] не является привлекательным вследствие экологического аспекта. Настоящая работа посвящена исследованию пленок дисульфида вольфрама, нанесенных с помощью магнетронного распыления лабораторной мишени и мишени на основе наноструктурного  $WS_2$ .

Пленки дисульфида вольфрама получали магнетронным распылением лабораторной мишени с использованием установки “Alcatel 451” в Институте химии конденсированного вещества г. Бордо (Франция). На первом этапе, стеклянные подложки очищались в изопропанол, а затем помещались в вакуумную камеру с помощью термопрочной ленты. Камера закрывалась и вакуумировалась до давления  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. Затем заполняли камеру аргоном. Давление аргона было 1 Па. Мишень распылялась в течение 15 минут для очистки поверхности от адсорбированных веществ. После стадии очистки устанавливалась требуемая мощность и осуществлялось напыление на подложку. Расстояние между мишенью и стеклянную подложку составляло 5 см. После

напыления исследовались фазовый состав и морфология пленок. Для исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии пленки  $WS_2$  наносились на алюминиевую фольгу.

Нанослоистые частицы дисульфида вольфрама, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [95], использовались для изготовления наноструктурной мишени для магнетронного распыления. Нанопорошок запрессовывался в пресс-форму диаметром 10 см, которая являлась одновременно каркасным кольцом мишени. Магнетронное распыление наноструктурных мишеней дисульфидов вольфрама, меди и олова проводилось в Институте сильноточной электроники Томского научного центра СО РАН с использованием лабораторной установки, сконструированной на основе серийной установки ННВ-6 «Булат». Установка представляет собой вакуумную камеру, в которой турбомолекулярный насос используется для создания вакуума путем откачивания воздуха. Процедура эксперимента была схожей с экспериментом, описанным выше. Мощность магнетронного распыления как лабораторной, так и наноструктурной мишени 80 Вт, время распыления – 1,5 ч. Предельное остаточное давление в камере составляло  $6 \cdot 10^{-3}$  Па. Внутренняя часть камеры представлена на рисунке 2.6.

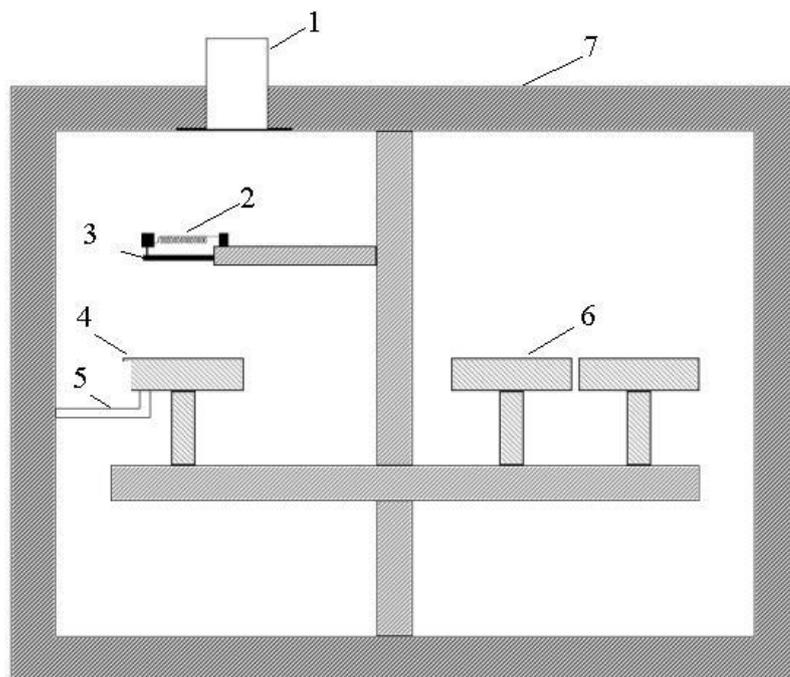


Рисунок 2.6 Внутренняя часть установки ННВ-6 «Булат»

1 – турбомолекулярный насос, 2 – нихромовый нагреватель, 3 – подложка, 4 – мишень, 5 – гидравлическая система охлаждения, 6 – ионный источник, 7 – камера.

## 2.5 Исследование материалов методом рентгеновского анализа

Структурные характеристики и фазовый состав синтезированных наноструктурных порошковых и тонкопленочных оксида цинка, сульфидов вольфрама, меди, олова и цинка, многоуровневых гетероструктур ZnS-ZnO определялись с помощью рентгенодифрактометрического анализа с использованием  $\text{CuK}\alpha$ -излучения на дифрактометрах Shimadzu XRD-7000S (Япония) и Bruker D8 Advanced (США). На основе анализа полученных дифрактограмм определяли качественный фазовый состав, а также размеры областей когерентного рассеивания ( $D_{\text{ОКР}}$ ) методами Шеррера и Уильямсона-Холла, внутренних упругих напряжений ( $\Delta d/d$ ) с использованием баз данных

PCPDFWIN, а также программы полнопрофильного анализа POWDER CELL 2.4. Диапазон углов съемки  $2\Theta$  варьировался от  $10^\circ$  до  $80^\circ$  со скоростью сканирования  $1,5^\circ/\text{мин}$  и шагом  $0,05^\circ$  с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения. В случае изучения тонких пленок исследуемых сульфидов металлов сканирование осуществлялось в режиме скользящей дифракции. Наноструктурные образцы металлов, халькогенидов и оксидов металлов анализировались с использованием методов порошковой рентгеновской дифракции.

## 2.6 Сканирующая и просвечивающая электронная микроскопии полученных оксидов и халькогенидов металлов

Морфология и распределение частиц по размерам, а также микроструктура тонких пленок и многоуровневых гетероструктур, исследовались методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) с использованием электронных микроскопов JEOL JEM-2100F и JEOL JSM-7500FA, соответственно. В ряде экспериментов для дополнения информации о фазовом и химическом составе, полученной с помощью рентгенофазового анализа, применялся элементный анализ с помощью энергодисперсионных модулей (EDS) микроскопов обоих типов. Данные энергодисперсионного анализа использовались для определения стехиометрического состава наноструктурных порошков дисульфидов  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ . В случае, когда исследовались непроводящие материалы, для улучшения их проводимости на них наносилось покрытие из частиц золота с использованием напылительной установки для вакуумного осаждения металла JFC-1600 (Jeol).

При обработке электронных изображений исследуемых объектов использовался программа с открытым исходным кодом ImageJ, разработанная сотрудниками National Institutes of Health и распространяющаяся без лицензионных ограничений. Возможности программы использовались для

предварительной оценки среднечислового размера синтезированных нанопорошков, а также для исследования межзеренных границ тонкопленочных материалов.

## 2.7 Атомно-силовая микроскопия тонких пленок сульфидов металлов

Толщина, шероховатость и пористость поверхности тонкопленочных материалов определялись с помощью атомно-силового микроскопа “НаноЛаборатория ИНТЕГРА Аура” российской компании NT-MDT. При обработке результатов атомно-силовой микроскопии использовалось как программное обеспечение Nova, поставляемое компанией-разработчиком, так и бесплатный программно-аналитический комплекс для визуализации данных сканирующей зондовой микроскопии Gwyddion, разработанный Фондом свободного программного обеспечения (Free Software Foundation, FSF).

Все эксперименты по атомно-силовой микроскопии (АСМ) образцов тонких пленок сульфидов металлов проводились в атмосфере воздуха при стандартных условиях. Пробоподготовка для атомно-силовой микроскопии осуществлялась путем вырезания фрагментов подложки с нанесенной тонкой пленкой размером 1×1 мм с помощью программируемого CO<sub>2</sub>-лазера. На основе анализа изображений, полученных с помощью атомно-силового микроскопа, в работе определялся механизм роста пленок изучаемых сульфидов.

Кроме анализа текстуры тонких пленок, полученных магнетронным распылением, атомно-силовая микроскопия использовалась для изучения треков износа после проведения трибологических испытаний твердых смазок на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена. Цель проведения АСМ-анализа треков связана с необходимостью установления механизмов образования трибопленки из наноструктурных оксидов, объясняющих низкий коэффициент трения в исследуемых трибологических системах.

## 2.8 Трибологические исследования смазочных материалов на основе полученных наноструктурных сульфидов металлов

Трибологические исследования смазочных материалов проводились с помощью трибометра типа “шар на диске” PC-Operated High Temperature Tribometer (ТНТ-S-AX0000, CSEM). Износ исследовался с помощью бесконтактного профилометра (Micro Measure 3D Station, STIL, Франция). Диски из среднеуглеродистой стали диаметром 30 мм, высотой 4 мм, и шероховатостью поверхности  $R_a = 30-50$  нм использовались в качестве тела трения, а твердосплавный шар диаметром 3 мм использовался в качестве контртела. Нормальная нагрузка составляла 5 Н, температура - 25 и 400°C, линейная скорость – 5см/с, радиус трека износа - 3 мм.

Параметры теста на трение приведены в таблице 2.1.

Таблица 2.1 Параметры теста на трение.

| Нагрузка,<br>Н | Температура,<br>°С | Линейная<br>скорость, см/с | Длительность,<br>мин | Пройденное<br>расстояние,<br>м |
|----------------|--------------------|----------------------------|----------------------|--------------------------------|
| 5              | 25, 400*           | 5                          | 30                   | 83-85                          |

\*Для порошков  $WS_2$  и  $MoS_2$

Затем поверхность тел трения очищалась от смазочных материалов и исследовалась на износ. С помощью профилометра сканировался участок трека износа длиной 2 мм и шириной 1 мм и создавалась трехмерная модель. С помощью программного обеспечения профилометра Micro Measure 3D Station рассчитывалась площадь износа по шести точкам трека, а также шероховатость вдоль и перпендикулярно треку износа. Кривые изменения коэффициента трения анализировались с использованием следующих трибологических параметров:

- время приработки  $\tau_{п}$ , определяемое как время от начала испытания до момента времени выхода кривой изнашивания на линейный участок;
- приработочный износ  $w_{п}$ , мкм, как величина сближения, определяемая в момент времени окончания приработки  $\tau_{п}$ ;
- значение коэффициента трения в конце трибологических испытаний  $f$ ;
- $\mu_{ср}$  — среднее значение коэффициента трения в течение всего трибологического теста;
- $\mu_{макс.}$  – максимальное значение коэффициента трения в течение всего трибологического теста;
- среднее значение скорости изнашивания в период нормального изнашивания  $v_{из} = (w - w_{п}) / (\tau - \tau_{п})$ , где  $w$  — величина износа образца за все время испытаний;  $\tau$ , мин — общее время трибологического теста.

После испытаний поверхность тел трения очищалась от смазочных материалов и исследовалась на износ. С помощью профилометра сканировался участок трека износа длиной 2 мм и шириной 1 мм и создавалась трехмерная модель. С помощью программного обеспечения профилометра Micro Measure 3D Station рассчитывалась площадь износа по шести точкам трека, а также шероховатость вдоль и перпендикулярно треку износа.

## 2.9 Определение ширины запрещенной зоны тонких пленок сульфидов металлов

В основе использованной методики определения ширины запрещенной зоны спектрофотометрическим методом лежит положение, что при освещении твердого тела светом идет процесс передачи энергии падающих фотонов частицам твердого тела, к которым мы относим электроны, дырки и фотоны.

Степень интенсивности излучения, поглощенного полупроводником, определяется с использованием формулы, предложенной Бугером и Ламбертом,

используется для количественного определения [105]. Для исследуемой длины волны падающего света мы можем рассматривать как:

$$I = I_0 \exp(-\alpha x) \quad (2.2)$$

где  $\alpha$  - коэффициент поглощения,  $x$  - степень проникновения падающего излучения. Длина волны излучения, определяющая его энергию, влияет на коэффициент поглощения полупроводника  $\alpha$ .

Ширина запрещенной зоны полученных тонких пленок сульфидов металлов определялась с использованием спектрофотометра Apel PD-300UV. Методика экспериментального спектрофотометрического определения ширины запрещенной зоны полученных тонких пленок сульфидов металлов заключалась в следующем.

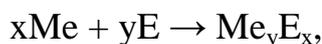
1. Регистрация спектра коэффициента пропускания  $T$  для образца полупроводниковой пленки в диапазоне длин волн 200-1000 нм, применяя в диапазоне 320-500 нм шаг увеличения длины волны 50 нм, а от 500-1000 нм - шаг 10 нм. Построение зависимости коэффициента пропускания  $T$  от длины волны  $\lambda$ .
2. Определение края поглощения по спектру  $T - \lambda$ , и определения величины ширины запрещенной зоны для данной пленки сульфида металла.
3. Построение спектральной зависимости коэффициента поглощения  $\alpha(\lambda)$  в диапазоне длин волн 350-700 нм из формулы (11) с использованием спектральных зависимостей отражения  $R(\lambda)$  и пропускания  $T(\lambda)$ .
4. Построение зависимости  $\alpha(\lambda)$  и экстраполяция линейной части зависимости на ось длин волн по краю поглощения Урбаха, определение  $\lambda$  (граничной) поглощения и определение ширины запрещенной зоны полупроводника  $E_g$ .
5. Построение зависимости  $\alpha^2(\lambda)=f(h\nu)$ . Оценка наличия линейного участка и межзонного оптического перехода. Экстраполяция линейной зависимости на ось абсцисс при  $\alpha^2(\lambda)=0$  и определение ширины запрещенной зоны полупроводника  $E_g$ .

6. При построении графика  $\ln \alpha(\lambda) - \ln(h\nu - E_g)$ , выявление наклона этой зависимости, и далее, по величине коэффициента наклона, выяснение, разрешенный прямой или запрещенный оптический переход имеется в образце полупроводниковой пленки сульфида металла.

### ГЛАВА 3. Получение наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама в условиях самораспространяющегося высокотемпературного синтеза

Классический способ СВС, предложенный в 1967 году академиком А.Г. Мержановым основывается на экзотермических реакциях в режиме распространения волны горения с образованием продуктов горения в виде соединений и материалов [106]. Самораспространяющийся высокотемпературный синтез сульфидов из элементов относится к наиболее представительному и исследованному классу реакций СВС, и их подклассу - реакций металлов с неметаллами. Процесс получения наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) имеет свои особенности и, следовательно, требует своего подхода и разработки соответствующих методик.

Согласно действующей классификации, реакции синтеза из элементов относятся к категории бескислородного горения. В большинстве из них металл является горючим, а неметалл – окислителем. Однако в отличие от энергетического горения, при СВС такие элементы как углерод, бор, алюминий и даже водород играют роль окислителя, а не горючего. В нашем случае речь идет о подклассе процессов СВС, представляющего собой химическое взаимодействие металлов с неметаллами. Неметаллы в реакциях СВС могут быть твердыми, газообразными и жидкими. Реакционные смеси металлов с твердыми неметаллами готовятся в виде смесей порошков, которые затем сжигаются, реализуя реакцию СВС неорганических соединений, например, халькогенидов (сульфидов и селенидов) по реакции:



где Me – металл (W, Mo, Cu и т.д.), E – халькоген (серы, селен).

В работе исследовались процессы получения наноструктурных сульфидов металлов методом СВС с использованием стехиометрических и сверхстехиометрических смесей чистой элементарной серы и нанодисперсных порошков меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама, полученных методами электрического взрыва проводников (ЭВП) и электроискровой эрозии (ЭИЭ). Основными особенностями СВС с использованием нанодисперсных металлов являются повышенные температуры, развивающиеся в процессе экзотермических реакций, а также более высокие скорости реакций, по сравнению с более грубодисперсными компонентами. Прежде всего, это связано с развитой поверхностью нанодисперсных порошков металлов и, соответственно, с более широкой площадью контакта между реагирующими частицами серы и металла. Кроме того, согласно теоретическим предположениям, основанным на экспериментальных оценках (например, электронной микроскопии и размерам областей когерентного рассеяния, рассчитанным по данным рентгеновского анализа), частицы нанодисперсных порошков, полученных электроимпульсными методами, обладают высокой дефектностью структуры. Дефектность структуры, в том числе, может выражаться в том, что получаемые наночастицы не имеют монокристаллической структуры, а представляют собой мозаично сложенные нанокристаллиты с наличием межкристаллитных границ в частице. Подобная неоднородность (квазидефектность) структуры может способствовать проявлению дополнительных эффектов при использовании данных частиц в синтезе и, особенно, в СВС. Такими эффектами могут быть внезапное увеличение площади удельной поверхности (поверхности реакционного контакта) при распаде мульткристаллитной частицы вследствие быстрого роста напряжений на межкристаллитных границах при высоких температурах синтеза.

### 3.1 Получение наноструктурных сульфидов молибдена, вольфрама, меди, цинка и олова методом СВС из смесей элементарной серы и нанодисперсных порошков металлов

Методика получения использованных в диссертационном исследовании наноструктурных сульфидов меди, цинка, олова, молибдена и вольфрама описана п.2.3. После специальной обработки, включающей, в том числе, очистку от остаточных следовых количеств серы, конечные продукты СВС-синтеза из нанодисперсного порошка вольфрама и серы с различным избытком серы в шихте подвергались рентгенофазовому анализу, результаты которого представлены на рисунке 3.1. В составе всех образцов конечных продуктов взаимодействия нанодисперсного порошка вольфрама с серым методом рентгеновского анализа обнаруживается только фаза гексагонального дисульфида молибдена  $2H-WS_2$ . Рефлекс от плоскости (002) характеризуется наибольшей интенсивностью. Также следует отметить, что дифрактограммы разных образцов имеют некоторые отличия: образец с 10 %-ным избытком серы имеет слабовыраженные рефлексы от плоскостей (004), (006), (008) и (0010); образцы с избытком серы 5 и 15 % имеют схожую интенсивность рефлексов, однако у образца с большим содержанием серы выше интенсивность пиков от плоскостей (100), (101), (103) и (105). Исходя из этого, можно предположить, что увеличение избытка серы в исходных смесях обеспечивает лучшую степень кристалличности конечных продуктов синтеза. Согласно данным рентгеноструктурных расчетов, средний размер областей когерентного рассеяния этого образца  $D_{ОКР}=58$  нм, что коррелирует с размерами ОКР исходного нанодисперсного порошка вольфрама. С учетом предположения о том, что исходный электровзрывной порошок вольфрама представляет собой мульткристаллитную структуру, можно сделать допущение, что полученные в результате СВС-синтеза частицы дисульфида вольфрама могут наследовать размер кристаллитов частиц исходного вольфрама.

В конечных продуктах горения стехиометрической смеси нанодисперсного вольфрама и серы не обнаружено фазы металлического вольфрама, что связано с высокой степенью превращения (>95%) металла в сульфид. Унос серы из зоны реакции из-за развивающихся высоких температур обуславливает незначительное изменение содержания несвязанной серы в образцах с избытком серы до 10 мас. %, как показали опыты по экстрагированию серы из конечных продуктов (рис.3.1) [96]. Полнота превращения металла в дисульфид в некоторой степени связана с избытком серы в исходной смеси, содержание которой в продуктах синтеза в несвязанном виде увеличивается. Исходя из изложенного, для дальнейших исследований был выбран образец с избытком серы 15 мас. %, т.к. содержание несвязанной серы в нем меньше чем в образце с избытком 20 мас. %. Выход продукта для образца с избытком серы 15 мас. % с учетом потерь при сборе порошка и экстрагировании серы составляет 96–97 %.

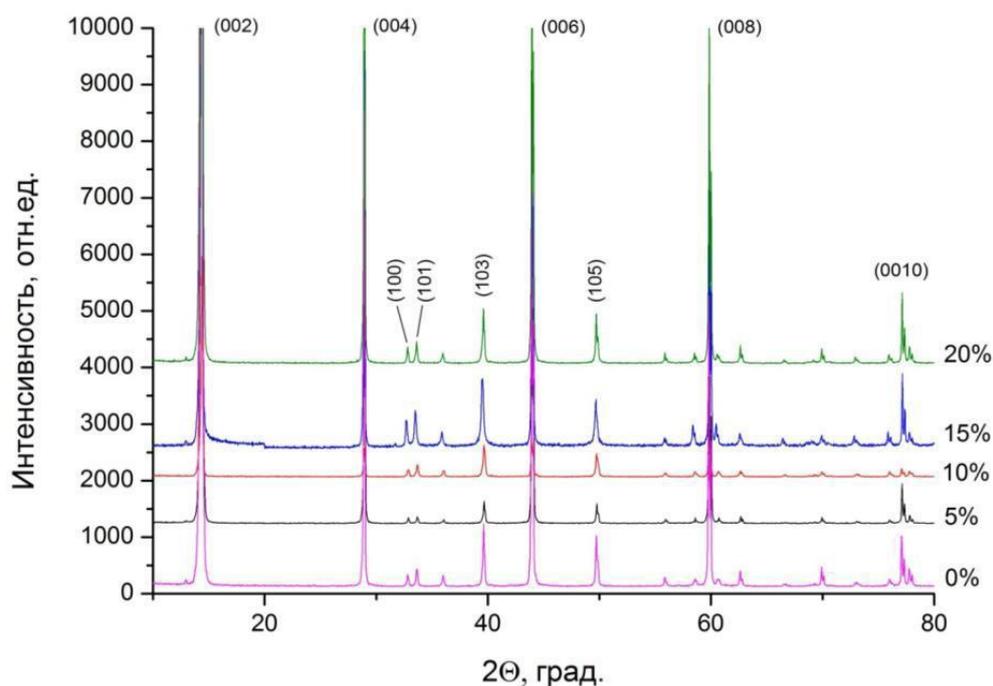


Рисунок 3.1 Рентгенограммы продуктов синтеза наноструктурного дисульфида вольфрама при различном избытке серы в шихте.

Данные РФА продуктов синтеза нанопорошка молибдена с серой показали, что образуется смесь сульфидов (рис. 3.2) [97], основной фазой в которой является  $\text{MoS}_2$  с гексагональной кристаллической решеткой (JCPDS 371492), кроме того присутствуют фаза ромбоэдрического  $\text{MoS}_2$  (JCPDS 240515) и фаза  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  (JCPDS 400972). Наличие фазы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  в продукте может быть связано с повышенным уносом кипящей и газообразной серы из зоны реакции. Из рентгенограмм видно, что с увеличением избытка серы в шихте интенсивность и количество рефлексов фазы  $\text{Mo}_2\text{S}_3$  снижается и в образце с 15 %-серы их не наблюдается, что говорит о полноте превращения исходной смеси в дисульфид молибдена. Размер ОКР для данного образца составляет 78 нм. Согласно рисунку 3.2, содержание несвязанной серы в образце с избытком серы 15 мас. % составляет 2,3 мас. %, что с учетом потерь при сборе порошка соответствует выходу дисульфида 95–96 %.

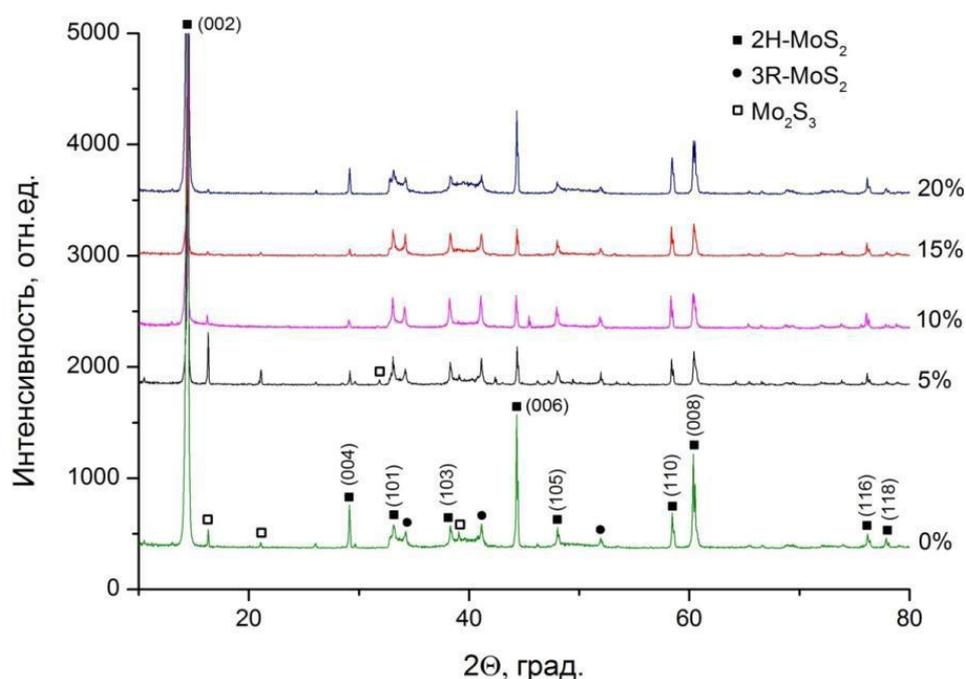


Рисунок 3.2 Рентгенограммы продуктов синтеза наноструктурных сульфидов молибдена с различным избытком серы в исходной смеси.

Согласно [107] базовые плоскости (00 $l$ ) отвечают за смазочные и фотовольтаические свойства дисульфида молибдена, в то время как плоскости ( $h00$ ) и ( $0k0$ ) опосредованно характеризуют каталитические свойства MoS<sub>2</sub>. Кроме того, плоскость (002) отражает качество формирования слоев дисульфида. Таким образом, полученные самораспространяющимся высокотемпературным синтезом дисульфида вольфрама и молибдена имеют выраженную слоистую структуру с преобладающей плоскостью кристаллизации – (002). Данные рентгеновского анализа указывают на то, что структура полученных дисульфидов способна обеспечить их высокие трибологические характеристики. Исходя из результатов рентгенофазового анализа и экспериментов по экстрагированию несвязанной серы, дальнейшие исследования проводились на образцах дисульфидов с избытком серы в шихте 15 мас. %.

Результаты исследования морфологии синтезированных порошков дисульфидов вольфрама и молибдена, проведенного с помощью сканирующего и просвечивающего электронного микроскопа, показали, что они представляют собой агрегаты со слоистой структурой (рис. 3.3а и 3.3а) и имеют полидисперсный состав. Длина агрегатов начинается от сотен нанометров и достигает нескольких микрон. На рисунке 3.3б представлена микрофотография частиц WS<sub>2</sub>, полученная посредством просвечивающей микроскопии. Видно, что частицы дисульфида имеют ограниченную гексагональную форму, что подтверждает результаты РФА и свидетельствует о высокой степени кристалличности. Толщина отдельных слоев в агрегате достигает нескольких десятков нанометров (рис. 3.3(а) и 3.4 (а), (б)). Выраженная многослойная структура свидетельствует о послойном механизме образования дисульфидов в ходе СВ-синтеза из нанопорошков металлов и серы.

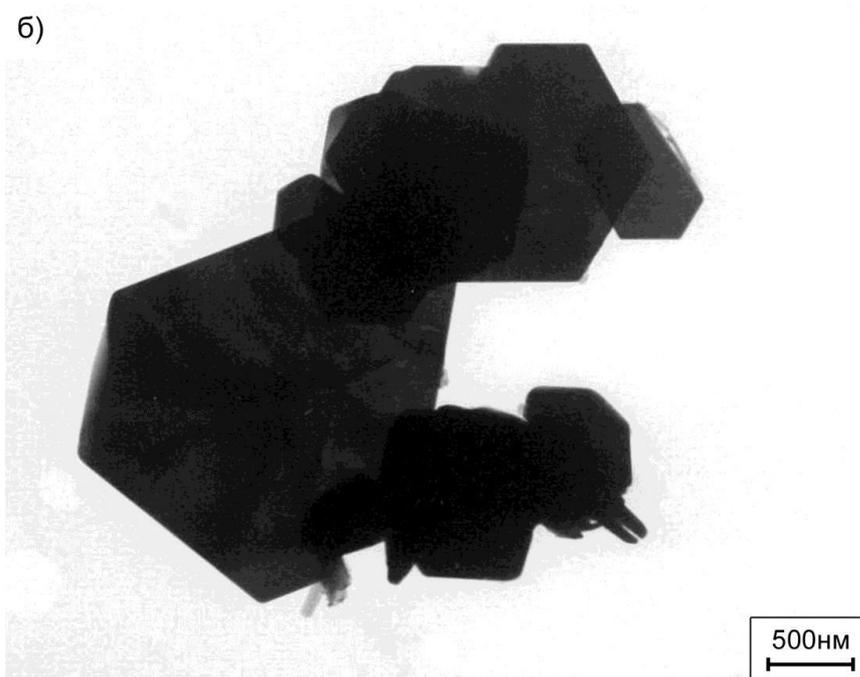
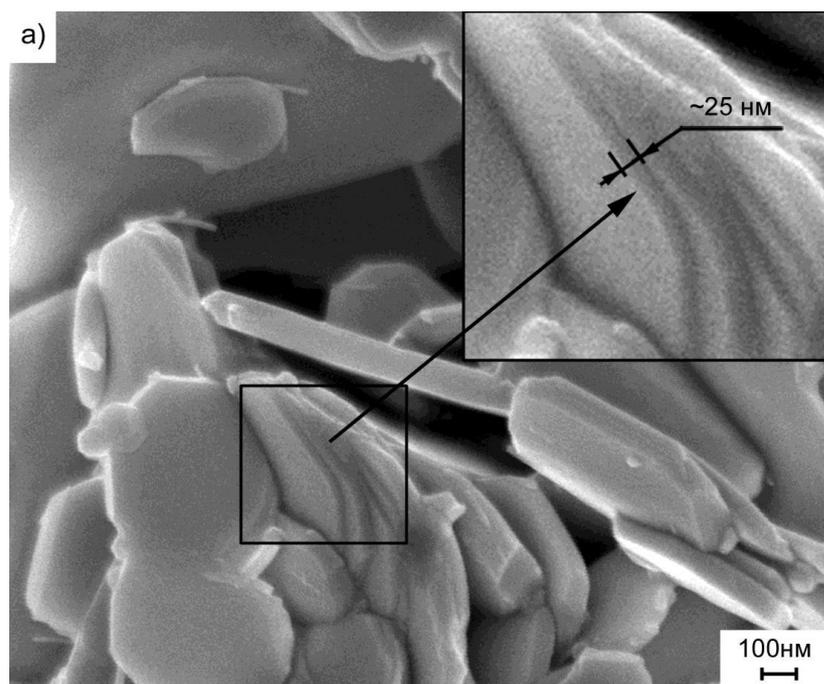


Рисунок 3.3 Микрофотографии порошка  $WS_2$ , полученные с помощью сканирующей (а) и просвечивающей микроскопии (б).

Высокая степень агрегирования и субмикронные размеры некоторых частиц могут быть связаны с высокой температурой синтеза и полидисперсным составом исходных электровзрывных нанопорошков металлов.

При более детальном исследовании структуры поверхности слоя агрегата можно обнаружить, что он состоит из отдельных структурных фрагментов размером порядка 10 нм. Особенности структуры дисульфидов, вероятно, обусловлены сложной структурой наночастиц исходных электровзрывных порошков вольфрама и молибдена.

Таким образом, в результате взаимодействия нанопорошков вольфрама и молибдена с элементарной серой образуются субмикронные частицы дисульфидов с наноразмерными слоями. Данная структура с одной стороны позволяет частицам в ходе трения расслаиваться на чешуйки наноразмерной толщины, что может обеспечивать высокие трибологические характеристики, а с другой – предотвращать их активное взаимодействие с кислородом воздуха и парами воды, что свойственно наночастицам размером до 100 нм. Более того, благодаря сложной поверхностной структуре самого наноразмерного слоя, можно сделать предположение о возможном расщеплении слоя на наночастицы по границам раздела.

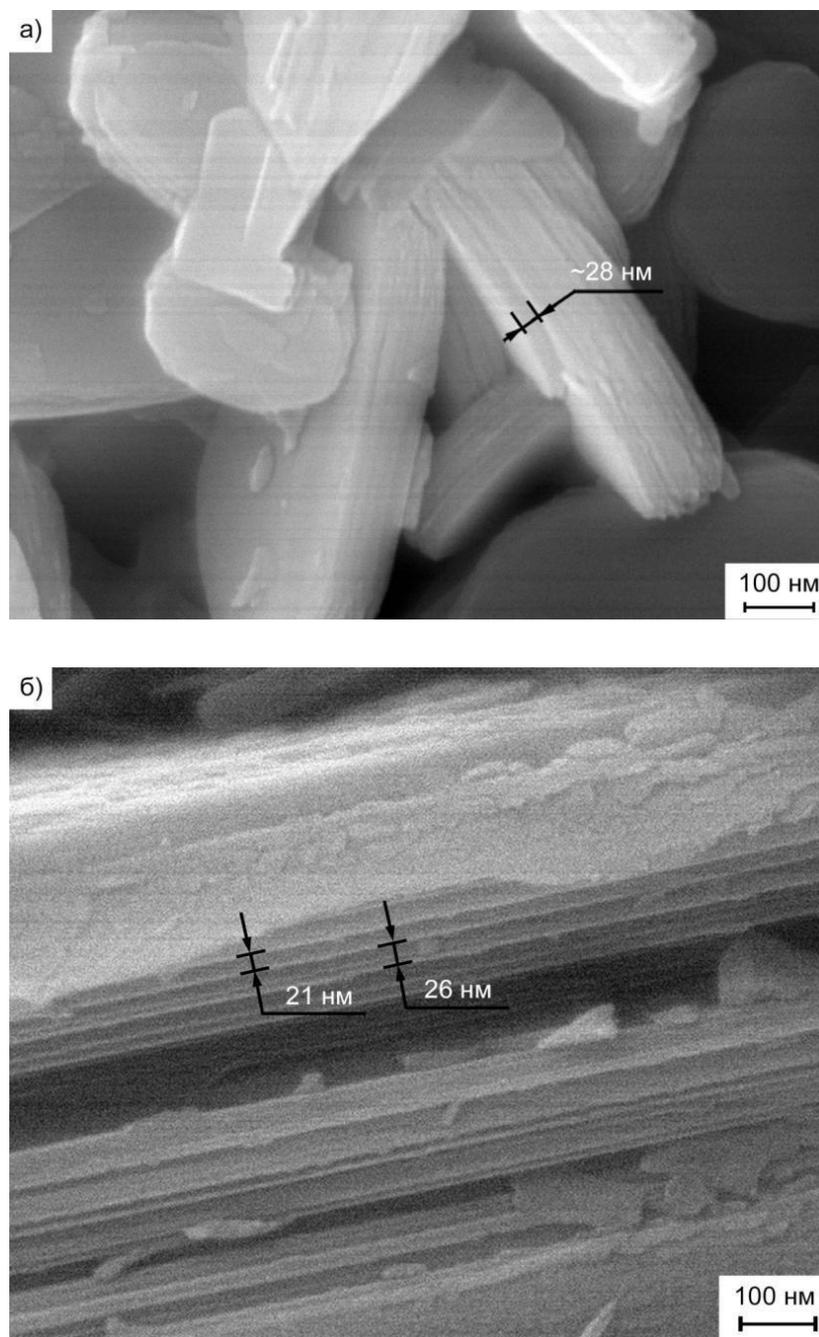


Рисунок 3.4 Микрофотография порошка (а) и агрегата MoS<sub>2</sub> (б)

На основании результатов проведенных исследований исходных нанопорошков металлов, СВ-синтеза дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями, результатов исследований [108] синтеза сульфидов других металлов и на основании фундаментальных основ для моделей

горения 2-го рода была предложена схема образования дисульфидов вольфрама и молибдена в условиях СВС из нанопорошков металлов. В основе схемы, представленной на рисунке 3.5, лежит образец из прессованной смеси нанопорошка металла (W, Mo) и элементарной серы, вдоль которого сверху вниз распространяется фронт горения. Образец условно поделен на шесть зон. В зоне I температура смеси равна комнатной, взаимодействие реагентов не происходит ( $\eta = 0$ ). Тепло, передающееся при горении от вышележащих слоев образца, нагревает нижележащие, и в зоне II происходит нагрев смеси до температуры плавления серы, инициирование самоподдерживающейся реакции металла с серой также не происходит. Дальнейший нагрев приводит к фазовому переходу  $S_{ж} \rightarrow S_{г}$  (зона III), происходящему скачкообразно. Возбужденные атомы серы взаимодействуют с поверхностными атомами металла с образованием слоя сульфида  $Me_xS_y$  и выделением тепла. При наличии оксидного слоя ( $Me_xO_y$ ) на поверхности наночастицы идет образование  $SO_2$  и сульфида металла. Как отмечалось выше, при горении нанопорошков вольфрама и молибдена с серой при температуре близкой к температуре кипения серы возникает поверхность, отделяющая участки смеси с жидким и газообразным компонентом (граница между зонами II и III). Значение температуры и степени превращения на этой поверхности определяет скорость горения. При переходе серы в газообразное состояние происходит увеличение объема в 1400 раз или, в условиях ограниченного локального объема, это равносильно многократному увеличению давления паров серы в этом объеме, что позволяет атомам серы достигать не только открытой поверхности наночастиц металла, но и проникать в любые дефекты структуры этих наночастиц, имеющие размеры, сравнимые с размерами атомов серы. Реакция при этом, в соответствии с принципом Ле-Шателье, резко смещается в сторону образования тугоплавких конденсированных продуктов реакции, понижающих давление в реакционной зоне, т.е. сульфидов металлов. Тепло, выделяющееся при протекании реакции, обеспечивает дальнейшее повышение температуры реагентов, а с учетом того, что диффузия серы вглубь

частицы металла не осложнена ввиду малой толщины сульфидного слоя и дополнительно ускоряется многократным избыточным давлением паров серы, то в зоне IV происходит разогрев до максимальной температуры, который сопровождается видимым фронтом горения. Относительная высота этого фронта мала ввиду быстрого роста барьерного сульфидного слоя и торможения реакции. За фронтом горения (зона V) скорость взаимодействия реагентов значительно снижается и лимитируется диффузией серы через слой продукта, за счет этого температура в этой зоне меньше максимальной. Таким образом, в зоне V происходит дореагирование исходных веществ, достройка и образование кристаллической структуры дисульфидов. Ввиду большой скорости распространения фронта горения и быстрого снижения температуры после его прохождения вниз по образцу (рис. 3.6) рост частиц дисульфидов ограничивается размером наночастицы металла.

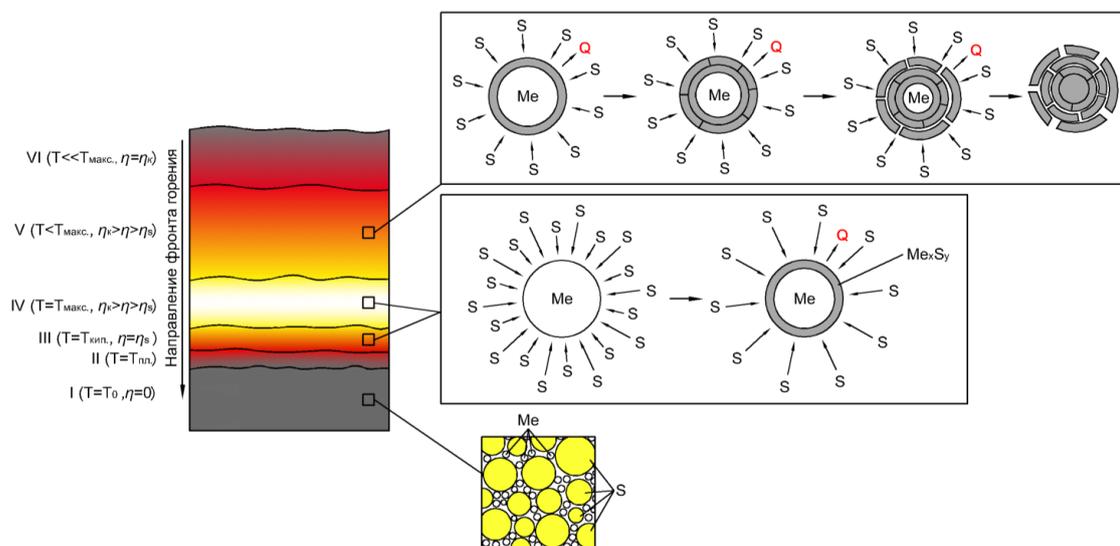


Рисунок 3.5 Схема взаимодействия нанопорошков металлов (W, Mo) с элементарной серой в режиме СВС.

Феноменологически горение образцов можно описать следующим образом. Сам процесс начинается со стадии иницирования горения СВС-системы (стехиометрической или нестехиометрической смеси нанодисперсного металла и элементарной серы) на торцевой поверхности цилиндрического образца за счет

подвода к ней тепла от лучистого источника нагрева, нихромовой спирали, при пропускании через него тока определенной мощности. Подаваемого тепла хватает для быстрого прогрева поверхностного слоя образца, что вызывает сильную экзотермическую реакцию – происходит зажигание образца. В дальнейшем вблизи поверхности и внутри образца начинает формироваться фронт горения, самопроизвольно распространяющийся вдоль образца за счет тепла, выделившегося от экзотермической реакции поверхностного слоя, инициированного за счет лучистого нагрева. После того, как процесс горения становится самопроизвольным, внешний нагрев образца прекращается. Стоит отметить, что при использовании в СВС-системах нанодисперсных порошков металлов процесс зажигания образцов может быть связан с существенно меньшим временем задержки зажигания по сравнению с микронными порошками, что, безусловно, связано с очень развитой поверхностью нанодисперсных порошков. То есть одним из преимуществ СВС-систем с нанодисперсными порошками являются более низкие энергозатраты, связанные с тем, что внешний подвод тепла становится ненужным гораздо раньше, чем в случае микронных и субмикронных порошков. Также системы, содержащие нанодисперсные порошки, могут характеризоваться более низкой температурой поверхности в момент зажигания и меньшими значениями теплового потока от внешнего источника и энергии зажигания.

В рассматриваемом случае реализуется не чисто твердофазный процесс горения, так как в волне горения присутствуют газообразные фазы, т.е. происходит испарение реагентов, в данном случае возгонка серы за счет высоких температур процесса с многократным увеличением давления паров в локальном объеме взаимодействующих компонентов. В данном случае газообразная сера, по сути, не исключается из процесса СВС, а, наоборот, является активным компонентом в реакции взаимодействия элементов СВС-смеси, вызывающим ускорение реакции образования сульфидов, т.е. продуктов реакции, снижающих давление паров серы в локальном объеме протекания реакции.

Для идеального же твердофазного процесса горения в подобных СВС-системах предполагается, что:

- имеется полный контакт между реагентами, определяющий пропорциональную взаимосвязь между скоростью тепловыделения и удельной поверхностью взаимодействия между элементами;
- движущей силой процесса СВС является реакционная диффузия, когда образующийся слой продуктов разделяет взаимодействующие элементы, при этом скорость тепловыделения пропорциональна скорости диффузии реагентов через него.

Скорость диффузии через растущий барьерный слой продукта убывает во времени, т.е. реакция сама себя тормозит, поэтому ее называют автотормозящейся реакцией. Это определяет своеобразие функции тепловыделения для такой гетерогенной реакционной системы по сравнению с гомогенной реакционной системой, рассматриваемой в классической теории горения, например, для взрывчатых веществ и порохов. Тепловыделение для гетерогенных и гомогенных систем описывается следующей функцией общего вида [109]:

$$\dot{q} = Q\rho k_0 e^{-E/RT} \varphi(\eta) \quad (3.1)$$

где  $\dot{q}$  – скорость тепловыделения в единице объема [Вт/м<sup>3</sup>];

$Q$  – тепловой эффект реакции [Дж/кг];

$\rho$  – плотность реакционной среды [кг/м<sup>3</sup>];

$k_0$  – предэкспоненциальный фактор [1/с];

$E$  – энергия активации реакционной диффузии или химической реакции [Дж/моль];

$T$  – температура, К;

$\varphi(\eta)$  – кинетическая функция;

$\eta$  – глубина превращения исходных веществ в конечные продукты ( $0 < \eta < 1$ ):

$$\eta = \frac{C_0 - C}{C_0} \quad (3.2)$$

где  $C_0$  – исходная концентрация реагента;  $C$  – текущее значение концентрации в ходе реакции.

Для исследования влияния технологических факторов на процесс получения наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из элементов были приготовлены образцы с различным содержанием (избытком) серы в шихте. На первом этапе изучалось влияние давления инертного газа на параметры горения и расчетную степень превращения на поверхности раздела, образующейся при горении. На втором этапе исследовалось влияние избытка серы в шихте при постоянном давлении на параметры горения нанопорошков металлов с серой, выход и фазовый состав получаемых дисульфидов.

Характерная термограмма процесса взаимодействия стехиометрических смесей нанопорошков металлов с серой на примере молибдена при давлении аргона 3 МПа представлена на рисунке 3.6 [110]. Как видно из термограммы, процесс горения нанопорошка молибдена сопровождается стремительным ростом температуры (то же для вольфрама), при этом в районе 840–860 °С на кривых наблюдается «ступенька» с постоянной температурой, которую можно отнести к фазовому переходу  $S_{ж.} \rightarrow S_{г.}$  в волне горения. Угол наклона кривой роста температуры после инициирования реакции для смеси W+S имеет меньшее значение по сравнению со смесью Mo+S, что говорит о меньшей скорости распространения фронта горения для нанопорошка вольфрама. Максимальная температура взаимодействия нанопорошка вольфрама с элементарной серой

составляет 2230 °С, для молибдена данный показатель значительно меньше ( $T_{\text{макс.}} = 1740^\circ\text{C}$ ). При применении электровзрывных нанопорошков в синтезе дисульфидов металлов можно ожидать снижение максимальной температуры горения, и вместе с тем снижение вероятности спекания продукта.

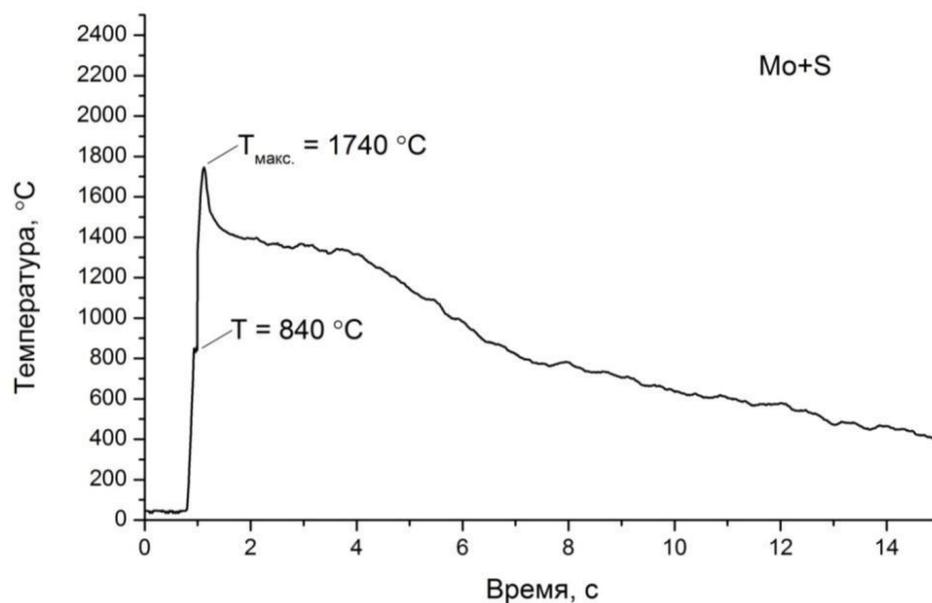


Рисунок 3.6 Термограмма горения стехиометрической смеси Mo+S (P = 3 МПа).

Горение в конденсированных системах с легкоплавким реагентом, к которым можно отнести смеси нанопорошков металлов с элементарной серой, согласно [108], описывается элементарной моделью горения второго рода. В таких системах плавиться (кипеть) могут реагенты, продукт реакции, инертная добавка. При температурах, свойственных для процессов СВС, сера будет переходить в газообразное состояние. При этом в результате скачкообразного фазового перехода жидкость-пар вблизи температуры кипения серы образуется поверхность, отделяющая участки смеси с жидким и газообразным компонентами. Данная поверхность определяет скорость горения всего образца и характеризуется неполнотой превращения исходных веществ и температурой, ограниченной температурой кипения серы. Дореагирование идет за фронтом горения в зоне, которая соответствует «плато» на термограмме горения смеси  $Mo+S$  в интервале времени горения 2–4 с на рисунке 3.6.

Для расчета лучистого теплообмена при горении и разработки методики расчета аппарата были проведены опыты по определению температуры боковой поверхности таблетки из нанопорошка вольфрама и элементарной серы. Для этого горячий спай термопары помещали вплотную к боковой поверхности таблетки. Как показали данные термометрии, температура у боковой поверхности образца равна температуре в центре таблетки (рис.3.7), что позволяет принять максимальную температуру горения, измеренную в центре образца, равной температуре наружной поверхности образцов.

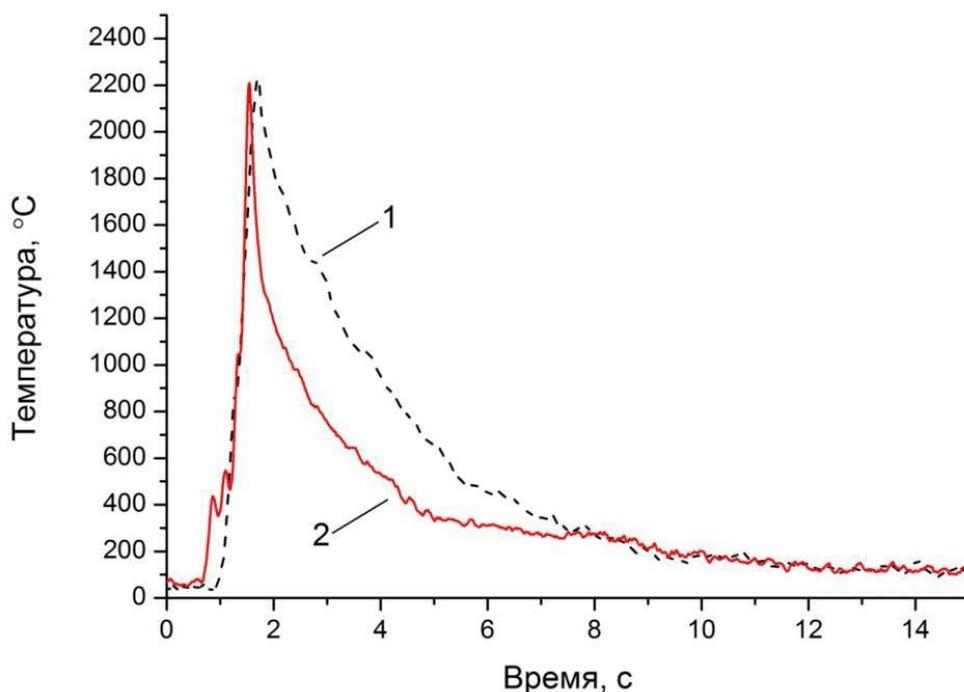


Рисунок 3.7 – Термограммы горения стехиометрической смеси нанопорошка вольфрама и элементарной серы при различном расположении термопары: 1 – в центре цилиндрического образца; 2 – у боковой поверхности образца

Фотографии процесса горения прессованных цилиндрических образцов из стехиометрических смесей взрывчатых нанопорошков вольфрама и молибдена с элементарной серой при давлении аргона 3 МПа представлены на рисунках 3.8 и 3.9, соответственно [96]. За начальную стадию ( $t = 0$  с) была принята стадия нагрева образцов с помощью нихромовой спирали, на которую подавали напряжение, при этом на фотоснимках виден ее светящийся контур. На следующих кадрах (№2) запечатлены моменты зажигания верхних слоев цилиндрических образцов, сопровождающиеся яркой вспышкой, расплавлением элементарной серы в поверхностном слое и ее испарением. После стадии инициирования следует стадия протекания высокоэкзотермической реакции (кадры №3–8) нанопорошков с серой, при этом характер горения двух образцов отличается значительно. Образующиеся после прохождения видимого фронта горения в образце W+S продукты синтеза увеличиваются в объеме в 2–3 раза, что вызвано большой разницей в плотности металлического вольфрама ( $19,3 \text{ г/см}^3$ ) и

дисульфида вольфрама ( $7,5 \text{ г/см}^3$ ). Так как расширение в радиальном направлении ограничено стенками стеклянной обоймы, то оно идет в осевом направлении вверх, что отчетливо видно на рисунке 3.8, при этом положение волны горения относительно смотрового окна меняется незначительно [97]. После поджигания системы Mo+S фронт горения распространяется в осевом направлении вниз (рис. 3.9), а продукты горения расширяются меньше, т.к. меньше разница в плотности между молибденом ( $10,2 \text{ г/см}^3$ ) и дисульфидом молибдена ( $4,8 \text{ г/см}^3$ ).

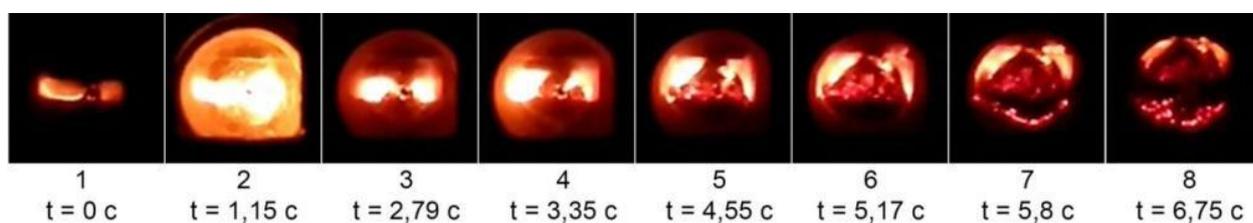


Рисунок 3.8 – Фотографии процесса горения стехиометрической смеси нанопорошка вольфрама с серой ( $P = 3 \text{ МПа}$ )

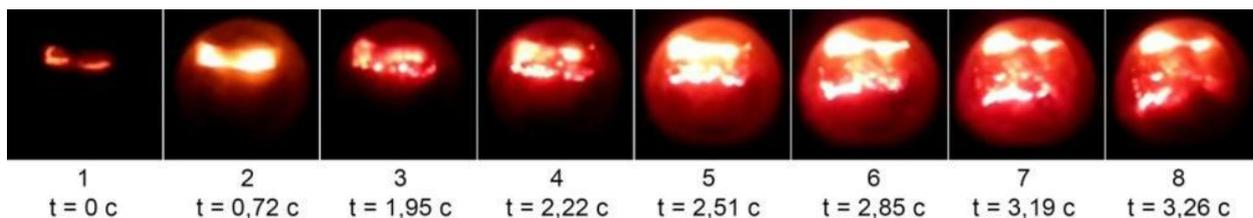


Рисунок 3.9 Фотографии процесса горения стехиометрической смеси нанопорошка молибдена с серой ( $P = 3 \text{ МПа}$ )

На основе полученных фотографий и известного диаметра смотрового окна была рассчитана скорость горения нанопорошка вольфрама и молибдена в зависимости от давления аргона в реакторе в интервале  $0,5\text{--}4 \text{ МПа}$ . Полученные данные представлены на рисунке 3.10. При давлении аргона более  $4 \text{ МПа}$  наблюдается резкое увеличение скорости горения без существенного увеличения

степени превращения, что делает нецелесообразным проведение синтеза при большем давлении аргона [95].

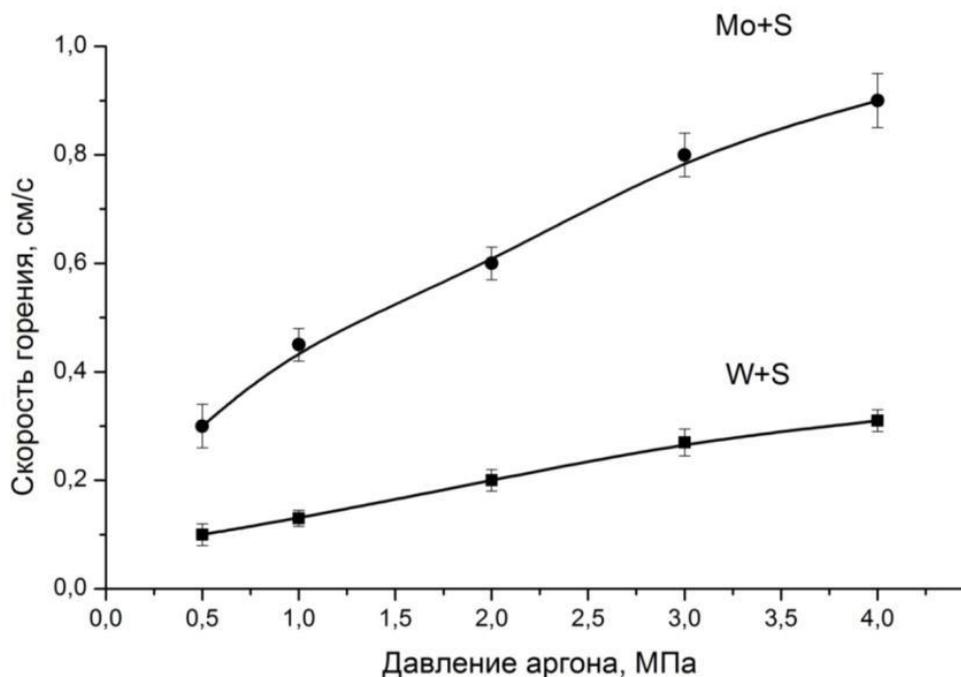


Рисунок 3.10 Зависимость скорости горения стехиометрических смесей нанопорошков вольфрама и молибдена с серой от давления аргона

### 3.2 Использование электроразрядного диспергирования в методах получения наноструктурных сульфидов металлов и нанокomпозиционных материалов на их основе

Эффективным способом получения нанокристаллических частиц металлов является *электроразрядное диспергирование* металлической загрузки в жидких средах, называемое также *электроискровой эрозией*. Важное значение при этом имеет температура плавления металла, которая определяет скорость диспергирования загрузки, а также скорость и характер охлаждения образовавшихся нано-, субмикро- и микрокапель расплавленного металла. В данном процессе (применимом, в основном, к металлам) расплавляются

небольшие зоны поверхности и вымывается некоторое количество расплавленного металла. Конечная шероховатость поверхности зависит от размера «искр» и от расстояния между искрами, если электрод двигается. Непосредственно под расплавной зоной металл проходит через цикл разогрева и охлаждения, покидая эту зону в состоянии остаточного напряжения при растяжении [111].

В данной диссертационной работе рассматривается использование электроразрядного диспергирования для получения наноразмерных металлических порошков для последующего применения в самораспространяющемся высокотемпературном синтезе сульфидов этих металлов. В работе также исследована возможность получения композиционных гетероструктур оксид металла – сульфид металла с использованием метода электроискрового диспергирования.

Основной идеей при синтезе подобных многоуровневых полупроводниковых гетероструктур является организация центров кристаллизации имплантируемого компонента на поверхности компонента-матрицы, активированной в неравновесных условиях импульсного электрического разряда. Процессы получения многоуровневых гетероструктур исследованы для нанокompозитов ZnS/ZnO, полученных методом модифицирования вновь образующихся наночастиц оксида цинка при электроэрозии цинковых гранул в водном растворе перекиси водорода.

### 3.2.1 Синтез наноструктурного сульфида цинка методом СВС

Наноструктурный сульфид цинка (ZnS) получался методом СВС, при котором инициировалась экзотермическая реакция в смеси стехиометрического состава элементарной серы марки ОСЧ и нанодисперсного порошка цинка, приготовленного методом электроискровой эрозии в среде гексана. Выбор

гексана в качестве среды, в которой осуществляется электроискровое диспергирование, обусловлен стремлением избежать окисления свежеприготовленных металлических частиц ввиду отсутствия кислорода как сильного окислителя, при этом взаимодействие цинка с водородом и углеродом в данных условиях электроискрового диспергирования практически не происходит. Далее полученный нанодисперсный порошок цинка в стехиометрическом соотношении смешивался сухим способом с элементарной серой и таблетировался с помощью гидравлического пресса при давлении прессования 50 МПа: масса исходной смеси  $m_{исх}=29$  г (19 г цинк, 10 г сера), высота таблетки  $h = 13,8$  см. СВС процесс осуществлялся в установке, изображенной на рисунке 2.5. Приготовленную таблетку помещали в держатель образца, расположенный в реакторе установки. Для уменьшения испарения серы в камере во время реакции, таблетку помещали в блокирующую оболочку из жаропрочного стекла Pirex. По методике процесс СВС также инициировался нагревом нихромовой спирали. В камеру синтеза напускался аргон, рабочее давление которого составляло 3 МПа. После окончания процесса СВС (стадии охлаждения) продукты синтеза представляли собой легкоразрушаемые спеки.

На рисунках 3.11-3.15 представлены термограммы, зарегистрированные для процесса самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с участием нанодисперсного порошка цинка и элементарной серы в стехиометрических и нестехиометрических соотношениях.

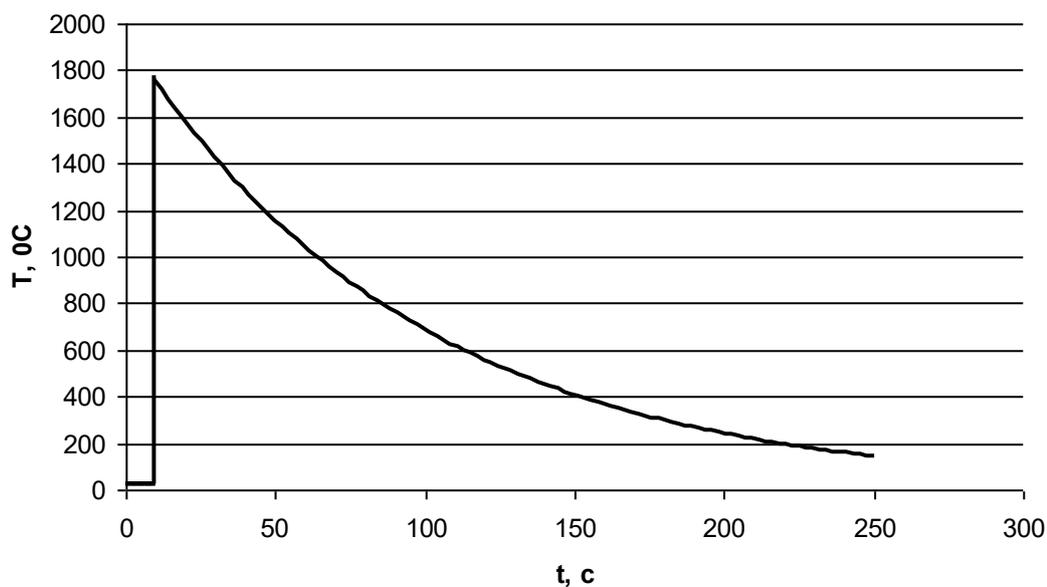


Рисунок 3.11 Термограмма горения стехиометрической смеси нанодисперсного порошка цинка и элементарной серы.

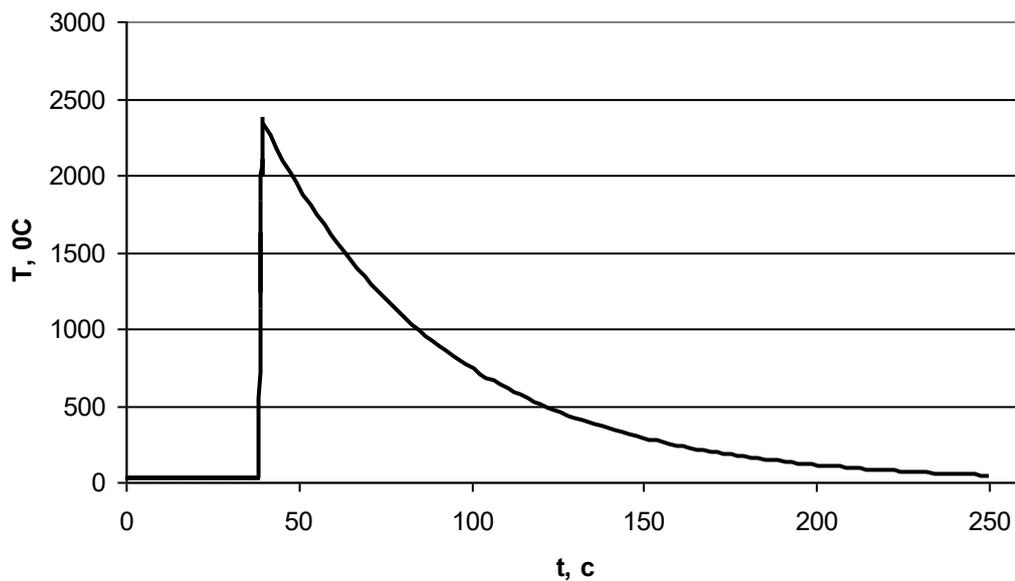


Рисунок 3.12 Термограмма горения смеси нанодисперсного порошка цинка с элементарной серой (недостаток серы - 10 мас.%)

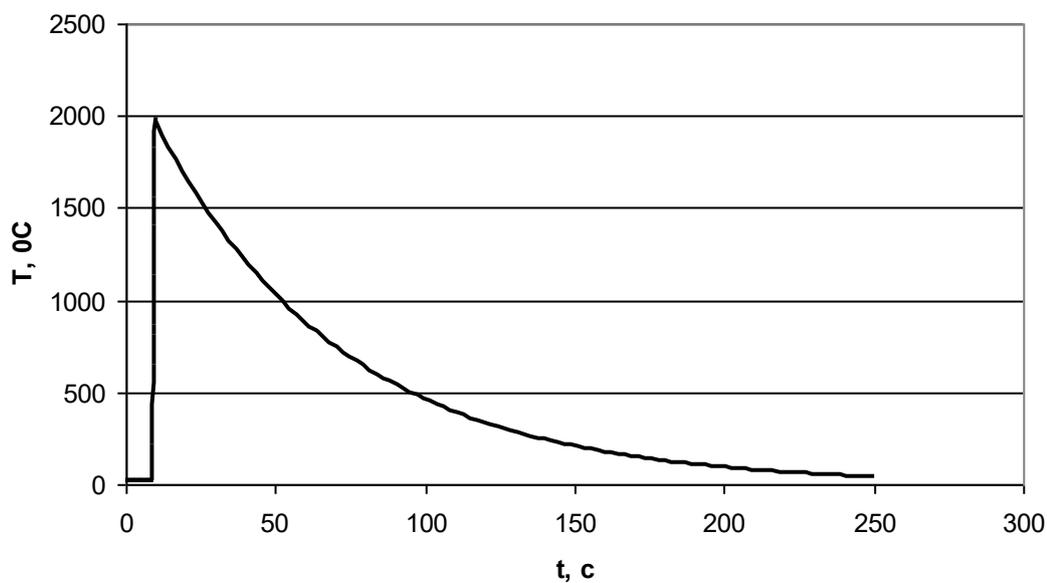
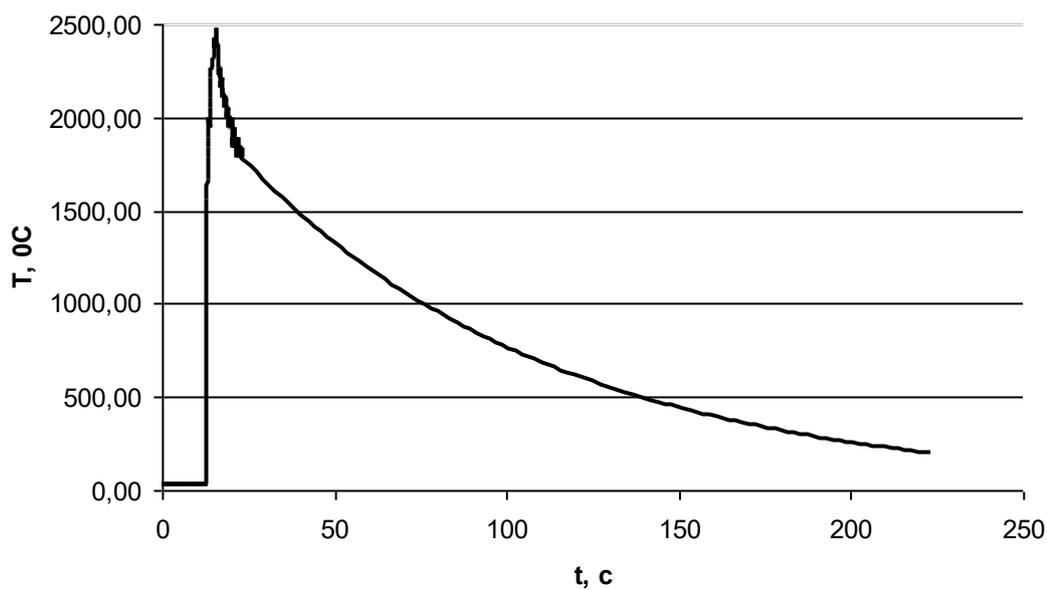


Рисунок 3.13 Термограмма горения смеси нанодисперсного порошка цинка с элементарной серой (избыток серы - 2,5 мас.%)



Рисуноу 3.14 Термограмма СВС – процесса смеси цинка и серы с избытком серы 5 мас.%

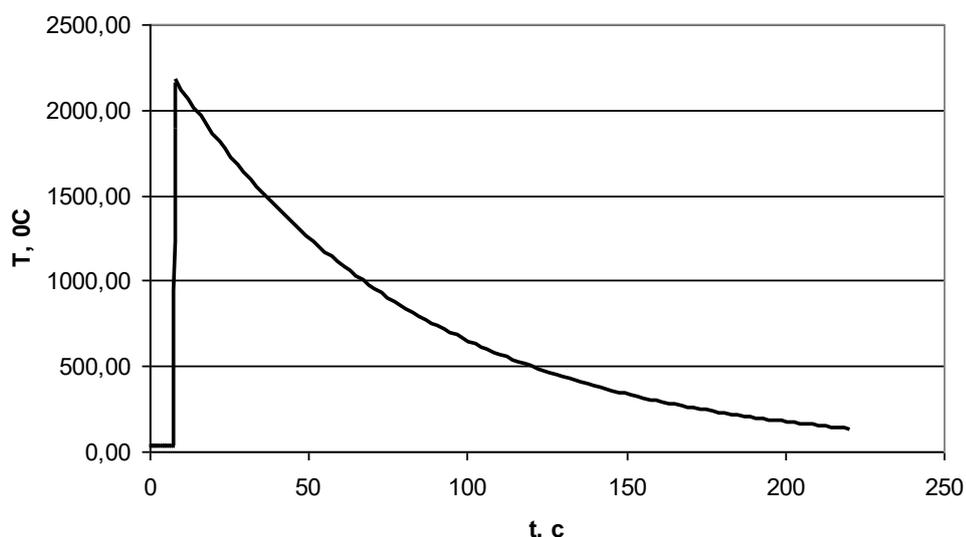


Рисунок 3.15 Термограмма СВС – процесса смеси цинка и серы с избытком серы 10 мас.%

По термограммам видно, что температура синтеза достигает температуры, находящейся в интервале от 1800 до 2500 °C. Индукционный период для всех исследованных смесей со стехиометрией по сере и с превышением ее содержания составляет 10-15 секунд, в то время как в смеси с недостатком серы 10% индукционный период увеличивается до 40 секунд. Это объясняется как большим временем прогрева смеси с избытком цинка, так и с недостатком контактов реагирующих частиц при условном разбавлении смеси порошком цинка.

На рисунках 3.16-3.20 представлены фотографии, полученные после обработки с помощью программы Virtual Dub видеозаписи процесса синтеза ZnS с использованием видеокамеры со скоростной видеосъемкой (1000 кадров/с).



Рисунок 3.16 Фотографии СВС-процесса смеси Zn и S, с недостатком S 10%

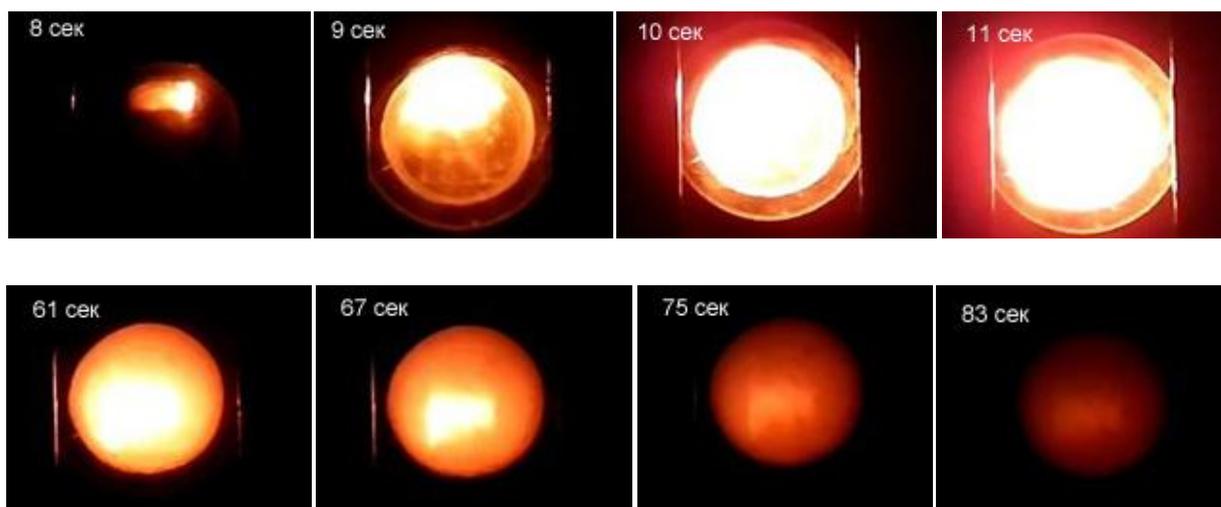


Рисунок 3.17 Фотографии СВС – процесса смеси Zn и S в стехиометрическом соотношении

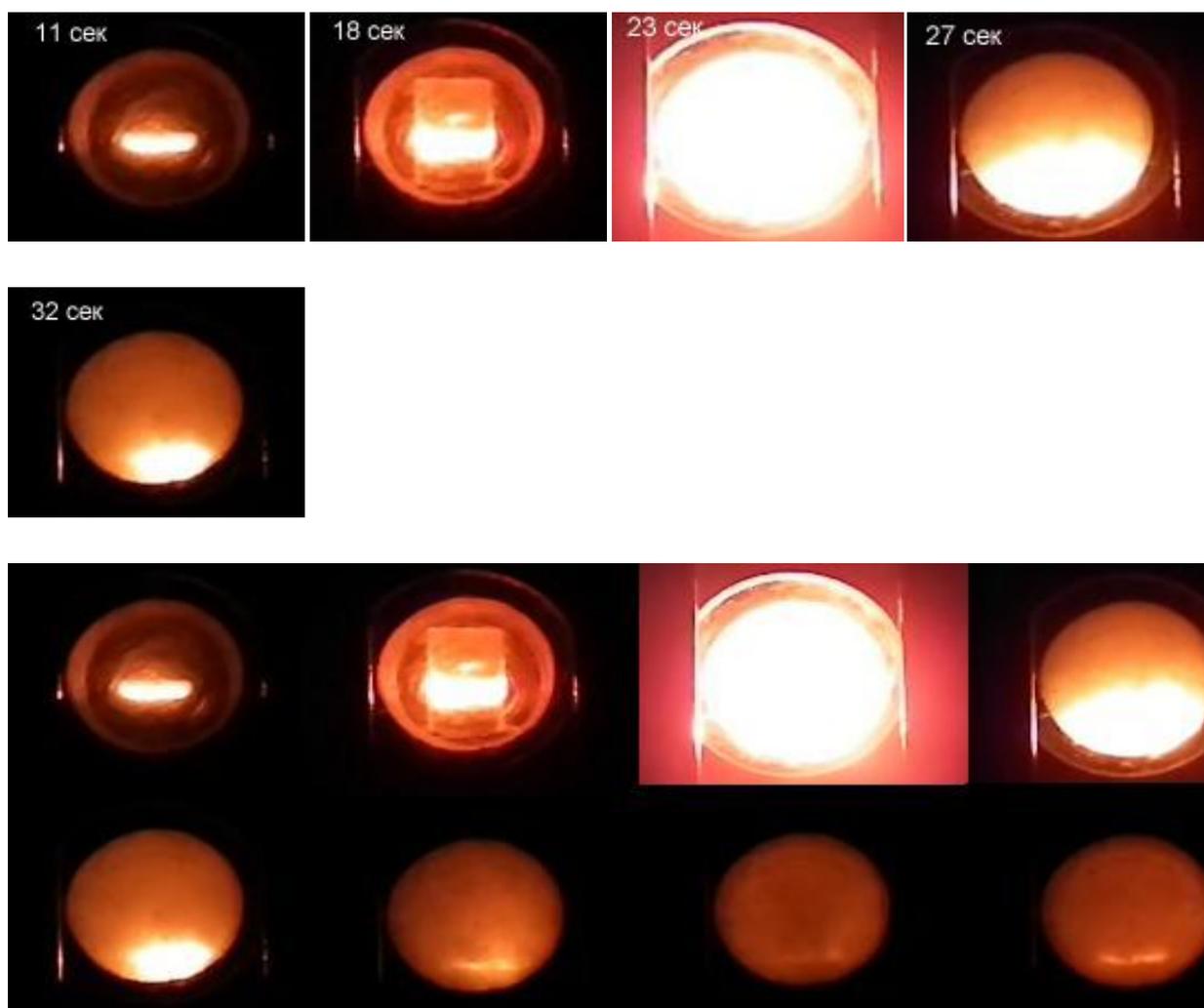


Рисунок 3.18 Фотографии СВС – процесса смеси Zn и S, с избытком S 2,5 мас.%

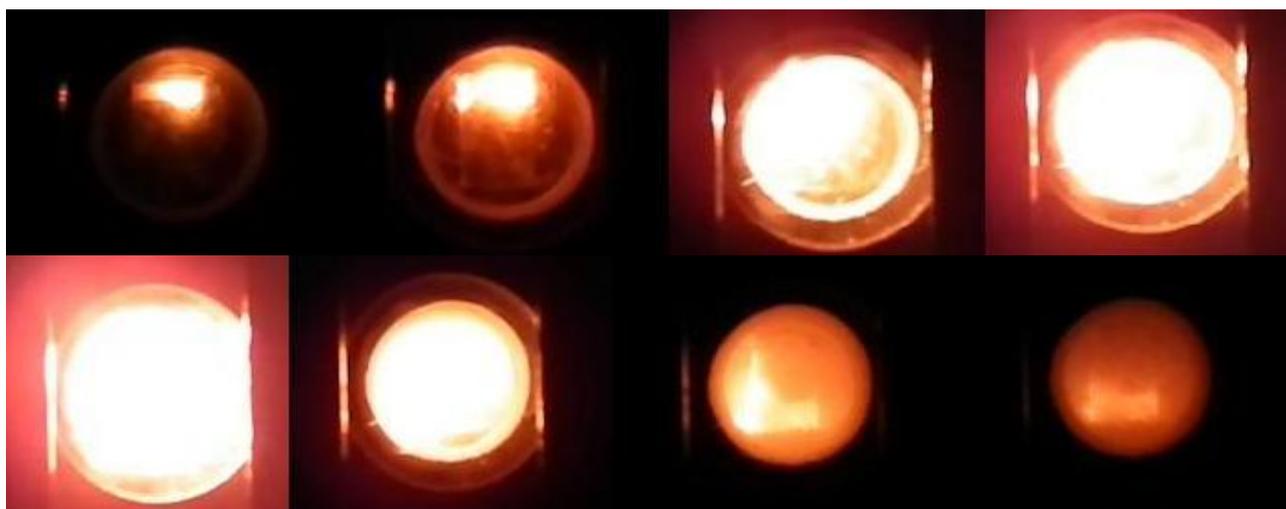


Рисунок 3.19 Фотографии СВС – процесса смеси Zn и S с избытком S 5 мас.%

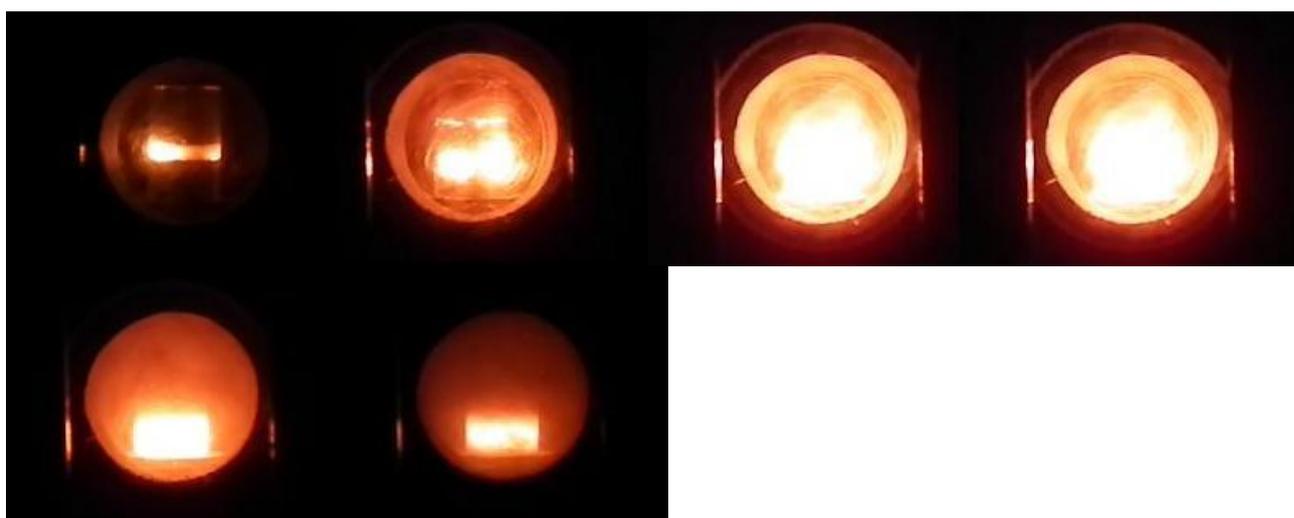


Рисунок 3.20 Фотографии СВС – процесса смеси Zn и S с избытком S 10 мас.%

Процесс СВС с участием стехиометрических и нестехиометрических смесей НП цинка и серы можно охарактеризовать тремя стадиями: зажигание, горение и остывание продуктов горения (рис. 3.16-3.20). Все три стадии достаточно четко можно различить, используя скоростную видеокамеру и раскадровки, сделанные с помощью программы VirtualDub. Все стадии не равнозначны по времени протекания: наиболее быстрой стадией является стадия зажигания, более

длительная – стадия горения и самая продолжительная стадия – остывание и конденсация продуктов горения. Горение смесей НП цинка и серы сопровождается ярким свечением, вследствие которого достаточно трудно определить скорость горения таблетки, так как в силу высокой экзотермичности процесса фронт горения неустойчив и распадается на несколько отдельных разнонаправленных фронтов. На фотографиях хорошо видно, что при СВС – процессе происходит выделение газа. Этим газом является сера, т.к. она имеет достаточно низкую температуру кипения (717,8 °С).

Структурный и фазовый анализ продуктов процесса СВС смесей нанодисперсного металлического цинка и элементарной серы определялся при помощи рентгеновского дифрактометра Shimadzu 7000S (Япония) с использованием  $\text{CuK}_\alpha$ -излучения ( $\lambda=1,5418 \text{ \AA}$ ) при скорости сканирования 2 град/мин в диапазоне углов  $2\theta$  от 20 до 80°. Идентификация кристаллических фаз в образцах осуществлялась с использованием картотеки JCPDS.

Рентгенограмма продуктов самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для стехиометрической смеси электроискрового нанодисперсного порошка цинка и элементарной серы представлена на рисунке 3.21. Основной фазой в продуктах СВС является сульфид цинка  $\text{ZnS}$ , кристаллическая решетка которого относится к типу вюрцита и принадлежит к пространственной группе  $\text{P6}_3\text{mc}$ .

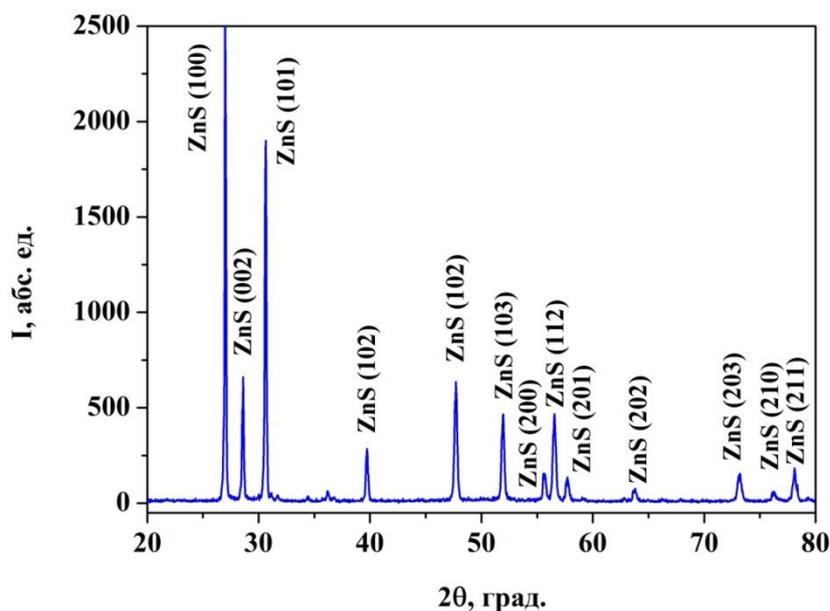


Рисунок 3.21 Рентгенограмма продуктов СВС стехиометрической смеси элементарной серы и электроэрозионного нанодисперсного порошка цинка

Морфологически сульфид цинка, полученный в результате самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, представляет собой многослойные агломераты гексагональных частиц (рис.3.22 и 3.23). Размер агломератов варьируется в диапазоне 75-150 нм, при этом диапазон размеров составляющих их частиц изменяется от 5 до 30 нм. Морфология, кристаллическая структура и размеры синтезированных продуктов в значительной мере зависят от дисперсности исходных компонентов. Так, Козицкий с соавторами в работе [112] сообщал, что в его эксперименте по самораспространяющемуся синтезу сульфида цинка из смеси микронных порошков серы и цинка конечные продукты представляли собой монолитные агломераты 20-30 мкм, по составу являвшиеся смесями сфалеритной и вюрцитной модификации. Авторы данной статьи также сообщают, что при добавлении разрыхлителя, а именно хлорида аммония, в исходную шихту, в конечных продуктах преобладает гексагональная

модификация типа вюрцита, а средний размер частиц варьируется в диапазоне 5-10 мкм.

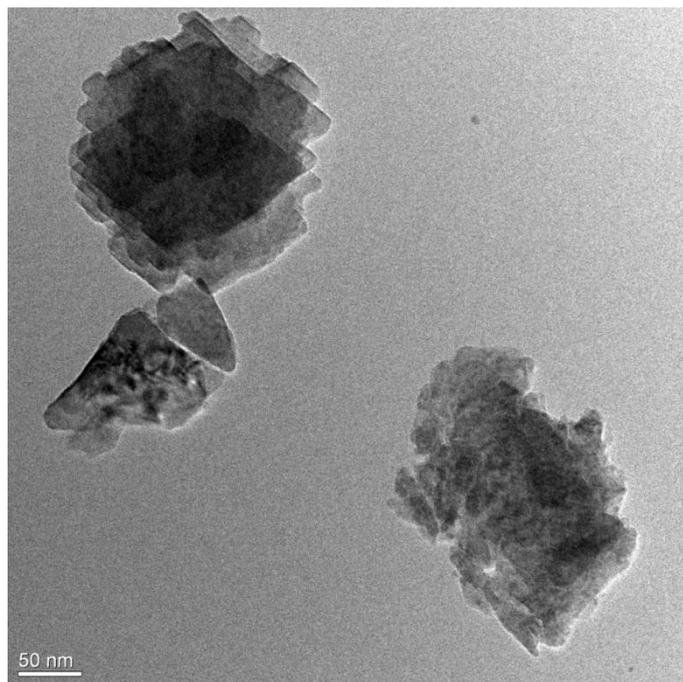


Рисунок 3.22 Микрофотография наноструктурного ZnS, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии

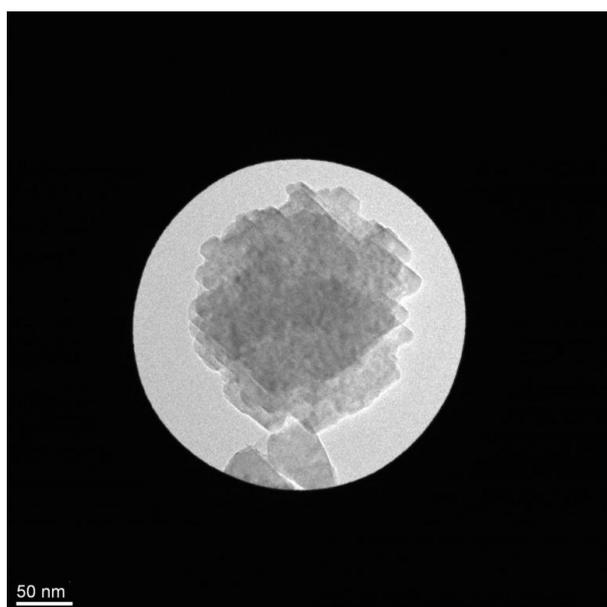


Рисунок 3.23 Микрофотография фрагмента наноструктурного ZnS, полученная с помощью просвечивающей электронной микроскопии

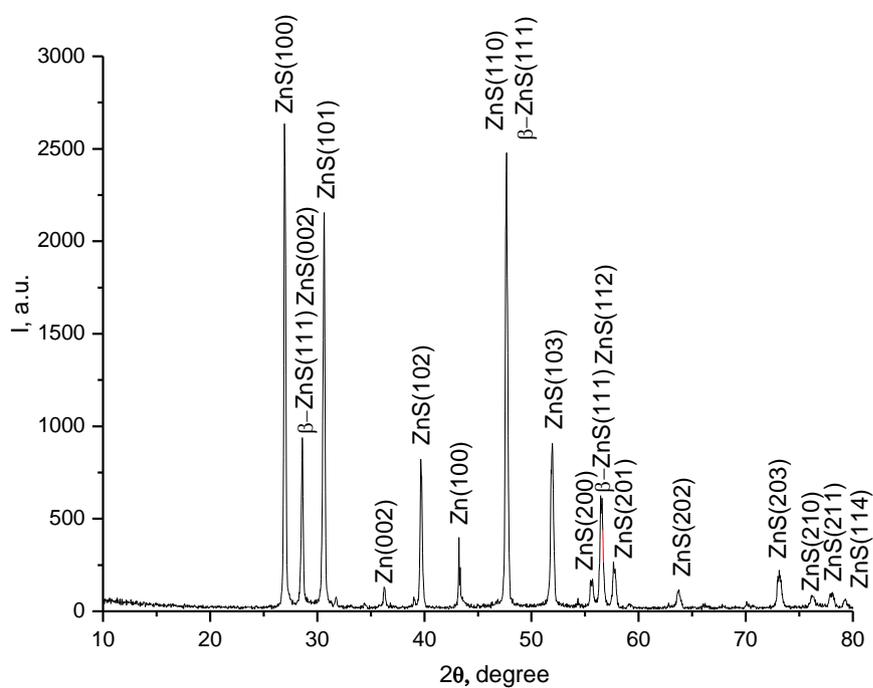


Рисунок 3.24 Рентгенограмма ZnS, полученного методом СВС при недостатке серы 10 % от стехиометрического значения

На рисунке 3.24 видно, что продуктами СВС являются кристаллические фазы ZnS (гексагональный),  $\beta$  – ZnS (кубический) и Zn. Наличие фазы цинка свидетельствует о том, что ввиду недостатка серы некоторое количество цинка полностью не прореагировало.

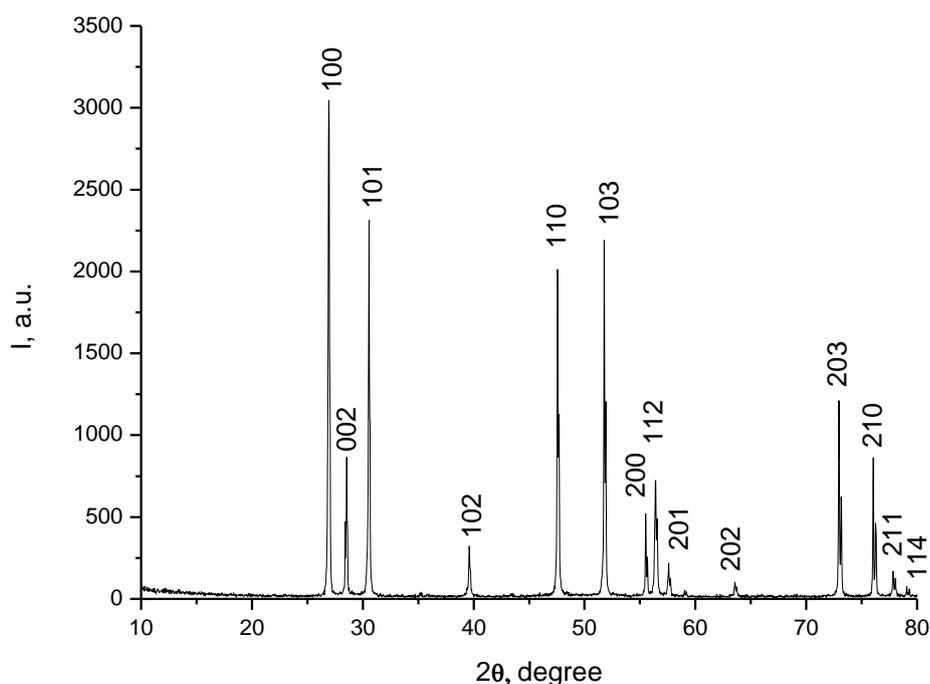


Рисунок 3.25 Рентгенограмма ZnS, полученного методом СВС из смеси при стехиометрическом соотношении компонентов

При СВС–процессе смеси порошков цинка и серы, находящихся в стехиометрическом соотношении, непрореагировавших фаз цинка и других примесей рентгеновским методом обнаружить не удалось, т.е. их суммарное количественное соотношение к общей массе пробы не превышает значения 5 %. ZnS, полученный в ходе реакции, находится в гексагональной сингонии.

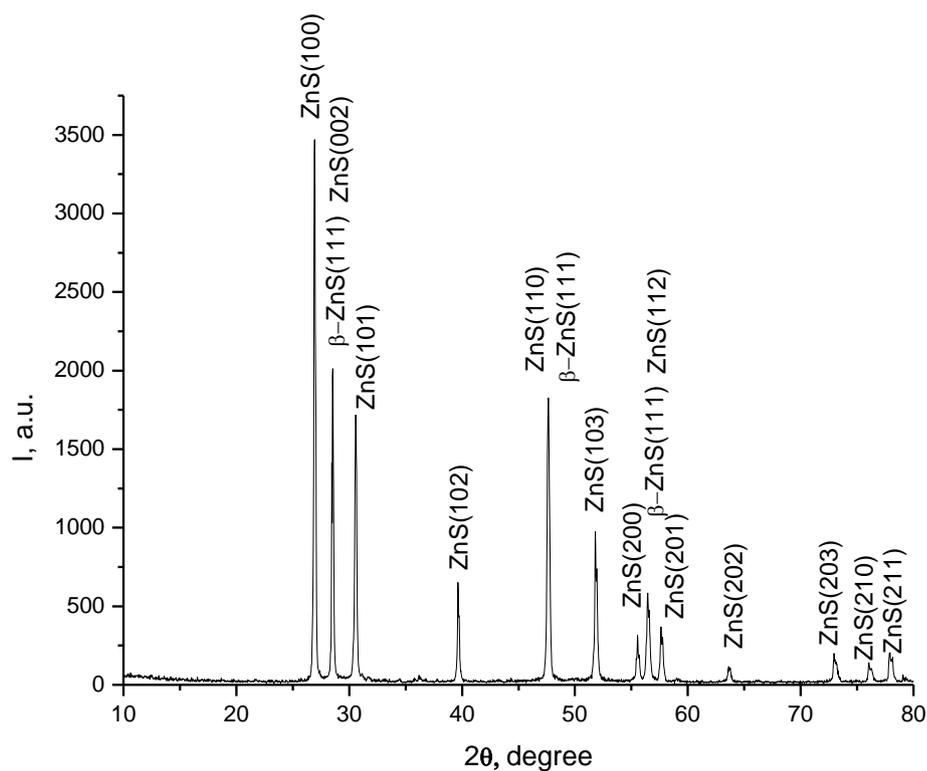


Рисунок 3.26 Рентгенограмма ZnS, полученного методом СВС при избытке серы в исходной смеси 2,5 % от стехиометрического значения

При СВС–процессе смеси порошков цинка и серы, при избытке последней 2,5 % от стехиометрического значения, образуется гексагональная и кубическая ( $\beta$  – ZnS) структуры ZnS.

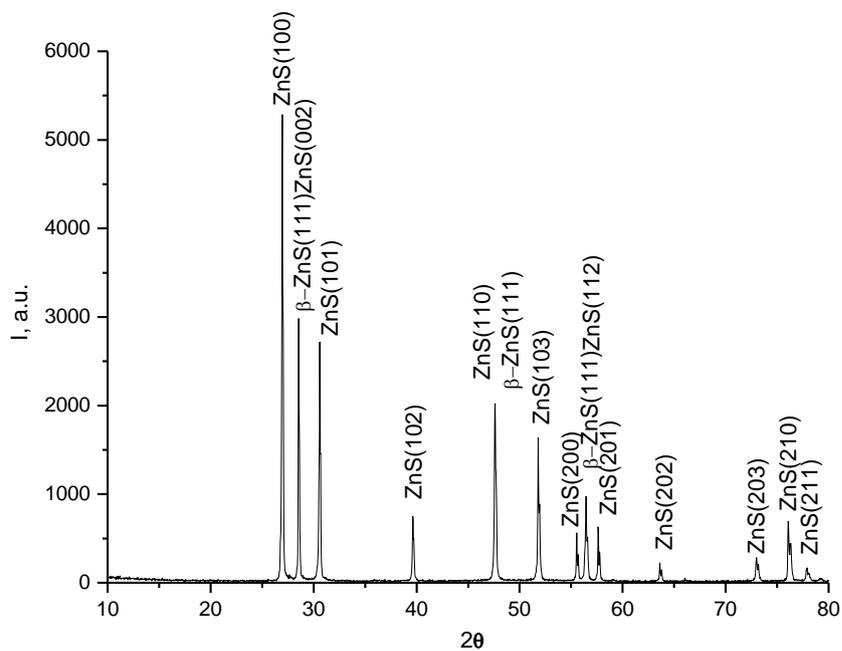


Рисунок 3.27 Рентгенограмма ZnS, полученного методом СВС при избытке серы в исходной смеси 5 % от стехиометрического значения

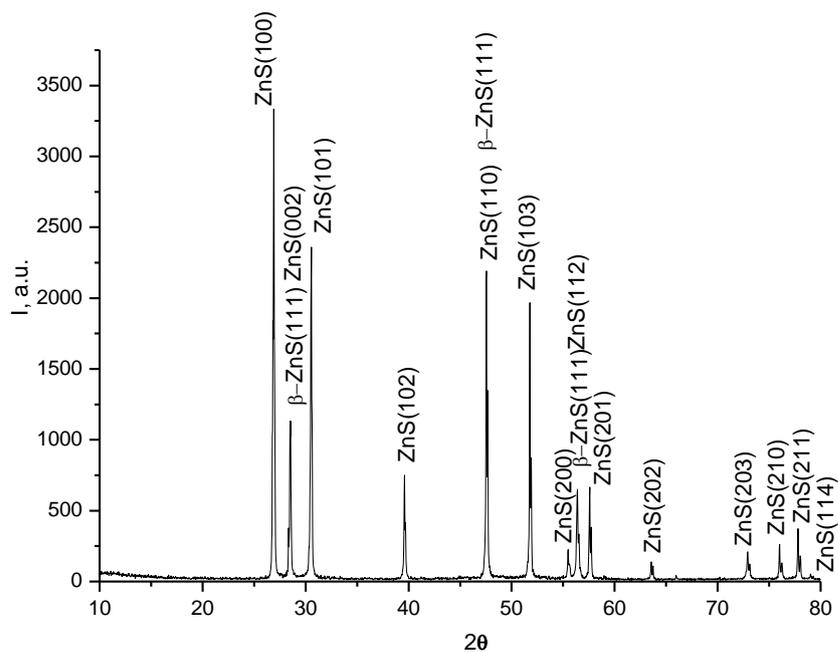


Рисунок 3.28 Рентгенограмма ZnS, полученного методом СВС при избытке серы в исходной смеси 10 % от стехиометрического значения

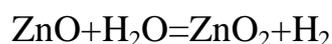
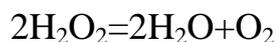
При синтезе ZnS с избытком серы 5 % и 10 % от стехиометрического значения, происходит образование структур, аналогичных синтезируемым из смесей с избытком 2,5 % серы.

### 3.2.2 Синтез многоуровневых наноструктур ZnO/ZnS с использованием электроискрового метода

Синтез многоуровневых наноструктур ZnO, покрытых наностержнями ZnS осуществлялся в электроискровом реакторе, представленном на рисунке 2.4. Использовались следующие параметры процесса: напряжение импульса  $U_{\text{имп.}}=500$  В, используемая загрузка - гранулы Zn,  $m=150$  г, масса добавки ZnS - 2 г, время пропускания тока  $t=1$  минута. В качестве рабочей жидкости в реакторе, в которой осуществлялось электроискровое диспергирование, использовался 40%-ный раствор перекиси водорода  $H_2O_2$  (рабочий объем жидкости  $V=200$  мл).

Синтез многоуровневых структур ZnO/ZnS осуществлялся в следующем порядке. Сначала цинковая загрузка обрабатывалась в 0,1 М растворе HCl с целью удаления оксидного слоя с поверхности частиц для увеличения электропроводности. Далее загрузка помещалась в электроискровой реактор (фарфоровый цилиндрический стакан) и вводилась рабочая жидкость – 40%-ный водный раствор перекиси водорода. Сам процесс электроискрового диспергирования инициировался при подаче электрического тока на электроды, изготовленные также из цинковых гранул марки ОСЧ. Время устойчивого диспергирования – 0,5-1 минута. Во время процесса диспергирования в реакционную смесь вводилась добавка наноструктурного ZnS (2 г). Операция диспергирования, с добавлением каждый раз наноструктурного ZnS, повторялась три раза, после чего проводилась декантация полученной суспензии с помещением ее в специальный сборник для последующей седиментации осадка.

Ранее было показано [113], что при получении ZnO методом электроискрового диспергирования, возможно протекание следующих реакций:



при прокаливании  $\text{ZnO}_2 \rightarrow \text{ZnO} + \text{O}_2$ .

На рисунке 3.29 представлена ПЭМ-микрофотография наночастиц ZnO, полученных методом электроискрового диспергирования цинковых гранул в водном растворе пероксида водорода. Продукты электроискровой эрозии цинковых гранул представляют собой агрегаты и агломераты наночастиц диаметром от 5 до 50 нм. Форма частиц не всегда сферична – имеются слегка ограниченные частицы. Для электразрядных методов, таких как ЭИЭ, это часто связано с образованием оксидов, при этом на поверхности частиц могут находиться аморфные формы оксидов металлов. Обычно длительность диспергирования цинковых гранул в перексиде водорода составляет 20-40 секунд. Этого времени достаточно для образования наночастиц ZnO, характеризующихся достаточно узким распределением по размерам частиц.

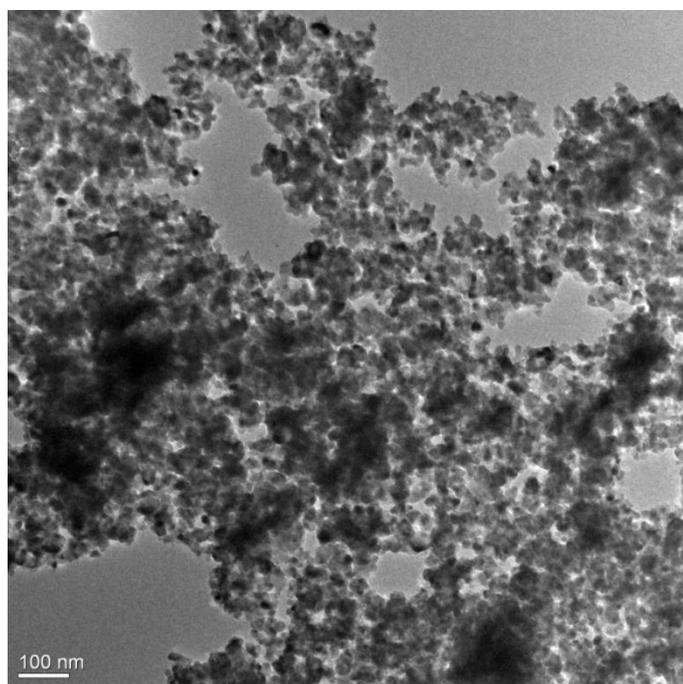


Рисунок 3.29 Микрофотография электроэрозионных наночастиц ZnO, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа

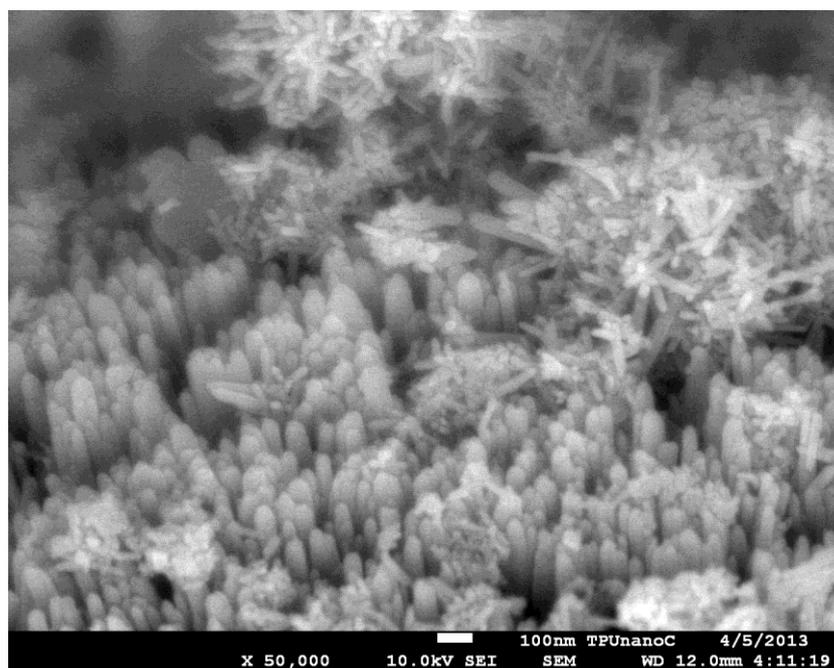


Рисунок 3.30 Микрофотография многоуровневых структур ZnO/ZnS, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии

На рисунках 3.30, 3.31 представлены СЭМ-микрофотографии многоуровневых наноструктур ZnS/ZnO, полученных электроискровой эрозией цинковых гранул в водном растворе пероксида водорода с добавлением наноструктурного порошка ZnS, полученного методом СВС. Наблюдения с помощью сканирующей электронной микроскопии показали два типа ZnS-ZnO структур: вертикально вытянутых и ежеподобных наночастиц ZnS-ZnO. Такая структура может быть связана с сильно неравновесными условиями электроискрового синтеза и разными размерами частицы-подложки ZnO.

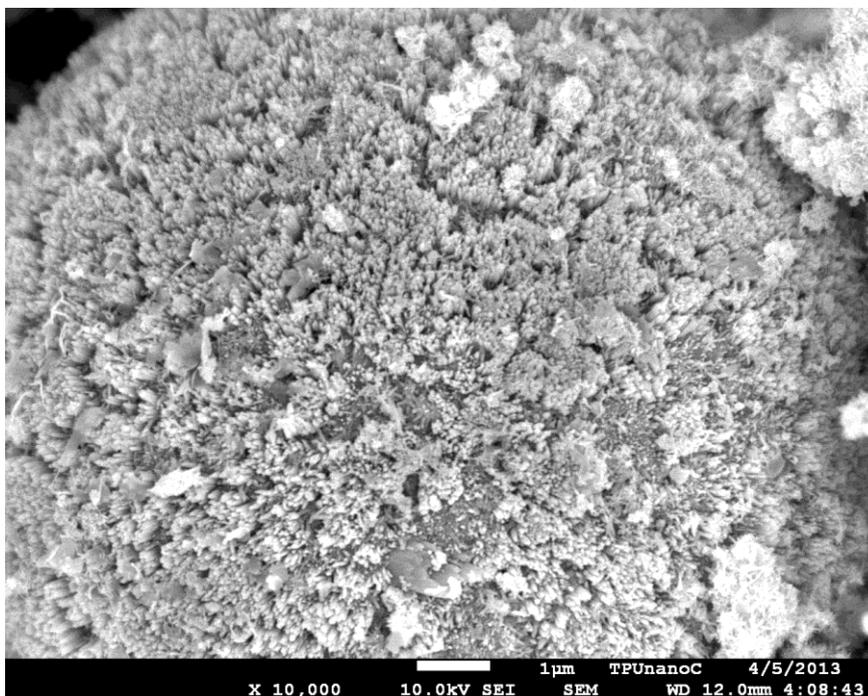


Рисунок 3.31 Микрофотография многоуровневых структур ZnS/ZnO, полученная с помощью сканирующей электронной микроскопии

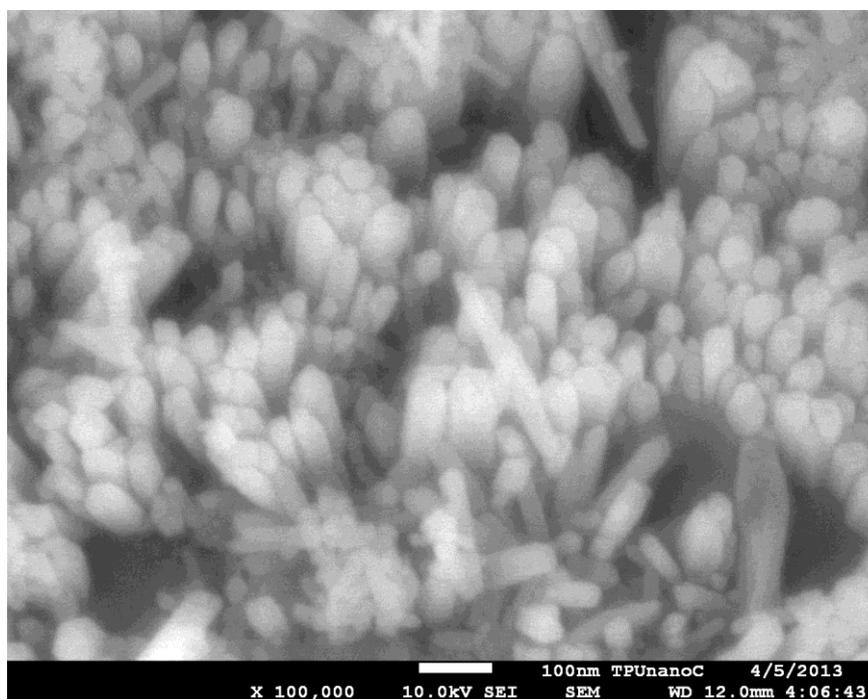


Рисунок 3.32 Микрофотография наностержней ZnS, выращенных на поверхности частиц ZnO

На рисунке 3.33 представлена рентгенограмма образца гетероструктур ZnO/ZnS, полученных в условиях электроискрового синтеза наноструктурного оксида цинка с одновременным добавлением (функционализацией) наноструктурного сульфида цинка, приготовленного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. В продуктах синтеза гетероструктур обнаружены три фазы: сульфид цинка ZnS с гексагональной структурой типа вюрцита ( $a=3,820 \text{ \AA}$ ,  $c=6.257 \text{ \AA}$  (JCPDS 36-1450)), оксид цинка ZnO и металлический цинк. Доминантными всех трех фаз являются рефлексы в плоскостях с индексами hkl (101) и (100), указывающие на то, что для кристаллической структуры образцов характерна преимущественная ориентация вдоль оси  $c$ . Размеры областей когерентного рассеяния (размер кристаллитов) рассчитывались в соответствии с формулой Шеррера:

$$D_{OKP} = \frac{k\lambda}{\beta \cdot \cos\theta} \quad (3.3)$$

где  $k=0,9$  – фактор формы частиц,  $\lambda$  – длина волны рентгеновского  $\text{CuK}\alpha$ -излучения (1,5418 Å),  $\theta$  – брэгговский угол дифракции,  $\beta$  – полная ширина на полувысоте рентгеновского рефлекса.

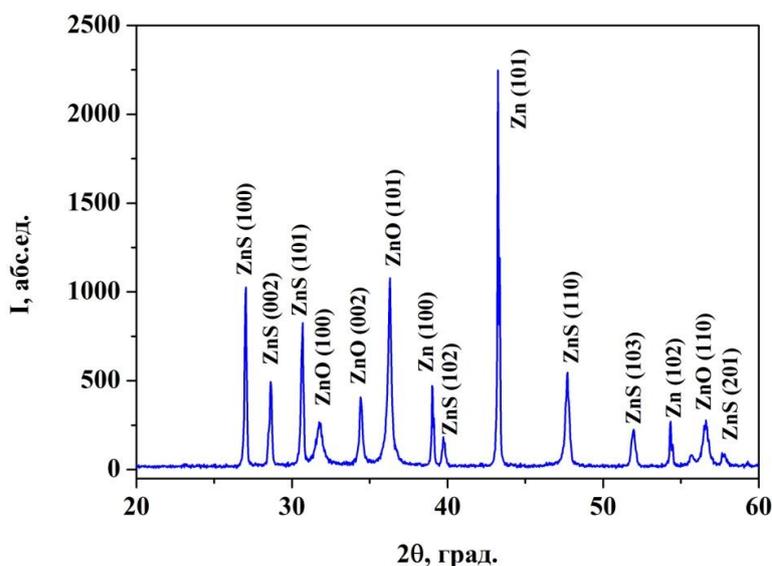


Рисунок 3.33 Рентгенограмма продуктов синтеза многоуровневых структур ZnO/ZnS, полученных с использованием электроэрозионного метода

На рисунках 3.34 и 3.35 представлены рентгенограммы проб №1 и №2 высушенных порошков ZnO/ZnS, различающихся тем, что исходные взвеси взяты из разных мест реактора – из зоны реакции и вдали от зоны реакции.

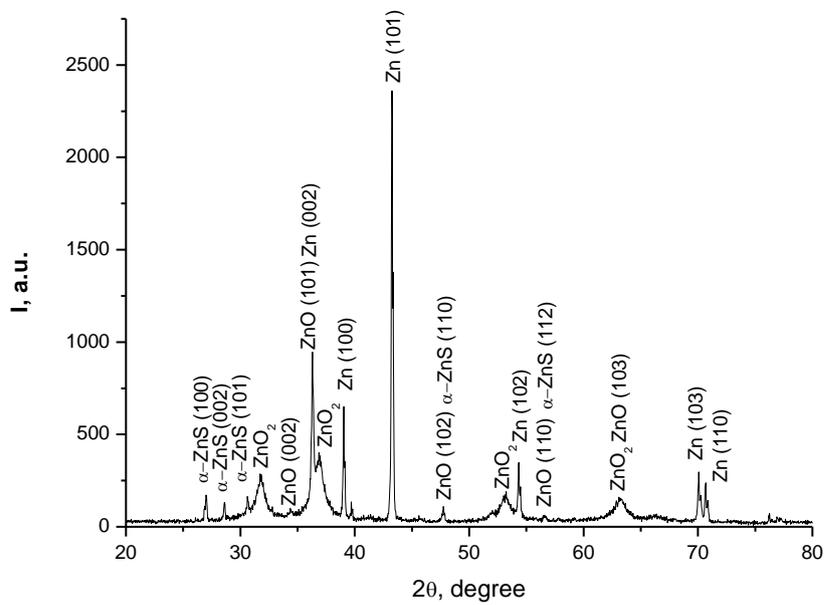


Рисунок 3.34 Рентгенограмма высушенного порошка пробы № 1

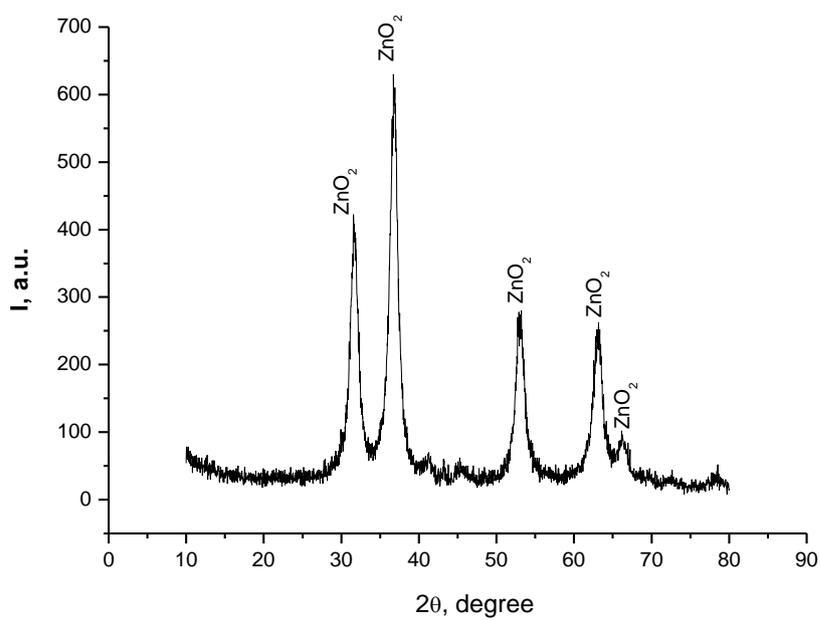


Рисунок 3.35 Рентгенограмма высушенного порошка пробы № 2

Согласно данным рентгенофазового анализа, представленным на рисунках 3.34 и 3.35, конечные продукты электроискрового синтеза содержат фазы: ZnO, ZnO<sub>2</sub>, ZnS и Zn. Наличие остаточного металлического цинка обуславливается тем, что внутри частиц, полученных при диспергировании, находится металлический цинк, а окисление частиц происходит только на их поверхности (рисунок 3.34). Интенсивность рефлексов  $\alpha$ -ZnS, представленных на рисунке 3.34, пропорциональна количеству добавленного при диспергировании порошка ZnS. По рентгенограмме на рисунке 3.35 можно сказать, что при диспергировании образуется аморфизованное вещество, состоящее из ZnO<sub>2</sub>. Для полученных порошков были рассчитаны области когерентного рассеяния (ОКР) по формуле Шеррера. Результаты вычислений занесены в таблицы 3.1-3.3.

Таблица 3.1 Расчет размеров областей когерентного рассеяния  $t$  для нанопорошков ZnS, Zn и  $\beta$  – ZnS (10% недостаток S)

| $I, \%$       | $\theta, \text{рад}$ | $b, \text{рад}$ | $h$ | $k$ | $l$ | $t, \text{нм}$ | $t_{\text{ср}}, \text{нм}$ |
|---------------|----------------------|-----------------|-----|-----|-----|----------------|----------------------------|
| ZnS           |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 100           | 0,235                | 0,003           | 1   | 0   | 0   | 47,50          | 38,77                      |
| 82            | 0,267                | 0,004           | 1   | 0   | 1   | 37,01          |                            |
| 94            | 0,416                | 0,005           | 1   | 1   | 0   | 31,80          |                            |
| $\beta$ – ZnS |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 38            | 0,250                | 0,003           | 1   | 1   | 1   | 40,52          | 36,16                      |
| 100           | 0,416                | 0,005           | 1   | 1   | 1   | 31,80          |                            |
| Zn            |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 33            | 0,316                | 0,003           | 0   | 0   | 2   | 45,91          | 75,75                      |
| 100           | 0,377                | 0,001           | 1   | 0   | 0   | 105,59         |                            |

Таблица 3.2 Расчет размеров областей когерентного рассеяния для наноструктурного ZnS

| $I, \%$                              | $\theta, \text{рад}$ | $b, \text{рад}$ | $h$ | $k$ | $l$ | $t, \text{нм}$ | $t_{\text{ср}}, \text{нм}$ |
|--------------------------------------|----------------------|-----------------|-----|-----|-----|----------------|----------------------------|
| стехиометрическое соотношение Zn и S |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 100                                  | 0,235                | 0,003           | 1   | 0   | 0   | 42,50          | 52,62                      |
| 76                                   | 0,267                | 0,002           | 1   | 0   | 1   | 81,41          |                            |
| 66                                   | 0,415                | 0,003           | 1   | 1   | 0   | 42,91          |                            |
| 72                                   | 0,452                | 0,003           | 1   | 0   | 3   | 43,64          |                            |
| 2,5 % избыток S                      |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 100                                  | 0,235                | 0,003           | 1   | 0   | 0   | 44,86          | 40.12                      |
| 58                                   | 0,249                | 0,004           | 0   | 0   | 2   | 38,59          |                            |
| 50                                   | 0,267                | 0,003           | 1   | 0   | 1   | 45,23          |                            |
| 53                                   | 0,416                | 0,005           | 1   | 1   | 0   | 31,80          |                            |
| 5 % избыток S                        |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 100                                  | 0,235                | 0,002           | 1   | 0   | 0   | 57,69          | 53,79                      |
| 86                                   | 0,249                | 0,002           | 0   | 0   | 2   | 62,33          |                            |
| 78                                   | 0,267                | 0,003           | 1   | 0   | 1   | 54,28          |                            |
| 58                                   | 0,416                | 0,004           | 1   | 1   | 0   | 40,87          |                            |
| 10 % избыток S                       |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 100,00                               | 0,235                | 0,003           | 1   | 0   | 0   | 50,47          | 56,39                      |
| 68,01                                | 0,267                | 0,002           | 1   | 0   | 1   | 74,01          |                            |
| 63,17                                | 0,415                | 0,003           | 1   | 1   | 0   | 42,91          |                            |
| 56,71                                | 0,452                | 0,003           | 1   | 0   | 3   | 58,19          |                            |

Значение размеров ОКР для порошков ZnS близко к среднему диаметру наностержней ZnS, определенному на основе обработки результатов сканирующей электронной микроскопии с помощью программного пакета ImageJ.

Таблица 3.3 Расчет размеров областей когерентного рассеяния для нанокomпозиционного порошка ZnS/ZnO

| $I, \%$          | $\theta, \text{рад}$ | $b, \text{рад}$ | $h$ | $k$ | $l$ | $t, \text{нм}$ | $t_{\text{cp}}, \text{нм}$ |
|------------------|----------------------|-----------------|-----|-----|-----|----------------|----------------------------|
| Zn               |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 100              | 0,377                | 0,003           | 1   | 0   | 1   | 44,46          | 43,66                      |
| 40               | 0,317                | 0,004           | 0   | 0   | 2   | 34,44          |                            |
| 28               | 0,341                | 0,003           | 1   | 0   | 0   | 52,08          |                            |
| ZnO              |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 100              | 0,317                | 0,004           | 1   | 0   | 1   | 34,44          | 34,34                      |
| ZnO <sub>2</sub> |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 100              | 0,322                | 0,015           | -   | -   | -   | 9,41           | 10,45                      |
| 71               | 0,277                | 0,012           | -   | -   | -   | 11,50          |                            |
| $\alpha$ - ZnS   |                      |                 |     |     |     |                |                            |
| 100              | 0,236                | 0,003           | 1   | 0   | 0   | 50,48          | 54,18                      |
| 77               | 0,250                | 0,002           | 0   | 0   | 0   | 57,89          |                            |

Как видно из таблицы 3.3, размер ОКР ZnS совпадает со средним диаметром наностержней ZnS. Из рассмотренных веществ самый малый размер ОКР наблюдается у ZnO<sub>2</sub>. Это может быть связано с тем, что данное вещество имеет аморфизованную структуру. Параметры решеток найденных в пробах фаз представлены в таблице 3.4.

Таблица 3.4 Параметры кристаллических решеток фаз в многоуровневых гетероструктурах ZnS/ZnO, полученных электроискровым методом

| Вещество      | $a$ , Å | $c$ , Å | Симметрия        |
|---------------|---------|---------|------------------|
| ZnO           | 3,242   | 5,176   | $R\bar{6}_3/mc$  |
| $\alpha$ -ZnS | 3,820   | 6,260   | $R\bar{6}_3/mc$  |
| Zn            | 2,665   | 4,947   | $R\bar{6}_3/mmc$ |

Можно сделать вывод, что при добавлении  $\alpha$ -ZnS в электроразрядную систему не происходит перестройки его решетки и после протекания электроразрядного процесса синтеза гетероструктур ZnS/ZnO осадившийся ZnS находится, как и добавляемый исходный ZnS, в гексагональной сингонии. Механизм образования таких структур может быть описан несколькими стадиями. На первой стадии происходит диспергирование цинковых гранул в соответствии с механизмом электроискровой эрозии с образованием ультратонких и ультраактивных наночастиц цинка. Эти новообразованные наночастицы цинка начинают сразу же реагировать с пероксидом водорода с образованием наночастиц ZnO. Присутствие радикалов может обеспечивать образование активных центров на поверхности частиц ZnO, что может приводить к образованию зародышей ZnS и росту наностержней сульфида цинка и ежеподобных гетероструктурных частиц.

Таким образом, методом самораспространяющегося синтеза можно получать сульфиды различных металлов (вольфрама, молибдена, меди, цинка), а использование наноструктурного сульфида цинка при электроискровом синтезе оксида цинка позволяет получать нанокпозиционные гетероструктуры сульфид цинка – оксид цинка. С помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза можно также получать наноструктурный сульфид олова. Результаты этих экспериментов будут приведены в главе 6.

### 3.3 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 3.

1. Наноразмерность исходных металлических порошков обуславливает высокую скорость протекания процессов СВС при получении сульфидов металлов, при этом, ввиду большой скорости распространения фронта горения и быстрого снижения температуры после его прохождения по образцу, рост частиц сульфидов ограничивается размером наночастицы металла.
2. Определяющую роль при получении наноразмерных сульфидов в режиме СВС с использованием нанопорошков металлов играет как дефектность наночастиц металла и малый локальный объем реагирования в пределах частицы, так и переход серы в газообразное состояние с увеличением объема в 1400 раз, что в условиях ограниченного локального объема равносильно многократному увеличению давления паров серы в этом объеме, а это позволяет атомам серы достигать не только открытой поверхности наночастиц металла, но и проникать в любые дефекты структуры этих наночастиц, имеющие размеры, сравнимые с размерами атомов серы. Выраженная многослойная структура свидетельствует о послойном механизме образования дисульфидов в ходе СВ-синтеза из нанопорошков металлов и серы, что характерно для реакций с участием газовой фазы.
3. В конечных продуктах горения в режиме СВС стехиометрических смесей нанодисперсных порошков вольфрама и молибдена с серой фиксируются только сульфиды металлов, однако, с целью получения более совершенной структуры дисульфидов вольфрама и молибдена, рекомендуется использование избытка серы до 15 мас. %, при этом выход дисульфидов составляет 96 – 97 %. Оптимальным давлением аргона при проведении СВС является 3 МПа.
4. Протекание СВС – процесса в смесях нанопорошков цинка и серы характеризуется различным индукционным периодом зажигания и

температурой протекания процесса в зависимости от соотношения компонентов. В смесях со стехиометрией по сере и с ее избытком до 10% индукционный период составляет 10-15 секунд, в то время как в смеси с недостатком серы 10% он увеличивается до 40 секунд, что связано с большей теплоемкостью смеси с избытком цинка.

5. Фазовый состав продуктов СВС смесей нанопорошков цинка и серы со стехиометрией по сере и с ее избытком до 10% представлен гексагональным ZnS с размером агломератов 75-150 нм, при этом диапазон размеров составляющих их частиц изменяется от 5 до 30 нм. В продуктах горения смесей с недостатком серы 10% наряду с ZnS фиксируются следы Zn и кубического ZnS.
6. Проведение электроискрового синтеза оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсного ZnS в присутствии пероксида водорода позволяет получать нанокпозиционные гетероструктуры ZnS/ZnO, при этом кристаллизующийся на поверхности частиц оксида цинка ZnS имеет, как и добавляемый ZnS, гексагональную сингонию.

## ГЛАВА 4. Композиционные триботехнические материалы на основе наноструктурных сульфидов металлов

Данная глава посвящена исследованию трибологических свойств наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама (или дисульфидов молибдена и вольфрама с наноразмерными слоями), полученных методом самораспространяющегося синтеза в аргоне из нанодисперсных порошков молибдена или вольфрама в стехиометрических и нестехиометрических смесях с чистой элементарной серой. Основной особенностью этих материалов является наличие слоистых структур сульфидов металлов с наноразмерными слоями. Теоретически можно предположить, что наноразмерные слои дисульфида молибдена или вольфрама способны значительно понизить как коэффициент трения в трущейся паре, так и износ трущихся деталей, по сравнению с порошками микронных размеров.

Дисульфид молибдена, как и дисульфид вольфрама широко используют в качестве антифрикционного наполнителя при промышленном изготовлении пластичных смазок и масел. Данные смазочные материалы могут выпускаться в различных формах, в том числе и в виде концентрированных дисперсий. Обычно в промышленности их добавляют как в редукторные, так и в моторные масла, в связи с тем, что высокодисперсные частицы дисульфидов не задерживаются масляными фильтрами.

В триботехнике, как правило, высокие стабильные показатели получаются при введении в смазочные составы с загустителями (кальциевыми, натриевыми, литиевыми и т.д.) порядка 5% дисульфида молибдена. На поверхности детали могут, в какой-то мере, сохраняться следы предыдущей обработки и при введении смазки при умеренных усилиях наблюдается уменьшение шероховатости поверхности на (4...5) классов. При больших усилиях в трущихся парах значительного улучшения качества поверхности в целом не наблюдается. В

случае увеличения подачи загустителя и частоты вращения детали шероховатость поверхности не уменьшается, при этом стойкость рабочей части загустителя может снижаться. Можно предположить, что при замене обычного дисульфида молибдена или вольфрама наноструктурным аналогом, параметры шероховатости поверхности могут еще уменьшиться за счет более эффективного «укладывания» образующейся трибопленки в структуре трущихся поверхностей.

В порошкообразном виде  $\text{MoS}_2$  можно наносить на трущиеся поверхности, а также вносить в композицию пленкообразующий материал для последующего нанесения на рабочую поверхность. Покрытия с толщиной пленки 8-12 мкм непригодны для нанесения на дорожки качения подшипников и их в основном наносят на сепараторы подшипников больших размеров. При втирании порошка полученные покрытия могут достигать толщины до 1 мкм, что приводит к уменьшению срока их эксплуатации. В таких устройствах как подшипники качения, нанесенные покрытия используются, если обеспечивается самосмазывание материалов; покрытия также могут быть нанесены на так называемые дорожки качения, и даже на тела качения. Это дает возможность для стабильной работы подшипника в первичный период эксплуатации.

Одним из видов применения порошка дисульфида молибдена является нанесение его на детали подшипников качения в таких устройствах как галтовочные барабаны. Например, А.П. Бабичев и Ю.И. Андрющенко предложили к использованию разработанный ими вибрационный метод нанесения покрытия [114]. По этому методу порошок дисульфида молибдена под действием вибрации наносится на обрабатываемые детали. Покрытие производится в установках, имеющих камеры соответствующего объема при амплитуде колебания 1,5 мм и частоте 40 Гц. Испытания образцов на контактную усталость с покрытиями, нанесенными вибрационным методом, показали его преимущества.

Одной из областей применения покрытий на основе дисульфида молибдена является производство материалов для уменьшения фреттинг-коррозии деталей.

Подобные технологии использования покрытий дают ощутимо положительные результаты, например, в области улучшения коррозионной устойчивости в болтовых соединениях. Результатом внедрения такого использования покрытий из дисульфида молибдена является двукратное увеличение прочности соединений, а именно - числа циклов до разрушения. Это также является одним из подтверждений хорошей адгезии дисульфида молибдена к различным подложкам вследствие его структурно-химических свойств.

#### 4.1. Исследования трибологических свойств промышленных и нанослоистых дисульфидов молибдена и вольфрама

В настоящей работе исследовались процессы трения и износа для наноструктурных (НС) дисульфидов молибдена и вольфрама, полученных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза. Как было описано в главе 2, синтезированные методом СВС дисульфиды вольфрама и молибдена представляли собой агломераты слоистых частиц с толщиной слоев от 10 до 50 нм. Трибологические испытания полученных дисульфидов вольфрама и молибдена по методике «шар на диске» были реализованы как при комнатной температуре, так и при нагревании до 400°C. При комнатной температуре для наноструктурного дисульфида вольфрама характерны неустойчивые осциллирующие значения коэффициента трения ( $\mu_{\text{мин.}} = 0,035$ ,  $\mu_{\text{ср.}} = 0,051$ ) в сравнении с дисульфидом молибдена (рис. 3.1а), который показывает не только более устойчивый во времени, но и наименьший коэффициент трения ( $\mu_{\text{мин.}} = 0,024$ ,  $\mu_{\text{ср.}} = 0,028$ ). Сильная неустойчивость коэффициента трения дисульфида вольфрама с наноразмерными слоями во время трибологических испытаний при комнатной температуре, возможно, связана с более сильными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между слоями серы и вольфрама в отличие от наноструктурного дисульфида молибдена.

Согласно исследованиям свойств твердых смазочных материалов в качестве добавок в масла, было сделано заключение, что эффективность добавок в сильной мере зависит от размера частиц [115]. Наноразменность таких частиц дает им уникальные свойства, которые не могут быть достигнуты в обычных объемных материалах.

Трибологические измерения при повышенной температуре ( $400^{\circ}\text{C}$ ) выявили бóльшую неустойчивость и бóльшие значения коэффициента трения ( $\mu_{\text{мин.}} = 0,051$ ,  $\mu_{\text{ср.}} = 0,274$ ), характерные для дисульфида молибдена (рис. 3.1б), в то время как для дисульфида вольфрама наблюдается более устойчивый во времени и меньший по величине коэффициент трения ( $\mu_{\text{мин.}} = 0,043$ ,  $\mu_{\text{ср.}} = 0,068$ ). Наноструктурный дисульфид молибдена при нагревании выше  $400^{\circ}\text{C}$  проявляет меньшую устойчивость и разлагается на металл и серу интенсивнее, чем дисульфид вольфрама. Начавшееся разложение дисульфида молибдена приводит к существенному увеличению коэффициента трения смазки, вызванного увеличением его твердости за счет образования металлического молибдена при распаде дисульфида. Таким образом, с увеличением температуры нестабильность во времени коэффициента трения дисульфида молибдена более заметны, чем в случае наноструктурного дисульфида вольфрама.

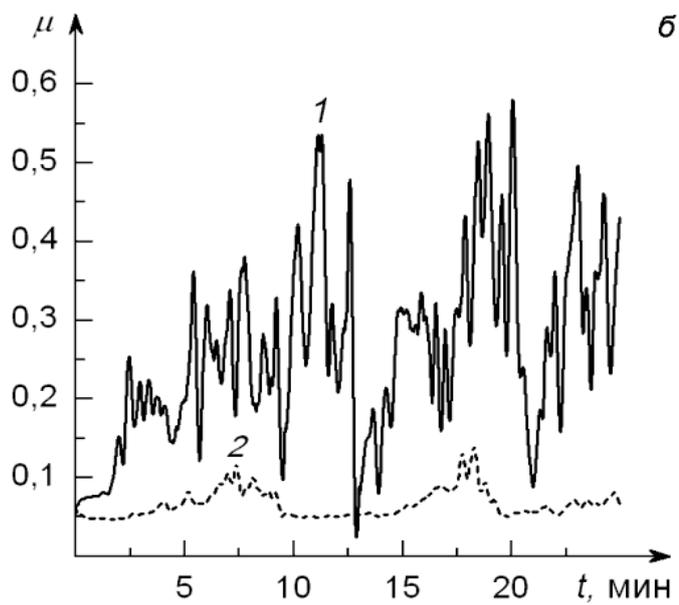
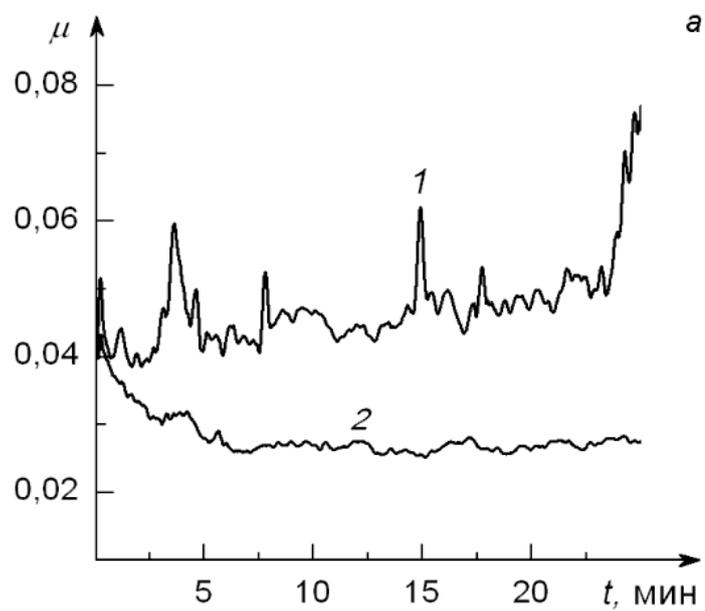


Рисунок 4.1 Изменение коэффициента трения: а - при комнатной температуре: 1- WS<sub>2</sub>, 2 – MoS<sub>2</sub>; б - при 400°C: 1- MoS<sub>2</sub>, 2- WS<sub>2</sub>

Таблица 4.2 Средний коэффициент трения порошков наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена и промышленного MoS<sub>2</sub>

| Температура, °С | Наноструктурный WS <sub>2</sub> | Наноструктурный MoS <sub>2</sub> | Промышленный MoS <sub>2</sub> |
|-----------------|---------------------------------|----------------------------------|-------------------------------|
| 25              | 0,051                           | 0,026                            | 0,064                         |
| 400             | 0,068                           | 0,274                            | -                             |

Как показано в таблице 4.2, при комнатной температуре для синтезированного наноструктурного дисульфида молибдена характерны лучшие смазочные характеристики в сравнении с наноструктурным дисульфидом вольфрама WS<sub>2</sub>. При повышенной температуре 400°С более стабильное смазывание показывает дисульфид вольфрама – для него характерен более стабильный во времени и более низкий коэффициент трения. По сравнению с микронными порошками дисульфидов вольфрама и молибдена, полученными методом СВС [109], и дисульфидами, полученными промышленным способом (таблица 4.2), наноструктурные порошки дисульфидов вольфрама и молибдена, синтезированные методом СВС из нанопорошков металлов, обладают меньшим коэффициентом трения и сопоставимы со значениями для наноразмерных частиц, полученных гидротермальным или газофазным синтезом. В то же время полученные СВС-синтезом наноструктурные порошки WS<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub> более устойчивы на воздухе при нагревании [116].

Результаты бесконтактной профилометрии испытанных по методике «шар на диске» стальных дисков представлены в виде трехмерной модели участков на рисунке 4.2. Видно, что стенки трека износа после смазывания при 25°С наноструктурным порошком WS<sub>2</sub> имеют большую высоту, а ширина дна трека износа больше по сравнению с MoS<sub>2</sub>. При высокой температуре наблюдается увеличение, как ширины, так и глубины трека износа, вызванное термическими изменениями свойств материала тела трения и снижением противоизносных свойств дисульфидов.

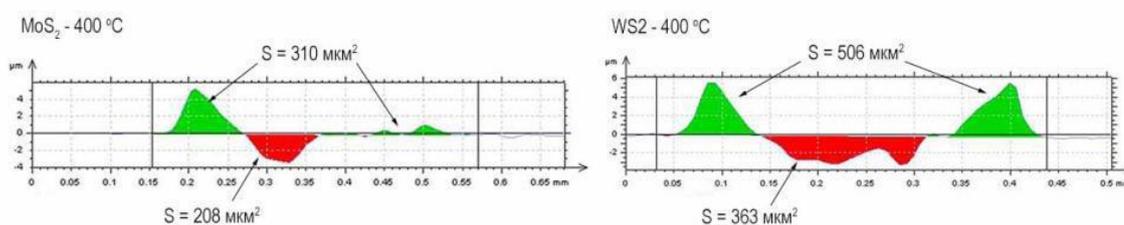


Рисунок 4.2 Сечения треков износа при смазывании порошков дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями при 400 °С

Рассчитанный объем износа и значение шероховатости дна трека представлены в таблице 4.3. В данной таблице не приведены значения объема износа образцов после высокотемпературного теста, так как вследствие термического воздействия металл дисков деформировался таким образом, что суммарная площадь выше базовой линии в сечении треков износа больше площади ниже базовой линии (рис. 4.2). Таким образом, при расчете объема износа (формула 4.4) данных образцов величина будет отрицательной. Для остальных образцов данный эффект не наблюдается. Поэтому в таблице для наглядности представлены значения глубины трека, по которым можно судить о величине износа. На основании результатов трибологических испытаний, а также данных, представленных в таблице 4.2, можно сделать вывод о возможности применения дисульфида вольфрама с наноразмерными слоями в качестве твердой смазки, кратковременно работающей при температурах до 400–450 °С.

$$W = \frac{S_1 - S_2}{S_1} \cdot 100\% \quad (4.1)$$

Таблица 4.3 Параметры износа при смазывании порошками дисульфидов вольфрама и молибдена при различной температуре

| Образец                     | Глубина трека, мкм | Величина износа, мкм <sup>3</sup> ·10 <sup>-4</sup> /ч | Шероховатость R <sub>a</sub> , нм |
|-----------------------------|--------------------|--|-----------------------------------|
| НС-WS <sub>2</sub>          | 0,48               | 6,9  | 8                                 |
| НС-MoS <sub>2</sub>         | 0,42               | 4,4  | 9                                 |
| MoS <sub>2</sub> (пром.)    | 0,57               | 7,8  | 56                                |
| НС-WS <sub>2</sub> – 400 °С | 2,87               | -  | 120                               |
| НС-MoS <sub>2</sub> – 400°С | 3,49               | -  | 130                               |

Общее воздействие повышенной температуры на пленки дисульфида молибдена связано с изменениями в трении и сроке жизни пленки. Большинство имеющейся информации относится к связанным пленкам, и при высоких температурах их поведение осложняется эффектами в связующих реагентах и в других добавках.

Наивысший температурный предел, при котором технологически обосновано использование дисульфида молибдена в воздушной атмосфере или в среде кислорода считается 350°С при интенсивном использовании и до 500°С - для краткосрочного использования. Это ограничение связано с возможными процессами окисления при повышенных температурах. Безотказная эксплуатация возможна при более высоких температурах, но в инертной атмосфере или в вакууме. Термостабильность дисульфида молибдена пр этом имеет хорошие показатели до 1000°С, и теоретически смазывание должно быть возможно до таких же высоких температур. На практике же самые высокие температуры, достигаемые даже при краткосрочной эксплуатации смазок - 700°С. Опубликована [117] информация о том, что возможна успешная длительная эксплуатация дисульфида молибдена в вакууме при 650°С, что, возможно, является заниженным значением. Эти заниженные значения могут быть связаны с

невысоким качеством вакуума (присутствие кислорода), использованным в исследованиях, проведенных несколько десятилетий назад, что привело к значительному ухудшению условий эксперимента.

Однако имеется один фактор, который должен быть принят во внимание в обсуждении ограничений диапазона температур эксплуатации – это фактор фрикционного нагревания. Даже с металлами в атмосфере воздуха, фрикционное нагревание может вызывать образование локальных горячих точек (температуры вспышки) более чем на  $200^{\circ}\text{C}$  горячее, нежели окружающая температура. В случае с неметаллическими поверхностными пленками при отсутствии любой охлаждающей жидкости или газа допускается, что такие подъемы температуры могут быть приняты в качестве нижних практических пределов эксплуатации твердой смазки в вакууме.

Коэффициент трения немного снижается при увеличении температуры до минимального значения при  $200^{\circ}\text{C}$  и затем возрастает с дальнейшим увеличением температуры. С пленками, полученными с использованием связующих компонентов, влияние температуры на связующий элемент будет, как правило, маскировать любое влияние на сам дисульфид молибдена.

В современной научной литературе можно найти не так много публикаций о влиянии низкой температуры на свойства дисульфида молибдена и дисульфида вольфрама в качестве смазок. Это, скорее, можно назвать указанием на то, что низкая температура не оказывает на них вредного влияния. Например, Хопкинс и Кэмпбелл [118], исследовали двадцать два различных покрытия дисульфида молибдена на связке при температуре  $T = -73^{\circ}\text{C}$  и при комнатной температуре в вакууме, и при  $T = 204^{\circ}\text{C}$  в атмосфере азота. Они отмечали, что значения статического трения при  $-73^{\circ}\text{C}$  отличались от таковых при комнатной температуре на величину в диапазоне между  $-33\%$  и  $+114\%$ . Среднее значение статического трения для покрытий составило  $0,283$  при комнатной температуре и  $0,277$  при  $-73^{\circ}\text{C}$ , так что среднее изменение не было столь значительным. Можно предположить, что влияние низкой температуры сказывалось больше на другие

компоненты, нежели на дисульфид молибдена. Средний динамический коэффициент трения был на 20% выше при  $-73^{\circ}\text{C}$ , чем при комнатной температуре, однако это влияние, скорее всего, больше обусловлено повышенной твердостью используемых связующих элементов, нежели любой другой характеристикой дисульфида молибдена.

Адгезия натертой пленки дисульфида молибдена [119] к поверхности трущихся деталей может протекать по трем основным механизмам: 1) заполнение более низких участков на поверхности, 2) внедрение кристаллитов в поверхность подложки, 3) химическое связывание  $\text{MoS}_2$  и материала поверхности подложки. Экспериментально было определено, что нет технологического и физического обоснования получения натиранием пленки толщиной более чем 20 мкм. Во влажном воздухе коэффициент трения дисульфида молибдена может увеличиваться до 0,08.

Жизненный цикл образующейся при трении пленки дисульфида молибдена можно разделить на три периода: приработку, стационарное состояние и разрушение.

- 1) В период приработки при нормальной нагрузке и тангенциальном сдвиге, пленка быстро становится компактной и принимает свою изначальную толщину, на противоположной трущейся поверхности образуется переходная пленка. Базальные плоскости гексагональных кристаллитов дисульфида молибдена становятся сильно ориентированными по поверхности пленки, параллельной направлению трения. В данный момент начинается процесс высокотемпературного окисления пленки  $\text{MoS}_2$ .
- 2) После прохождения от нескольких сотен до нескольких тысяч циклов, уменьшение толщины пленки существенно приостанавливается. Это – начало стационарного периода, который представляет полезное время жизни пленки. В течение этого продолжительного стационарного периода коэффициент трения достигает своего нижнего стационарного значения и

скорость износа невелика. Абсолютный уровень трения зависит от нескольких факторов, таких как нагрузка, скорость и влажность.

- 3) Период разрушения пленки начинается с появления поверхностных пузырьков или микротрещин покрытия. Так как пузырьки или фрагменты износа постоянно запрессовываются вниз давящей нагрузкой, то они становятся неумолимо хрупкими, вероятно, разрушающимися до мелких порошкообразных осколков. Образование пузырьков и их расслоение сопровождается существенным усилением трения. Быстрое массивное удаление ведет к сильнейшим задирам. Согласно Гардосу [120] окисление пленки  $\text{MoS}_2$  с последующим восстановлением в молярном объеме, совмещенном с захватом продуктов окисления, и разогретых при трении в скоалесцировавших зонах в свободном объеме, является первичной причиной возникновения пузырьков. Широкомасштабное расслоение пузырьков – это причина характерного катастрофического разрушения пленок  $\text{MoS}_2$ .

Обнаружено [119], что влияние влажности на поведение при трении натертых пленок  $\text{MoS}_2$  имеет обратимый характер. Экспериментальные данные для диапазона скоростей от 0,0005 до 0,03 м/с, диапазона нагрузки от 0,5 до 8 Н и диапазона относительной влажности от 20 до 90 % показывают, что абсорбированная влага приводит пленку  $\text{MoS}_2$  к механическому умягчению и что пленка частично проталкивается в сторону движущихся точек контакта. В результате толщина пленки между точками контакта уменьшается с увеличением влажности, но слегка увеличивается с увеличением скорости скольжения и размером зоны контакта, т.е. вместе с нагрузкой. Соответственно, сдвиговая составляющая фрикционного сопротивления слегка меняется, однако вклад трения из-за эффекта «пропахивания» пленки возрастает с увеличением влажности.

## 4.2 Использование наноструктурных дисульфидов металлов для получения суспензий на основе минеральных масел.

Слоистые дисульфиды молибдена и вольфрама с наноразмерными слоями, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, сами по себе являются коллоидными системами. При этом следует учитывать, что эти системы являются подвижными системами в плане химической активности. В основном это связано с тем, что дисульфиды и, вообще, дихалькогениды не вполне инертны по отношению к средам, содержащим воду в любом агрегатном состоянии. Так как дисульфиды молибдена и вольфрама предназначены для эксплуатации в режимах, характеризующихся высокой вероятностью конденсации водяных паров в узлах трения, то всегда существует технологическая необходимость по повышению химической устойчивости коллоидов на основе частиц дисульфидом с наноразмерными слоями.

Для трибологических исследований были подготовлены смазочные составы на основе дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями и базовых масел и консистентных смазочных материалов. После завершения процесса СВС-синтеза отмытые от следов остаточной серы и обработанные в ультразвуковой ванне дисульфиды вольфрама и молибдена были использованы в качестве твердых антифрикционных добавок в жидкие и консистентные смазочные материалы. Непосредственно перед трибологическими испытаниями приготавливались составы на основе консистентной смазки литол-24 (ГОСТ 21150-87) и наноструктурных  $WS_2$  и  $MoS_2$  по следующей методике. Литол-24 растворяли в гексане в соотношении 15 г смазки на 100 мл  $C_6H_{14}$  в ультразвуковой ванне (35 кГц, 450 Вт), затем добавляли 5% мас. дисульфида вольфрама или молибдена. Данную смесь обрабатывали ультразвуком в течение 1 часа до получения однородной суспензии. После подсушивания полученные пластичные смазки исследовали на трение и износ.

Одной из основных триботехнических задач данного исследования являлась разработка воспроизводимых методик получения устойчивых суспензий дисульфида вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями. В данном контексте основными факторами при подборе диспергирующего агента и ПАВ являются:

- 1) инертность по отношению к антифрикционной и противоизносной добавке – наноструктурным дисульфидам вольфрама и молибдена;
- 2) полное отсутствие или минимальное влияние на трибологические свойства наноструктурированного антифрикционного состава;
- 3) стабилизация и сохранение свойств при пониженных и повышенных температурах.

Исходя из этих соображений, в качестве диспергирующего агента был выбран гранулированный полиэтиленгликоль-2000 (ПЭГ-2000), который, с одной стороны, хорошо растворяется в моторном масле, а с другой стороны инертен по отношению к антифрикционным наноструктурным добавкам. Кроме того, ПЭГ-2000 сам обладает неплохими антифрикционными свойствами. Одной из главных задач при этом являлось достижение достаточной для эффективной эксплуатации коллоидной устойчивости смазочных материалов «масло – наноструктурная добавка – полиэтиленгликоль»

Наряду с трибологическими свойствами (коэффициентом трения и противоизносными свойствами) суспензионных масел с добавками наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена большое значение имеет их коллоидная устойчивость. При приготовлении смазочных составов на основе минеральных синтетических масел с твердыми антифрикционными и противоизносными добавками важно иметь представление о воспроизводимости полезных свойств этих суспензий во времени. Это позволяет делать выводы о возможности восстановления данных смазочных материалов, для чего образцы смазочных составов можно выдерживать в течение некоторого времени в

требуемых условиях хранения. Исследовали приготовленные суспензии смазочных составов с использованием добавок дисульфида молибдена с наноразмерными слоями до выпадения осадка дисульфида в течение определенного периода и затем определяли степень седиментационной устойчивости суспензии смазочного материала (долю осветленного слоя).

Данный раздел работы посвящен исследованию трибологических и коллоидных свойств смазочных составов на основе наноструктурных  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$  и базовых масел, в том числе определению оптимальной концентрации твердых добавок и влияния способов их введения в систему на седиментационную устойчивость суспензионно-наполненных масел.

Агрегативная и седиментационная устойчивости определяются как размером частиц твердого диспергатора, так и количеством используемой твердой антифрикционной добавки. В последнее время все больше речь идет об использовании наноразмерных частиц дисульфидов вольфрама или молибдена в диапазоне 10-50 нм. В ходе эксперимента с использованием ПЭГ-2000 в качестве диспергирующего агента было выявлено, что оптимальная концентрация дисульфида металла в допированном смазочном материале составляла 5 мас.% (таблица 4.4), при том, что при увеличении концентрации до 25 мас.% показатель «седиментационная устойчивость» суспензиальных смазочных материалов увеличивалась незначительно. Кроме того, данные таблицы 4.4 иллюстрируют тот факт, что на седиментационную устойчивость может оказывать влияние дополнительная обработка допированных суспензиальных масел импульсными электрическими разрядами. Стабильность системы при таких концентрациях твердой добавки практически не различается в зависимости от вида дисульфида –  $\text{MoS}_2$  или  $\text{WS}_2$ .

Таблица 4.4 Седиментационная устойчивость суспензий нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями

| Состав суспензии/<br>содержание ПЭГ-2000 /<br>электроразрядная обработка | Степень седиментации                             |         |        |
|--|--|---------|--------|
|  | Время исследования седиментационной устойчивости |         |        |
|  | Свежеприготовленная                              | 24 часа | 5 дней |
| 5 % НСП WS <sub>2</sub> – М8В / 10%<br>ПЭГ-2000/ не обработана           | Устойчива  | 0,27    | 0,63   |
| 5 % НСП WS <sub>2</sub> – М8В / 25%<br>ПЭГ-2000 / обработана             | Устойчива  | 0,11    | 0,42   |
| 5 % НСП MoS <sub>2</sub> – М8В / 10%<br>ПЭГ-2000 / не обработана         | Устойчива  | 0,34    | 0,67   |
| 5 % НСП MoS <sub>2</sub> – М8В / 10%<br>ПЭГ-2000 / обработана            | Устойчива  | 0,15    | 0,67   |

#### 4.2. Исследование трибологических свойств суспензий наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена без добавок и с добавками ПЭГ-2000

Трибологические свойства суспензий на основе порошков дисульфида вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями и базового масла М8В (Автол), определялись в соответствии с методиками, описанными в п. 4.1. Основной упор в количественных измерениях делался на выявление взаимосвязи между трибологическими свойствами (коэффициент трения и степени износа тела трения) наноструктурированных суспензий и содержанием нанодисперсной антифрикционной добавки (дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями). Эксперименты с использованием высокотемпературного трибометра PC-Operated High Temperature Tribometer ТНТ-

S-AX0000 проводились при комнатной температуре и при 400°C – температуре, при которой могут инициироваться процессы окисления и начать теряться химическая устойчивость дисульфида молибдена.

#### 4.2.1 Определение коэффициента трения смазочных составов на основе масла М8В

В данной серии экспериментов испытывался смазочный состав на основе масла М8В с добавками 5 мас.% наноструктурного порошка дисульфидов вольфрама или молибдена и 10 мас.% полиэтиленгликоля (ПЭГ-2000) в качестве диспергирующего агента. Профиль изменения во времени коэффициента трения данного состава приведен на рисунке 4.2. Испытание проводилось при нагрузке 5 Н в течение 30 минут. Значения коэффициента трения испытываемого смазочного состава с использованием ПЭГ-2000 достаточно стабильны, при этом среднее значение коэффициента составило  $\mu=0,121$ .

Также испытывались суспензии на основе масла М8В и наноструктурного порошка дисульфидов вольфрама или молибдена с измерением коэффициента трения до и после электроразрядной обработки с использованием графитовых электродов (рис. 4.3-4.6).

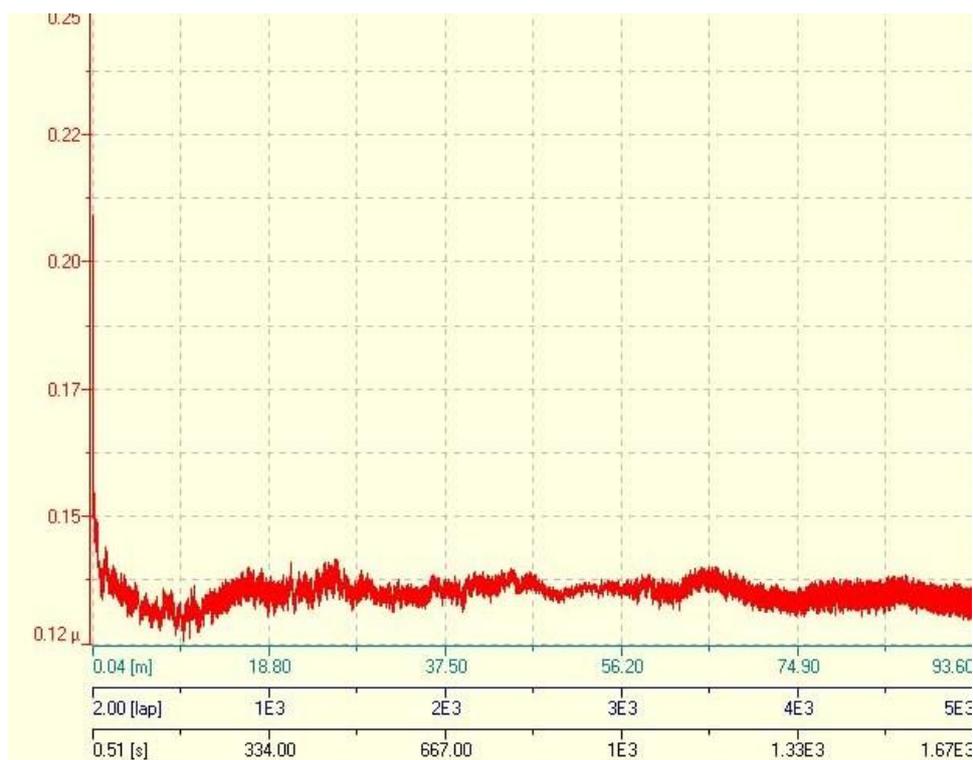


Рисунок 4.3 Изменение коэффициента трения во времени смазочного состава на основе моторного масла М8В (Автол), 5% нанослоистого  $\text{MoS}_2$  и 10% полиэтиленгликоля (ПЭГ-2000)

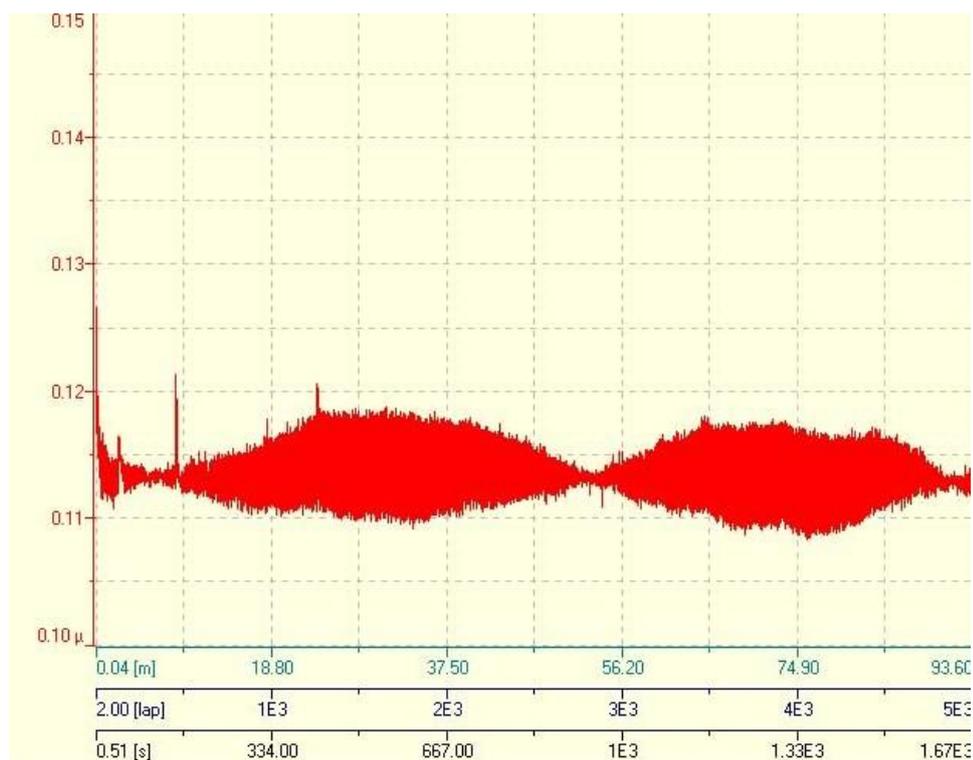


Рисунок 4.4 Изменение коэффициента трения во времени смазочного состава на основе моторного масла М8В (Автол), 5% нанослоистого  $\text{MoS}_2$  и 10% полиэтиленгликоля (ПЭГ-2000), обработанного электрическими разрядами с использованием графитовых электродов.

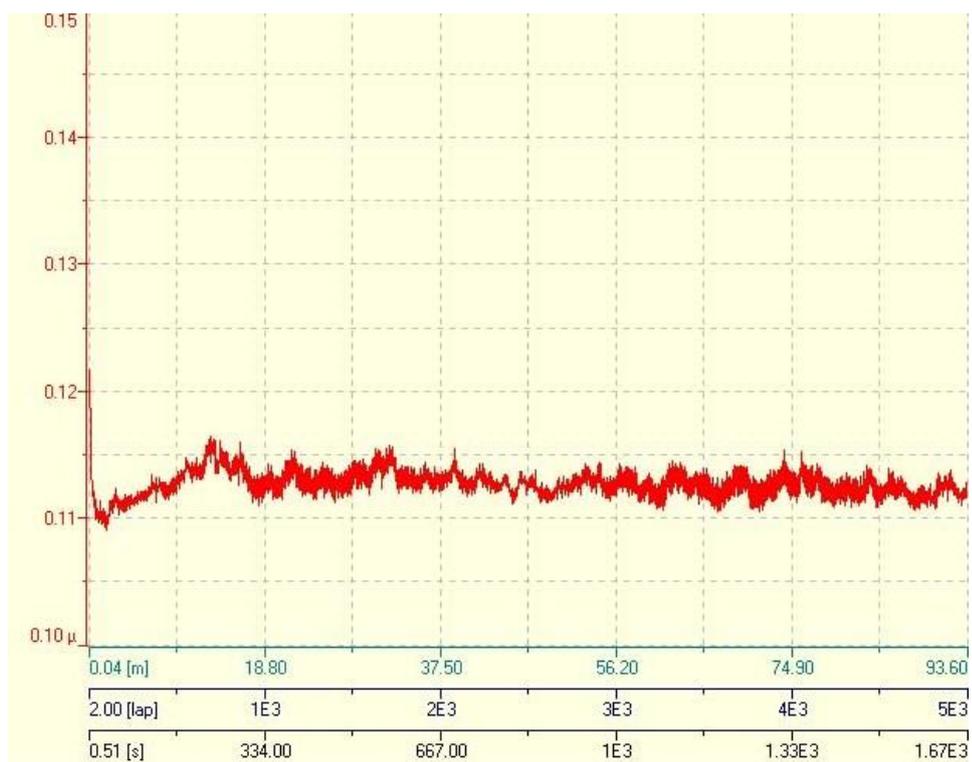


Рисунок 4.5 Изменение коэффициента трения во времени смазочного состава на основе моторного масла М8В (Автол), 5% НСП WS<sub>2</sub> и 10% полиэтиленгликоля (ПЭГ-2000).

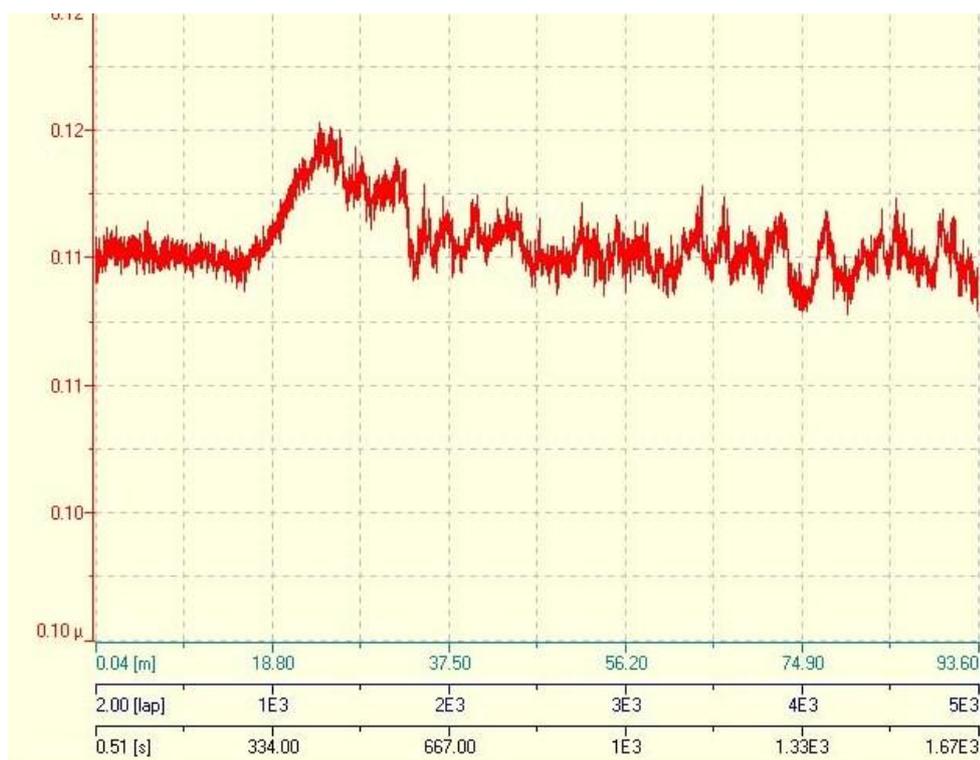


Рисунок 4.6 Изменение коэффициента трения во времени смазочного состава на основе моторного масла М8В (Автол), 5% нанослоистого  $WS_2$  и 10% полиэтиленгликоля (ПЭГ-2000), обработанного электрическими разрядами с использованием графитовых электродов.

Значения коэффициента трения смазочного состава на основе моторного масла М8В (Автол), 5% нанослоистого  $MoS_2$  и 10% полиэтиленгликоля (ПЭГ-2000) (рис. 4.3) характеризуются незначительными флуктуациями. Несмотря на флуктуации значений  $\mu$  из-за инструментальных погрешностей, испытания показали, что смазочный состав на основе моторного масла М8В (Автол), 5% нанослоистого  $MoS_2$  и 10% полиэтиленгликоля (ПЭГ-2000) имеет следующие значения –  $\mu_{\text{мин}}=0,11$ . Следует отметить, что наибольшие флуктуации значений коэффициента трения характерны для органоэлей после электроразрядной обработки. При равенстве средних значений  $\mu_{\text{ср}}$  порядка 0,121 такие флуктуации связаны, по-видимому, с изменением гомогенности распределения частиц

дисульфидов в масле при их перераспределении в объеме органозоля после электроразрядной обработки.

На современном рынке смазочных материалов продаются триботехнические составы с содержанием нанодисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена в диапазоне от 1 до 15 мас. % [121]. По-видимому, это связано с поиском оптимальных значений коэффициента трения нанокпозиционных смазочных составов и с экономической целесообразностью. Таким образом, олеозоли, содержащие до 5 мас.% наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена, показывают значения коэффициента трения чуть ниже по сравнению с обычным моторным маслом, при этом могут показывать существенное снижение износа.

Исследуемые процессы в жидких смазках, допированных нанослоистыми дисульфидами вольфрама и молибдена, представляют известное в трибологии трение при полужидкостной смазке. Данный тип трения реализуется при возможности одновременного протекания процессов жидкостного и граничного смазывания. При таком виде трения нормальная нагрузка может уравниваться нормальной составляющей сил взаимодействия поверхностей на площадках их контакта и силами гидродинамического давления в смазочном слое. Относительная доля каждой реакции зависит от нагрузки, скорости взаимного перемещения поверхностей, их шероховатости, жесткости и макрогеометрии, количества и вязкости смазочного материала. Сила трения складывается из касательной составляющей сил взаимодействия поверхностей и сопротивления вязкому сдвигу.

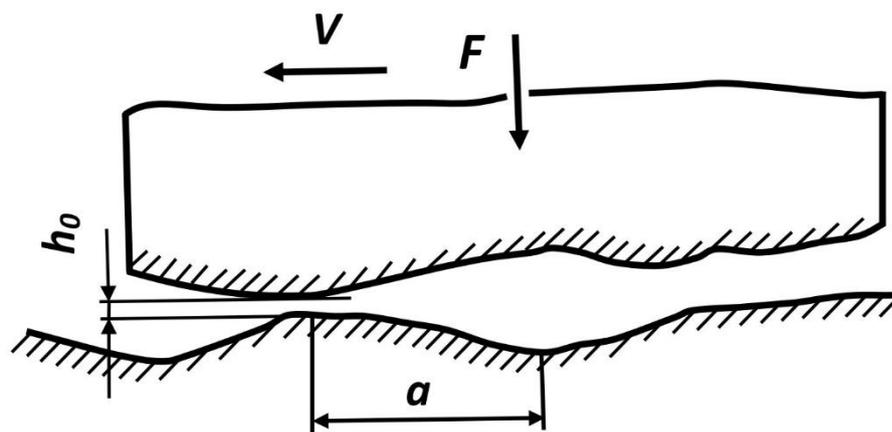


Рисунок 4.7 Схема элементарного гидродинамического клина, образованного неровностями поверхностей трения ( $a$  – длина элементарного масляного клина;  $h_0$  – начальный зазор между поверхностями в вершине элементарного клина).

Гидродинамический эффект от масла, как правило, проявляется при:

- такой форме соприкосновения трущихся тел, когда имеется сужение зазора, в который масло проникает в процессе трения, при этом с приходом масла в необходимых масштабах и при соответствующих характеристиках трения может образоваться поток и подъемная сила, но возникающей силы не хватает для полного устранения воздействия нагрузки в схеме полужидкостного смазывания;
- возникновении неровности между площадками контакта, которые образуют в направлении относительного перемещения деталей места сужения и расширения по высоте. При достаточном количестве масла между поверхностями трения при заполнении микрополостей сужения они играют роль гидродинамических микроклиньев (рис.4.7.). Гидродинамическое действие масла на микроклиньях проявляется уже при самой малой скорости скольжения.

Конечно, смазочные масла имеют существенное преимущество перед твердыми смазочными материалами, связанное с возможностью организации гидродинамического эффекта при соответствующих условиях, при этом они

также способствуют охлаждению в зоне трения. При этом важнейшим фактором эффективного действия модифицирующих добавок наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена при их добавлении в минеральные и синтетические масла является их коллоидная устойчивость, во многом связанная с наличием диспергирующих реагентов и поверхностно-активных веществ.

Особенности использования добавок наноструктурных дисульфида молибдена или дисульфида вольфрама также связаны и с вопросом преимуществ и недостатков смазочных масел или консистентных смазок, которые они модифицируют. Среди преимуществ смазочных масел в сравнении с консистентными смазками можно отметить более высокую стабильность и низкий коэффициент внутреннего трения, лучшую работоспособность при высоких скоростях скольжения, при повышенных и при низких температурах, возможность фильтрации и сбора отработанного масла и его регенерации. К преимуществам масел можно отнести также и указанное выше их охлаждающее действие в зоне трения. Наряду с преимуществами нужно отметить, что отрицательной стороной использования масел является их потеря при функционировании деталей и механизмов вследствие утечек через неплотные соединения и, соответственно, необходимость применения уплотнений.

4.2.2 Определение степени износа тела трения после трибологических испытаний составов на основе моторного масла М8В и НСП дисульфидов вольфрама и молибдена с добавками ПЭГ.

В данном разделе приведены результаты изучения противоизносных свойств приготовленных олеозолей НСП дисульфидов вольфрама и молибдена в моторном масле М8В с добавками полиэтиленгликоля как диспергирующего агента. Данные исследования также проводились с использованием высокотемпературного трибометра PC-Operated High Temperature Tribometer

ТНТ-S-AX0000. Износ тела трения, определяемый по анализируемому треку на поверхности тела трения, происходит по типу абразивного изнашивания. В этой же серии экспериментов определялось влияние добавок ПЭГ-2000 и электроразрядной обработки на степень износа тела трения после трибологических испытаний.

Треки износа тел трения исследовались с помощью бесконтактного профилометра. На рисунке 4.8 представлен профиль износа тела трения после трибологического испытания органозоля на основе моторного масла М8В (Автол), 5% НСП MoS<sub>2</sub> и 10% ПЭГ-2000. Степень износа на теле трения определялась по разности площадей поперечного сечения внутренней части трека трения S<sub>1</sub> и площади поперечного сечения S<sub>2</sub> буртика металла, выдавленного на поверхность тела трения при испытании.

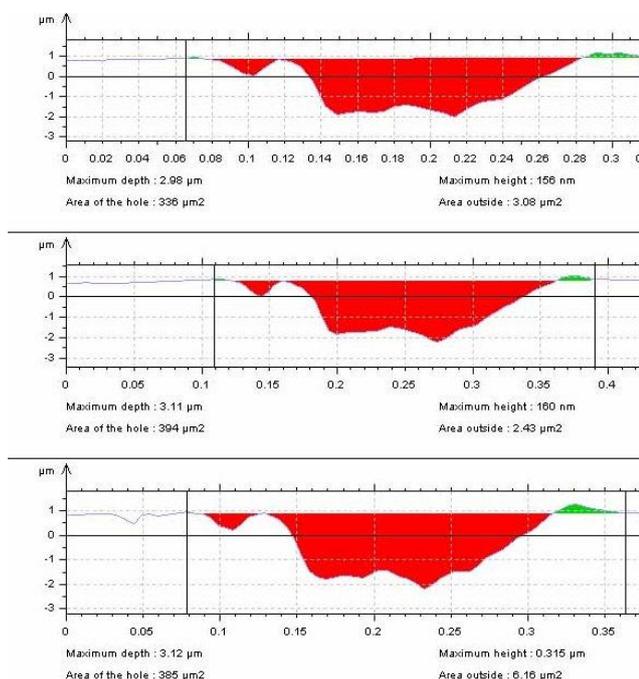


Рисунок 4.8 Профиль износа тела трения после трибологического испытания органозоля на основе моторного масла М8В (Автол), 5% НСП MoS<sub>2</sub> и 10% ПЭГ-2000.

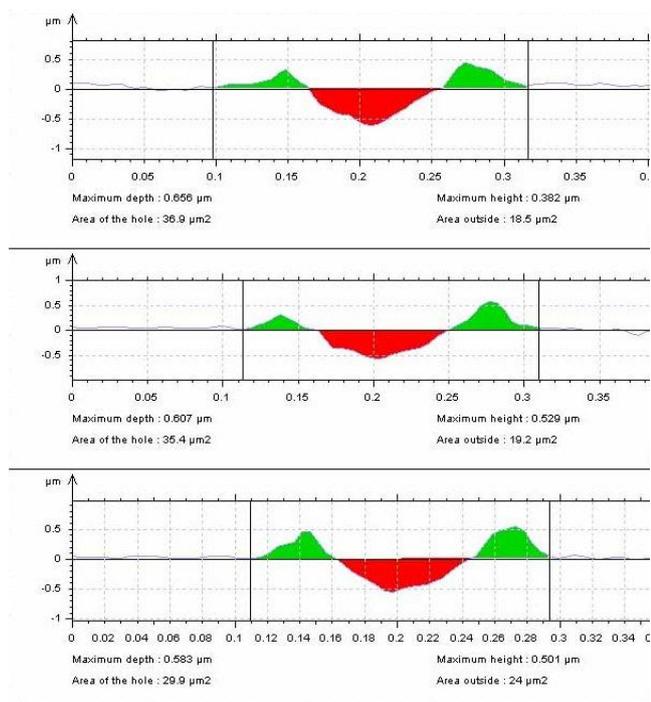


Рисунок 4.9 Профиль износа тела трения после трибологического испытания органозоля на основе моторного масла М8В (Автол), 5% НСП MoS<sub>2</sub> и 10% ПЭГ-2000 после электроразрядной обработки с графитовыми электродами.

Среднее значение степени износа  $W$  определялось по профилям износа, зарегистрированным в 3 локальных поперечных сечениях трека трения. Такие же измерения проводились и для тел трения после испытаний органозолой на основе моторного масла М8В (Автол), 5% НСП MoS<sub>2</sub> и 10% ПЭГ-2000 после электроразрядной обработки с использованием графитовых электродов, органозоля на основе моторного масла М8В (Автол), 5% НСП WS<sub>2</sub> и 10% ПЭГ-2000 до и после электроразрядной обработки с использованием графитовых стержней. Профили износа тел трения для этих составов представлены на рисунках 4.9-4.11.

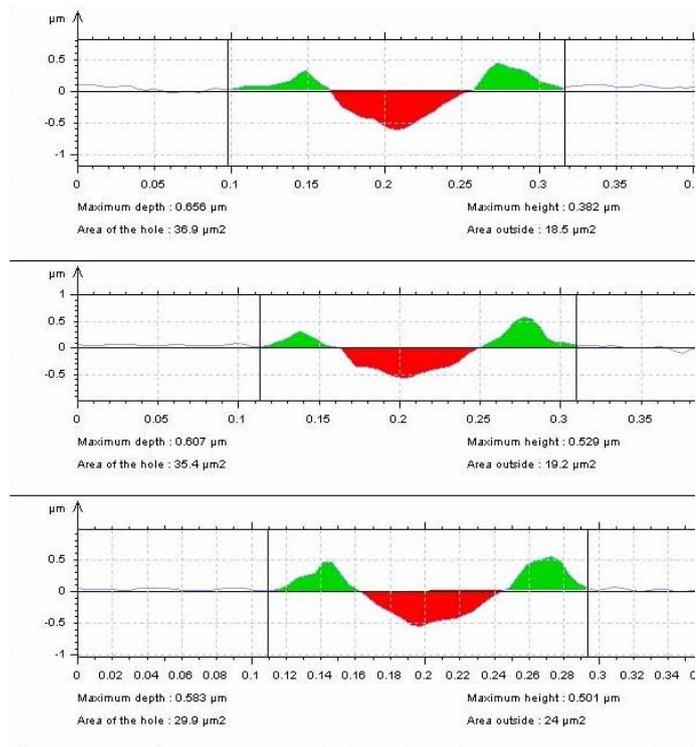


Рисунок 4.10 Профиль износа тела трения после трибологического испытания органозоля на основе моторного масла М8В (Автол), 5% НСП WS<sub>2</sub> и 10% ПЭГ-2000.

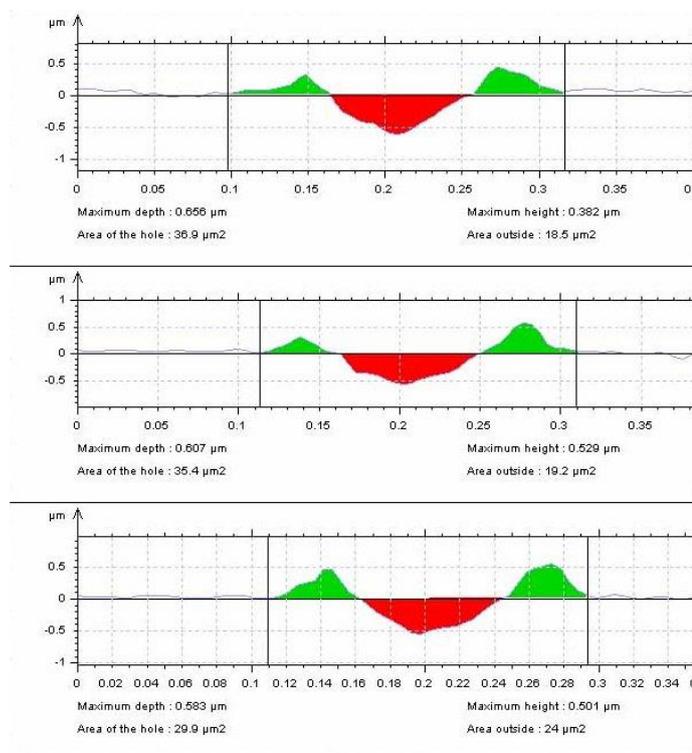


Рисунок 4.11 Профиль износа тела трения после трибологического испытания органозоля на основе моторного масла М8В (Автол), 5% НСП WS<sub>2</sub> и 10% ПЭГ-2000 после электроразрядной обработки с графитовыми электродами.

Исходя из данных рисунков 4.9-4.11, можно сделать вывод, что использование антифрикционных нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена в количествах 5 мас.% сопровождается значительным уменьшением степени износа трущихся деталей, несмотря на незначительное снижение коэффициента трения. Скорее всего, это связано с тем, что снижение износа имеет экспоненциальный характер при добавлении сульфидов 5 мас. % и более, в то время как коэффициент трения снижается линейно при линейном увеличении содержания добавок наноструктурных сульфидов вольфрама и молибдена. Таким образом, можно утверждать, что использование НСП WS<sub>2</sub> и MoS<sub>2</sub> в олеозолях,

приготовленных на основе моторных масел может также приводить к повышению износостойкости трущихся деталей.

#### 4.2.3 Исследование кинематической вязкости полученных органоэолей в зависимости от концентрации полиэтиленгликоля

Важную роль в службе смазок играют вязкотекучие свойства приготовленных органоэолей. Исследования по определению вязкотекучих свойств проводились на составах, приготовленных на основе моторного масла В8М (автол) и наноструктурных частиц дисульфидов вольфрама и молибдена. Данные исследования осуществлялись для выявления взаимосвязи процентного содержания антифрикционных добавок, коллоидных и эксплуатационных свойств приготавливаемых смазочных материалов. В табл. 4.5 представлены составы приготовленных органоэолей. Основная цель заключалась в определении пороговых значений седиментационной устойчивости жидких смазочных материалов, допированных наноструктурными дисульфидами вольфрама и молибдена. Хотя расслоение смазки в процессе хранения не является браковочным признаком, однако необходимо проводить контрольные испытания по расслоению смазки и седиментации функциональных дисперсных добавок для формирования рекомендации для потребителя.

Таблица 4.5 Седиментационная устойчивость олеозолей дисульфидов вольфрама и молибдена

| Состав олеозоля/<br>содержание ПЭГ-2000        | Время исследования седиментационной устойчивости |            |            |   |   |
|--|--|------------|------------|---|---|
|  | 30 минут   | 1 час      | 2 часа     | 24 часа   | 10 суток  |
| 5 % НСП WS <sub>2</sub> – М8В / 5% ПЭГ-2000    | Устойчив   | Неустойчив | Неустойчив | Антифрикционная добавка полностью выпала в осадок | Антифрикционная добавка полностью выпала в осадок |
| 5 % НСП WS <sub>2</sub> – М8В / 25% ПЭГ-2000   | Устойчив   | Устойчив   | Устойчив   | Частично выпадает в осадок                        | Частично выпадает в осадок                        |
| 5 % НСП WS <sub>2</sub> – М8В / 50 % ПЭГ-2000  | Устойчив   | Устойчив   | Устойчив   | Устойчив  | Частично выпадает в осадок                        |
| 5 % НСП MoS <sub>2</sub> – М8В / 5% ПЭГ-2000   | Устойчив   | Неустойчив | Неустойчив | Антифрикционная добавка полностью выпала в осадок | Антифрикционная добавка полностью выпала в осадок |
| 5 % НСП MoS <sub>2</sub> – М8В / 25% ПЭГ-2000  | Устойчив   | Устойчив   | Устойчив   | Частично выпадает в осадок                        | Частично выпадает в осадок                        |
| 5 % НСП MoS <sub>2</sub> – М8В / 50 % ПЭГ-2000 | Устойчив   | Устойчив   | Устойчив   | Устойчив  | Частично выпадает в осадок                        |

Таблица 4.6 Значение кинематической вязкости для различных органолеей НСП дисульфидов вольфрама и молибдена до и после электроразрядной обработки (при комнатной температуре).

| Масло М8В + 5% MoS <sub>2</sub> + 10% ПЭГ   |             |               |             |              |  |               |             |              |
|---|-------------|---------------|-------------|--------------|--|---------------|-------------|--------------|
|   | УЗ 2 часа   |               |             |              | УЗ 2 часа, электроразрядная обработка 3x30 с |               |             |              |
|   | через 0 мин | через 24 часа | через 2 дня | через 5 дней | через 0 мин                                  | через 24 часа | через 2 дня | через 5 дней |
| Среднее время истечения, с                  | 4,39        | 5,44          | 7,10        | 5,30         | 4,67   | 5,44          | 4,78        | 5,31         |
| Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с | 158,17      | 195,86        | 255,73      | 191,02       | 168,16                                       | 195,93        | 172,05      | 191,22       |
| Масло М8В + 5% WS <sub>2</sub> + 10% ПЭГ    |             |               |             |              |  |               |             |              |
|   | УЗ 2 часа   |               |             |              | УЗ 2 часа, электроразрядная обработка 3x30 с |               |             |              |
|   | через 0 мин | через 24 часа | через 2 дня | через 5 дней | через 0 мин                                  | через 24 часа | через 2 дня | через 5 дней |
| Среднее время истечения, с                  | 4,46        | 5,70          | 5,24        | 5,45         | 4,62   | 5,28          | 5,54        | 5,29         |
| Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с | 160,74      | 205,22        | 188,65      | 196,45       | 166,32                                       | 190,23        | 199,57      | 190,39       |

Таблица 4.7 Значения кинематической вязкости для различных органоэлей НСП дисульфидов вольфрама и молибдена до и после электроэрозивной обработки (при пониженой температуре).

| Определения кинематической вязкости органоэлей при пониженой температуре T=0°C |   |   |  |  |
|--|---|---|--|--|
|  | Масло M8B + 5%<br>WS <sub>2</sub> + 10% ПЭГ | Масло M8B + 5%<br>WS <sub>2</sub> + 10% ПЭГ | Масло M8B + 5% MoS <sub>2</sub><br>+ 10% ПЭГ | Масло M8B + 5%<br>MoS <sub>2</sub> + 10% ПЭГ |
| Обработка  | УЗ 2 часа                                   | УЗ 2 часа,<br>электроэрозивная<br>3x30с     | УЗ 2 часа                                    | УЗ 2 часа,<br>электроэрозивная<br>3x30с      |
| Среднее время истечения, с   | 8,89  | 9,24  | 8,29   | 10,31  |
| Кинематическая вязкость, мм <sup>2</sup> /с                                    | 320,17                                      | 332,92                                      | 298,60                                       | 371,40                                       |

Таким образом, электроразрядная обработка жидких смазочных композиций (органозолей) с участием наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена может приводить к увеличению кинематической вязкости при пониженных температурах от 4 до 24 %. Это, может быть связано с образованием двойного электрического слоя на поверхности частиц дисульфида, которые могут способствовать образованию квазистабильных каркасных композиций, приводящих к повышению вязкости системы.

#### 4.3. Трибологические характеристики нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена и смазочных составов на их основе

Принцип трибологического действия слоистых дисульфидов вольфрама и молибдена связан с тем, что в их кристаллической решетке атомы металла (вольфрама или молибдена) расположены в параллельных плоскостях с атомами серы, а в каждом слое они размещены в вершинах правильных шестиугольников. Так как силы взаимного притяжения между атомами тем меньше, чем больше расстояние между ними, то атомные связи в слоях значительно больше, чем между слоями. Это позволяет дисульфиду при трении без особых усилий смещаться (срезаться) вдоль слоев, разделяя трущиеся поверхности. При работе слоистый материал заполняет (сглаживает) микронеровности поверхностей трения, вследствие чего может значительно снижаться коэффициент трения и износ трущихся поверхностей.

Модифицирующие добавки слоистых дисульфидов необходимо вводить регулярно, так как при работе двигателя на чистом масле происходит интенсивное вымывание частиц дисульфида молибдена или вольфрама из микронеровностей и вынос их из зоны трения. Диаметр частиц должен быть больше максимальной высоты микронеровностей, т.е. параметра шероховатости, чтобы разделять трущиеся поверхности. В трансмиссионных маслах и пластичных смазках, где опасность деструкции (разложения), выпадения в осадок и засорения фильтров не столь актуальна, применение

смазочных материалов на основе дисульфида молибдена или вольфрама достаточно эффективно.

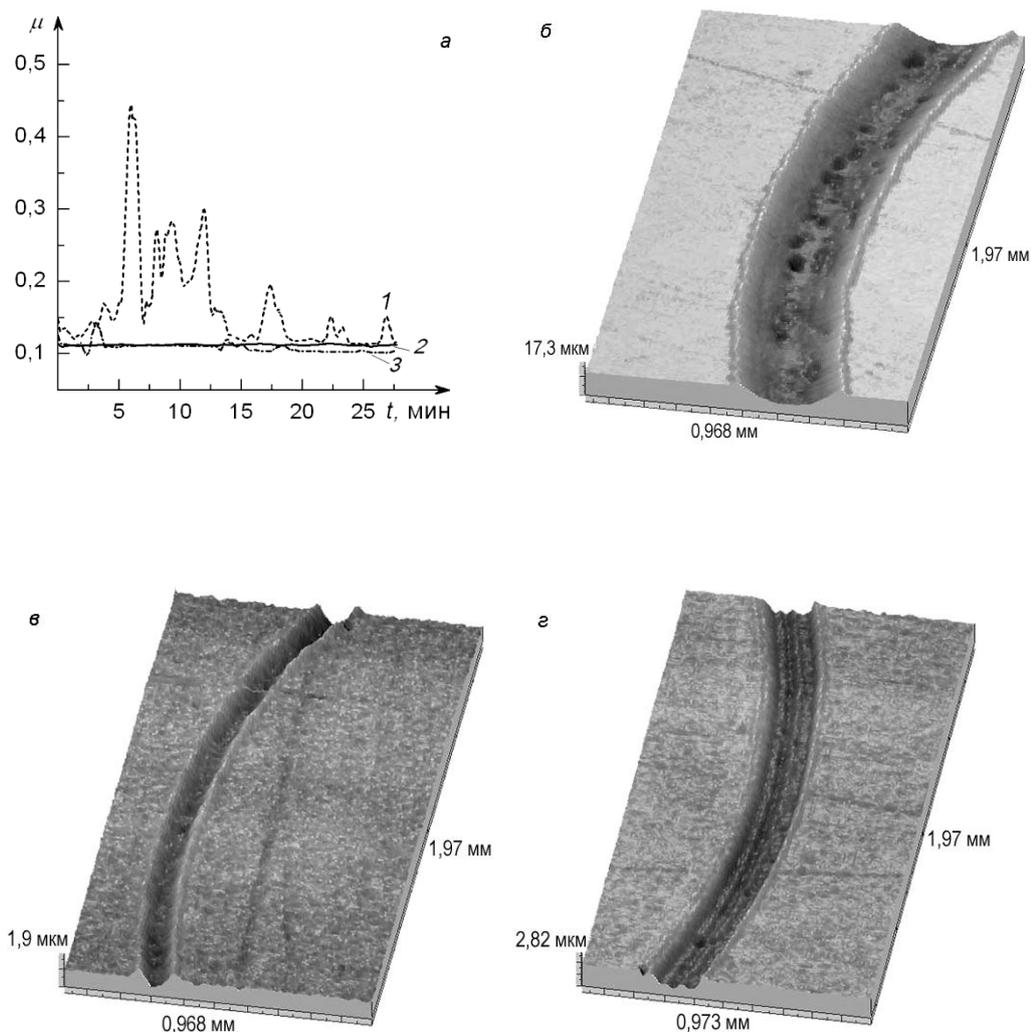


Рисунок 4.12 Изменение коэффициента трения при комнатной температуре (а): 1- литол-24; 2 - литол-24 + 5% WS<sub>2</sub>; 3 - литол-24 + 5% MoS<sub>2</sub>; трехмерные изображения участка трека износа на теле трения после трибологических испытаний: б – литол-24, в – литол-24 + 5% MoS<sub>2</sub>, г – литол-24 + 5% WS<sub>2</sub>.

Кроме трибологических испытаний НСП дисульфидов вольфрама и молибдена как твердых смазок, были проведены трибологические испытания

приготовленных консистентных составов на основе смазки литол-24 с использованием добавок 5% наноструктурных дисульфидов. Далее проводились сравнительные измерения коэффициента трения чистой смазки литол-24 и составов с дисульфидами вольфрама и молибдена, а также определялась величина износа тела трения (диска из стали 45) после испытания. Осциллирующие значения  $\mu$  для чистого литола-24 (рис. 4.12а, кривая 1), вероятно, связаны с высокой вязкостью смазки, в результате чего происходит комкование и вынос смазки из зоны контакта шара-контртела и тела трения за счет центробежной силы. При этом снижается антифрикционный эффект из-за периодического прямого контакта тела трения и контртела. Для составов на основе литола-24 и 5%-ных добавок наноструктурного дисульфида вольфрама (рис. 4.12а, кривая 2) и дисульфида молибдена (рис. 4.12а, кривая 3) коэффициент трения был стабилен в течение эксперимента со средними значениями 0,11-0,12.

После трибологических испытаний с помощью бесконтактного профилометра исследовались треки износа на теле (диске) трения. Наибольший износ (глубина и ширина трека) обнаружен для тела трения при испытании чистой смазки литол-24 (рис. 4.12б) - средняя площадь поперечного сечения трека износа составила 1623 мкм<sup>2</sup>. В сравнении со смазкой литол-24 износ тел трения после испытаний консистентных смазок с добавками дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями незначителен (рис. 4.12в, г). Наименьший износ со средней площадью поперечного сечения 31,5 мкм<sup>2</sup> характерен для состава с 5%-ной добавкой наноструктурного дисульфида молибдена. Таким образом, добавки наноструктурного порошка дисульфида вольфрама и молибдена в консистентные составы на основе литола-25 при сравнимых значениях коэффициента трения  $\mu$  приводят к существенному снижению степени износа (до 98%).

Влияние порошков промышленных и наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена на коэффициент трения консистентной смазки

показано на рисунке 4.13. Консистентная смазка без добавок имеет нестабильный коэффициент трения, значения которого возрастают до 0,48 в течение первых 5 минут, что, вероятно, связано с временным уносом смазки из зоны контакта. После 15 минут теста кривая изменения коэффициента трения имеет зоны с низким значением (0,11), тем не менее, средний коэффициент трения составляет 0,16. Применение 5 мас. % добавки дисульфида вольфрама с наноразмерными слоями в консистентной смазке снижает коэффициент трения ( $\mu_{\text{сред.}} = 0,14$ ) и делает его более стабильным. Схожий средний коэффициент трения показал состав с добавлением промышленного дисульфида молибдена. Наилучшие характеристики показал образец с добавлением порошка  $\text{MoS}_2$  с наноразмерными слоями, для которого наблюдается выраженный период приработки в течение первых 5 минут с последующей стабилизацией коэффициента трения на значении 0,08. Значения коэффициента хорошо коррелируют с результатами бесконтактной профилометрии, представленными на рисунке 4.12 и в таблице 4.8. Добавка дисульфидов вольфрама и молибдена в консистентную смазку снижает износ на порядок благодаря образованию плакирующей пленки дисульфидов, обеспечивающей низкий износ даже при временном уносе консистентной смазки из зоны контакта. По сравнению с промышленным порошком дисульфида молибдена, порошок  $\text{MoS}_2$  с наноразмерными слоями снижает износ на порядок эффективнее ( $4,8 \text{ мкм}^3 \cdot 10^{-5}/\text{ч}$  против  $59,6 \text{ мкм}^3 \cdot 10^{-5}/\text{ч}$ ).

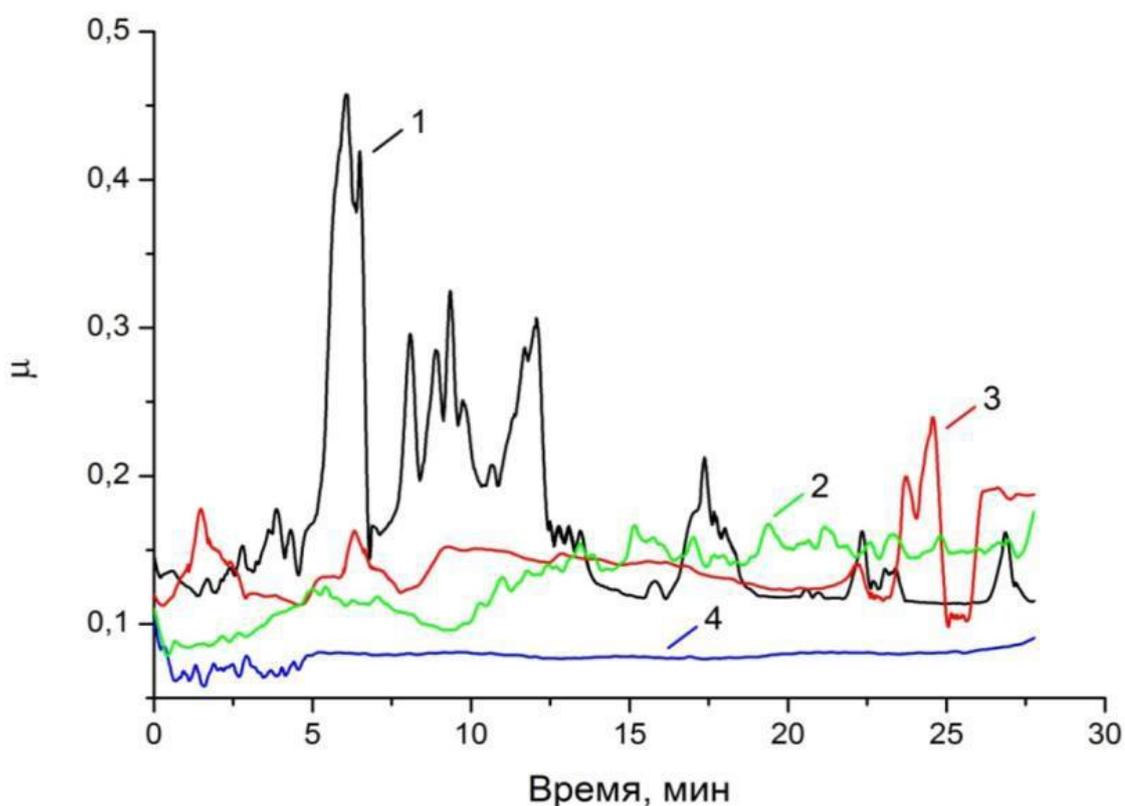


Рисунок 4.13 Влияние дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена на коэффициент трения консистентной смазки: 1 – литол; 2 – литол + 5 мас. % MoS<sub>2</sub> (пром); 3 – литол + 5 мас. % HC-WS<sub>2</sub>; 4 – литол + 5 мас. % HC-MoS<sub>2</sub>

Таблица 4.8 Влияние порошков дисульфидов вольфрама и молибдена на величину износа, глубину и шероховатость дна трека износа консистентной и жидкой смазки

| Образец                                   | Глубина трека, мкм | Величина износа, мкм <sup>3</sup> · 10 <sup>-5</sup> /ч |
|---|--------------------|---|
| Литол                                     | 8,52               | 620,4   |
| Литол + 5 мас. % MoS <sub>2</sub> (пром.) | 2,08               | 59,6  |
| Литол + 5 мас. % HC-WS <sub>2</sub>       | 1,16               | 51,0  |
| Литол + 5 мас. % HC-MoS <sub>2</sub>      | 0,57               | 4,8   |
| Масло                                     | 0,82               | 16,3  |
| Масло + 5 мас. % MoS <sub>2</sub> (пром.) | 0,75               | 10,3  |
| Масло + 5 мас. % HC-WS <sub>2</sub>       | 0,57               | 6,7   |
| Масло + 5 мас. % HC-MoS <sub>2</sub>      | 0,56               | 3,3   |

Применение дисперсных дисульфидов вольфрама и молибдена с наноразмерными слоями в масле оказывает не столь существенное влияние на коэффициент трения (рис.4.14). Для всех трех образцов наблюдаются флуктуации коэффициента трения с изменением времени, средний коэффициент чистого масла и с добавками примерно одинаков и составляет порядка 0,113. Масло с добавкой промышленного дисульфида молибдена продемонстрировало более высокий коэффициент трения, значение которого укладывается в погрешность измерения трибометра. Добавки дисульфида вольфрама и молибдена в масло положительно сказываются на износостойкости тела трения, уменьшают глубину его трека износа. Наименьший износ показал порошок дисульфида молибдена с наноразмерными слоями.

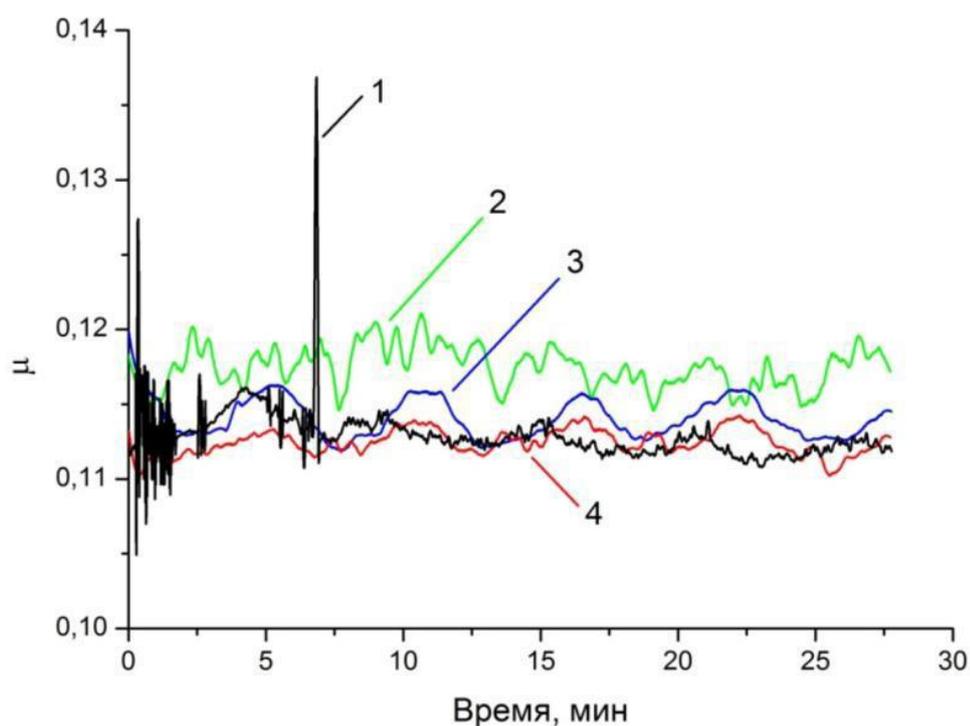


Рисунок 4.14 Влияние порошков дисульфида вольфрама и молибдена на коэффициент трения масла: 1 – масло; 2 – масло + 5 мас. % MoS<sub>2</sub> (пром); 3 – масло + 5 мас. % HC-MoS<sub>2</sub>; 4 – масло + 5 мас. % HC-WS<sub>2</sub>

Полученные результаты хорошо соответствуют сложившейся в настоящее время трибологической теории с использованием слоистых материалов. Если рассматривать образующуюся трибопленку сульфида металла в качестве трибологического покрытия, то можно выделить следующие моменты. За счет гексагональной структуры в кристаллической решетке  $\text{MoS}_2$  межатомные плоскости достаточно просто смещаются друг относительно друга, при этом имеется сильная ковалентная связь между атомами в одной плоскости. Хотя идет речь о сдвиге друг относительно друга базальных атомных плоскостей, необязательно, что покрытие должно обладать структурой с преобладающей ориентацией зерен в плоскости (002), то есть когда базальные плоскости параллельны поверхности. В современной периодической литературе можно найти достаточное количество публикаций о том, что в зоне трибологического контакта с контртелом может происходить переориентация зерен [122]. Например, для кристаллических покрытий дисульфида молибдена, полученных по вакуумной технологии, характерна низкая плотность и столбчатые зерна (толщина 50-500 нм, длиной сопоставима с толщиной пленки).

На основании результатов трибологических испытаний можно сделать вывод, что синтезированные наноструктурные дисульфиды вольфрама и молибдена по коэффициенту трения, времени приработки и износу тел трения превосходят промышленный дисульфид молибдена и согласно литературным данным не уступают микронным порошкам дисульфидов в стабильности при нагревании на воздухе. Сочетание таких свойств обусловлено слоистой структурой агрегатов дисульфидов  $\text{WS}_2$  и  $\text{MoS}_2$  с наноразмерными слоями, которые, с одной стороны, на воздухе окисляются не так интенсивно, так как представляют собой агрегаты субмикронных размеров, а с другой – в зоне контакта трущихся поверхностей имеют тенденцию к расслаиванию на слои размером в несколько десятков нанометров, которые обеспечивают низкое трение и износ.

#### 4.4. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 4

1. Наноструктурный дисульфид молибдена при комнатной температуре показывает более устойчивый во времени и наименьший коэффициент трения ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,028$ ) в сравнении с промышленным дисульфидом молибдена ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,064$ ) и наноструктурным дисульфидом вольфрама ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,051$ ), для которого характерны неустойчивые осциллирующие значения коэффициента трения, что связано с более сильными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между слоями серы и вольфрама в сравнении с наноструктурным дисульфидом молибдена.
2. Повышение температуры до  $400^{\circ}\text{C}$  приводит к увеличению коэффициента трения как для дисульфида молибдена ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,274$ ), так и для дисульфида вольфрама ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,068$ ), однако при повышенных температурах более устойчивый во времени и меньший по величине коэффициент трения наблюдается для дисульфида вольфрама. Наноструктурный дисульфид молибдена при нагревании выше  $400^{\circ}\text{C}$  проявляет меньшую устойчивость и разлагается на металл и серу интенсивнее, чем дисульфид вольфрама, что приводит к существенному увеличению коэффициента трения смазки, вызванного увеличением ее твердости.
3. Седиментационная устойчивость определяется как размером частиц твердой фазы, так и количеством используемой твердой антифрикционной добавки. Оптимальная концентрация добавки дисульфидов вольфрама или молибдена с наноразмерными частицами в диапазоне 10-50 нм в смазочном материале составляет 5 мас.%. Дополнительная импульсная электроразрядная обработка допированных наноструктурными дисульфидами вольфрама и молибдена супензиальных масел приводит к увеличению до 24 % кинематической вязкости при пониженных температурах и повышению седиментационной устойчивости системы вне зависимости от вида дисульфида –  $\text{MoS}_2$  или  $\text{WS}_2$ .

4. Наноструктурные дисульфиды вольфрама и молибдена в составе консистентных смазок по коэффициенту трения, времени приработки и износу тел трения превосходят промышленный дисульфид молибдена и благодаря агрегативному строению не уступают микронным порошкам дисульфидов в стабильности при нагревании на воздухе. Применение 5 мас. % добавки дисульфида молибдена с наноразмерными слоями в консистентной смазке снижает коэффициент трения до  $\mu_{\text{сред.}} = 0,08$ , а дисульфида вольфрама до  $\mu_{\text{сред.}} = 0,11$ , по сравнению с промышленным порошком дисульфида молибдена ( $\mu_{\text{сред.}} = 0,14$ ) и консистентной смазкой без добавок ( $\mu_{\text{сред.}} = 0,16$ ). По сравнению с промышленным порошком дисульфида молибдена, порошок  $\text{MoS}_2$  с наноразмерными слоями снижает износ на порядок эффективнее ( $4,8 \text{ мкм}^3 \cdot 10^{-5}/\text{ч}$  против  $59,6 \text{ мкм}^3 \cdot 10^{-5}/\text{ч}$ ).

## ГЛАВА 5. Композиционные триботехнические материалы на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена, допированных наночастицами металлов и оксидов металлов

В последние годы активно ведутся научно-исследовательские работы по допированию дихалькогенидов переходных металлов (в том числе дисульфидов молибдена и вольфрама) добавками различных металлов и оксидов металлов. В целом, выбор такого подхода связан с необходимостью улучшения химической устойчивости дисульфидов при хранении и эксплуатации в средах, способных вызывать их частичное химическое разложение и, таким образом, ухудшение эксплуатационных свойств. Кроме того, при использовании допирования дисульфидов металлическими наночастицами, например меди, можно рассчитывать на дополнительный эффект так называемого металлоплакирования. Это – явление залечивания различных дефектов (трещин, каверн и царапин) в результате фрикционно-химического взаимодействия трущихся поверхностей с частицами антифрикционной добавки.

Ковкость и адгезионные свойства нанодисперсной меди позволяют говорить о ее высокой способности к металлоплакированию. Это и дает эффект быстрого образования устойчивой и относительно прочной медной трибопленки на трущихся поверхностях. Формирование подобной трибопленки характеризуется во время трибологических экспериментов выходом кривых изменения коэффициента трения на устойчивый режим и относительно коротким периодом приработки.

### 5.1. Исследования трибологических свойств дисульфидов молибдена и вольфрама, допированных наночастицами металлов

При комнатных условиях дисульфид молибдена и дисульфид вольфрама имеют сравнимые значения коэффициента трения, близкие к 0,03. Однако,

при увеличении или уменьшении температуры окружающей среды для них характерно различное трибологическое поведение. При комнатной температуре  $\text{MoS}_2$  показывает чуть более короткие времена приработки и более устойчивый во времени коэффициент трения. Однако, при повышении температуры до  $400^\circ\text{C}$  и более, дисульфид молибдена начинает постепенно терять химическую устойчивость и показывает менее стабильный коэффициент трения, в отличие от дисульфида вольфрама, который остается устойчивым до  $500^\circ\text{C}$ .

Информация о результатах по получению дисульфида молибдена методом СВС в публикациях ограничена. Например, в [123] сообщалось о подобном методе синтеза для получения сульфида хрома для последующего применения в триботехнических материалах.

Наноструктурный дисульфид молибдена в настоящей работе получали методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС). Синтез наноструктурного  $\text{MoS}_2$  осуществлялся путем прямой реакции наноразмерного порошка молибдена и чистой элементарной серы (качества ЧДА). Используемый для СВС наноразмерный порошок молибдена получали с помощью электрического взрыва молибденовых проволок (ЭВП) в атмосфере аргона. ЭВП связан с высокой плотностью тока ( $j > 10^{10} \text{ А/м}^2$ ) [62] и высокой скоростью разогрева металла ( $\sim 10^{10} \text{ К/с}$ ), которые характерны для процесса вплоть до высоких температур ( $T > 10^4 \text{ К}$ ) [63]. Эффективный метод ЭВП обеспечивает возможность получать широкую гамму порошков металлов и их соединений, включая наночастицы меди, использованные в данном исследовании.

Нанодисперсные порошки меди получали электрическим взрывом медных проволок диаметром  $d=0,28 \text{ мм}$ . Электрический взрыв осуществлялся в атмосфере аргона при следующих параметрах: давление –  $0,25 \text{ МПа}$ , рабочее напряжение  $U=24 \text{ кВ}$ , емкость  $C=3,48 \text{ мкФ}$  и индуктивность  $L=0,75 \text{ мкГн}$ . Согласно результатам анализа электровзрывного нанодисперсного порошка меди, полученного с использованием метода Брунауэра-Эммета-

Теллера (БЭТ), площадь его удельной поверхности составила в среднем  $\rho_{\text{ср.}} = 6,9 \text{ м}^2/\text{г}$ .

Для проведения экзотермической реакции синтеза нанослоистого дисульфида молибдена приготавливалась стехиометрическая смесь взрывного нанодисперсного порошка молибдена и чистой элементарной серы, которая затем компактировалась в таблетки диаметром 32 мм. Процесс самораспространяющегося высокотемпературного синтеза нанослоистого дисульфида молибдена осуществлялся в экспериментальной установке, представленной в главе 2 (рис. 2.5). Продукты синтеза представляли собой легкоразрушаемые спеки (агломераты) серебристо-черного цвета с характерной слоистой структурой. Далее спеки подвергались сухому механическому измельчению и отмывались от следов серы путем ультразвуковой обработки в гексане. После ультразвуковой обработки образцы подвергались сушке в естественных (комнатных) условиях. По завершению процесса сушки полученные порошки анализировались с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 ( $\text{CuK}_\alpha$  излучение), сканирующего электронного микроскопа (JSM-7500FA, JEOL, Япония) и просвечивающего электронного микроскопа (JEM-2100F, JEOL, Япония).

#### *Подготовка образцов для трибологических тестов*

Основной задачей трибологических тестов являлось выявление связи между размерностью слоев (нанослоистостью) в сэндвичевых структурах дисульфидов вольфрама и молибдена, приготовленных методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, и коэффициентом трения. Исследования коэффициента трения недопированных и допированных нанослоистого и промышленного дисульфидов молибдена проводились методом “шар на диске” с использованием высокотемпературного трибометра PC-Operated High Temperature Tribometer

(THT-S-AX0000, CSEM). Треки износа исследовались на неконтактном профилометре (Micro Measure 3D Station, STIL, Франция). Диски из среднеуглеродистой стали диаметром 30 мм, высотой 4 мм, шероховатостью поверхности  $R_a = 60$  нм использовались в качестве тел трения, а твердосплавный шар диаметров 3 мм был использован в качестве контртела. Нормальная нагрузка составляла 5 Н и 10 Н, длительность одного теста 30 мин, линейная скорость - 5 см/с, радиус трека износа 3 мм. Все тесты были проведены в лабораторных условиях.

После трибологических экспериментов, использованный диск очищался с использованием органического растворителя (ацетона) и исследовался с помощью оптического микроскопа. Зона трека износа, равная 2 мм x 1 мм, сканировалась, а объем износа вычислялся по шести точкам с использованием программного обеспечения профилометра. После обработки полученных изображений трека, определялись зоны поверхности выше и ниже базовой линии. Затем вычислялся объем износа с использованием следующей формулы ( $\text{мкм}^3$ ):

$$V = (S_- - S_+) \cdot \pi D_m, \quad (5.1)$$

где  $S_+$  - сумма поверхности над базовой линией,  $\text{мкм}^2$ ;  $S_-$  - поверхность под базовой линией,  $\text{мкм}^2$ ;  $D_m$  - диаметр трека износа,  $\text{мкм}$ .

Также определялась шероховатость трека.

*Исследование физико-химических и трибологических свойств.*

Результаты рентгенофазового анализа показали, что основной фазой в конечных продуктах является гексагональный дисульфид молибдена  $2\text{H-MoS}_2$  (рисунок 5.1). Рентгенографическое исследование также показало, что полученные кристаллиты дисульфида молибдена имеют сильную преимущественную ориентацию в базовой плоскости (002). Высокая интенсивность рентгеновских рефлексов (002) свидетельствует об

удлиненной форме кристаллитов полученного сульфида. Параметры кристаллической решетки  $\text{MoS}_2$  составляют  $a = 3.161 \text{ \AA}$ ,  $c = 12.27 \text{ \AA}$ . Размер областей когерентного рассеяния, определенный по формуле Шеррера, лежит в диапазоне 50-60 нм. Эти данные хорошо коррелируют с данными сканирующей электронной микроскопии. Такая структура дисульфида молибдена с наноразмерными слоями позволяет предполагать образование устойчивой нанослоистой трибопленки во время трения.

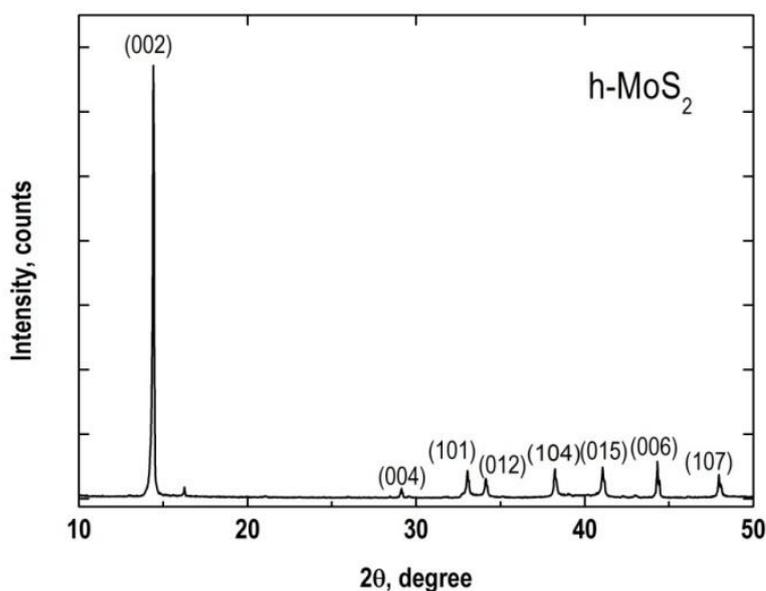
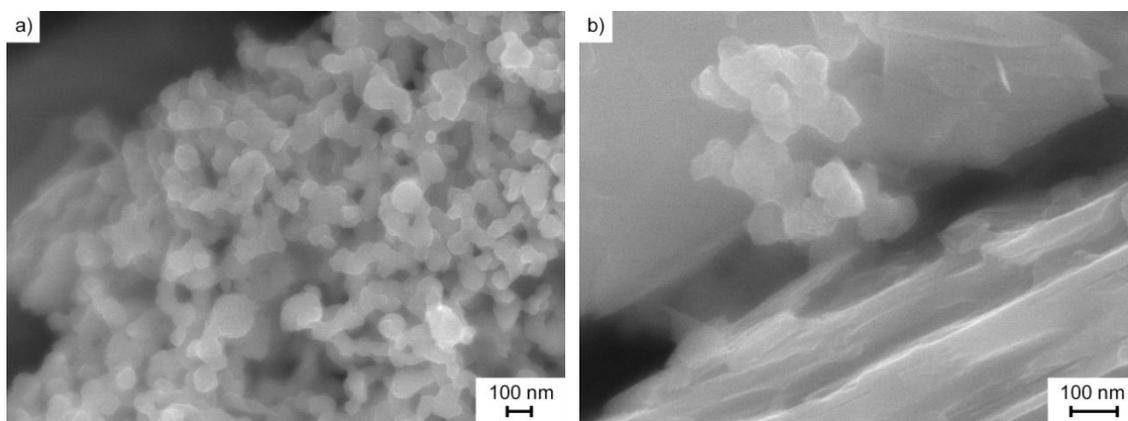


Рисунок 5.1 Рентгенограмма наноструктурного  $\text{MoS}_2$ .

Нанослоистый или промышленный дисульфиды молибдена механически смешивали в ступке с 7 мас.% наночастиц меди, полученных электрическим взрывом проволок, а затем обрабатывали в гексановой суспензии в ультразвуковой ванне с последующей естественной сушкой. Нанодисперсный порошок меди представляет собой частицы с размером 50-80 нм со сферической слабо ограненной формой (рис. 5.2а). Такая форма частиц достаточно часто характерна для наноразмерных порошков меди, полученных электрическим взрывом проводников. Ограненная форма частиц электровзрывных нанодисперсных порошков меди связана с процессом их пассивации очень тонкой пленкой оксида меди после электрического взрыва

проводников. Процесс пассивации относится к стандартным процедурам для нанодисперсных порошков металлов, полученных методом электрического взрыва проводников, и направлен на то, чтобы за счет тонкой пленки оксида защитить металлическое ядро от дальнейшего более глубокого окисления и для того, чтобы уменьшить пирофорность порошка. При увеличении энергии, введенной в проводник и уменьшении среднего размера частиц, малые частицы образуют цепочечные структуры вокруг больших. Значительная часть таких частиц спечена между собой (образование шеек), в то время как частицы начинают приобретать ограниченную форму. Такие цепочечные структуры группируют малые частицы вокруг больших. Неправильная форма может быть также характерна для наночастиц меди, полученных как физическими, так и химическими методами. В основном, это связано с защитной оксидной оболочкой. Предполагается, что добавки пассивированных частиц нанодисперсного порошка меди будут обеспечивать химическую устойчивость их композитов с нанослоистым дисульфидом молибдена. Несмотря на высокую стоимость, электровзрывной нанодисперсный порошок меди проявляет прекрасные металлоплакирующие свойства согласно некоторым источникам [124]. Схожее поведение можно предполагать для промышленного  $\text{MoS}_2$ , допированного наночастицами меди, как показано на рис. 5.3b.



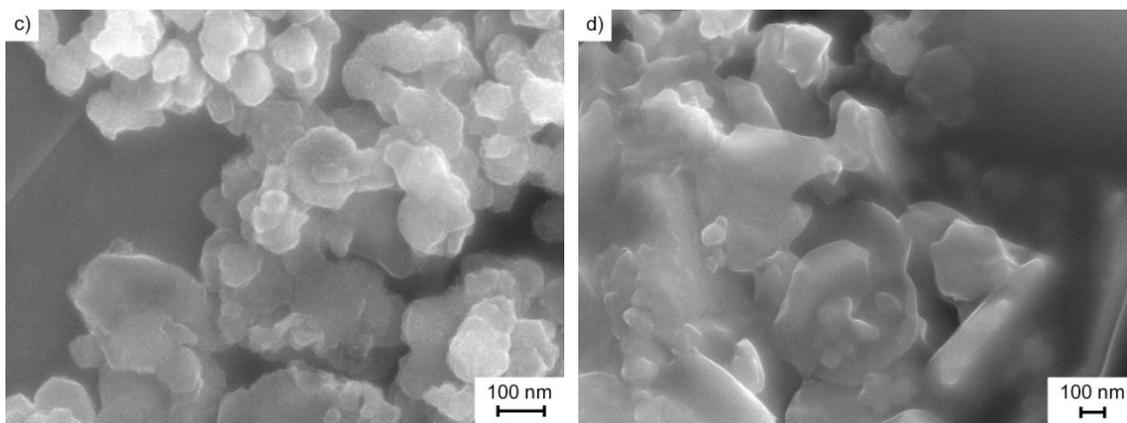


Рисунок 5.2 СЭМ-изображения наночастиц меди (а), промышленного дисульфида молибдена, допированного наночастицами меди (b), нанослоистого дисульфида молибдена, допированного наночастицами Cu до (с) и после трибологического теста (d).

На рисунках 5.3 и 5.4 показаны профили изменения коэффициента трения и трехмерные изображения треков износа, полученных для промышленного и нанослоистого  $\text{MoS}_2$  при нагрузке трения 5 Н, недопированных и допированных наночастицами меди, соответственно. Изменение коэффициента трения во времени более стабильно для недопированного нанослоистого дисульфида молибдена: среднее значение  $\mu$  составляет приблизительно 0,01 (рис.5.3, кривая 3). Более низкие значения  $\mu$ , по сравнению с приведенными в разделе 4.1, можно объяснить тем, что трибологические исследования были выполнены в условиях низкой влажности. Коэффициент трения для нанослоистого дисульфида молибдена, допированного наночастицами меди, изменяется менее устойчиво (рис.5.3, кривая 4) и характеризуется более высокими значениями  $\mu$ . Допирующие добавки наночастиц меди могут временно агломерироваться во время трения и, таким образом, вызвать нестабильность коэффициента трения. Тем не менее, образование наноразмерной трибопленки меди может приводить к стабильности коэффициента трения во времени.

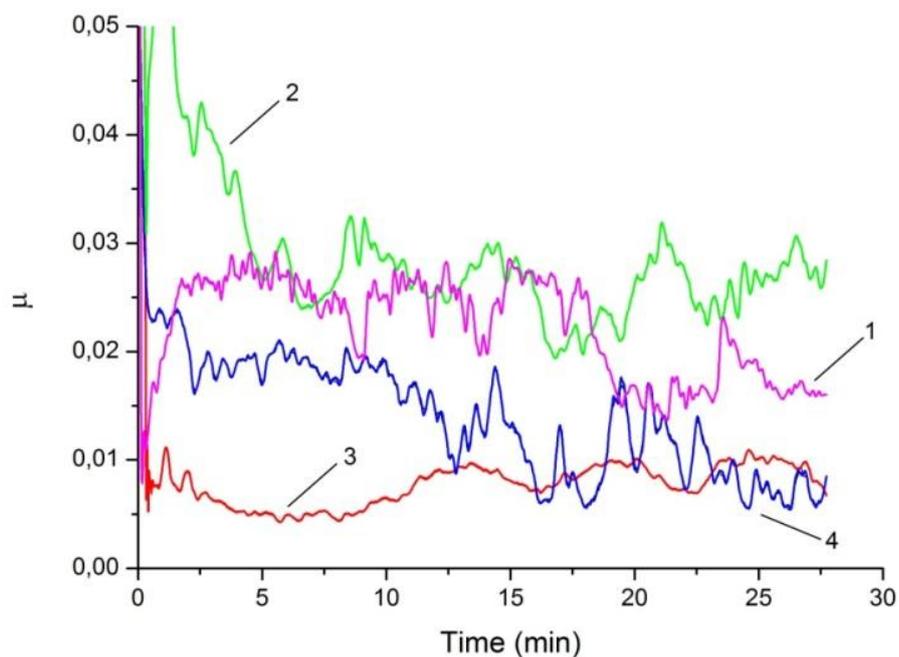


Рисунок 5.3 Коэффициент трения для промышленного порошка  $\text{MoS}_2$  без (1) и с добавками (2) наночастиц меди и для нанослоистого  $\text{MoS}_2$  без (3) и с добавками (4) наночастиц меди при нагрузке трения 5 Н.

На рисунках 5.2с и 5.2d видно, что больше наночастиц меди налипают на нанослоистые частицы  $\text{MoS}_2$  после триботеста. Трехмерные изображения (рис. 5.4) иллюстрируют, что треки износа для недопированного промышленного и нанослоистого  $\text{MoS}_2$  глубже, чем таковые для допированных медью порошков. Это визуальное свидетельство так называемого эффекта металлоплакирования при трении с участием наночастиц меди.

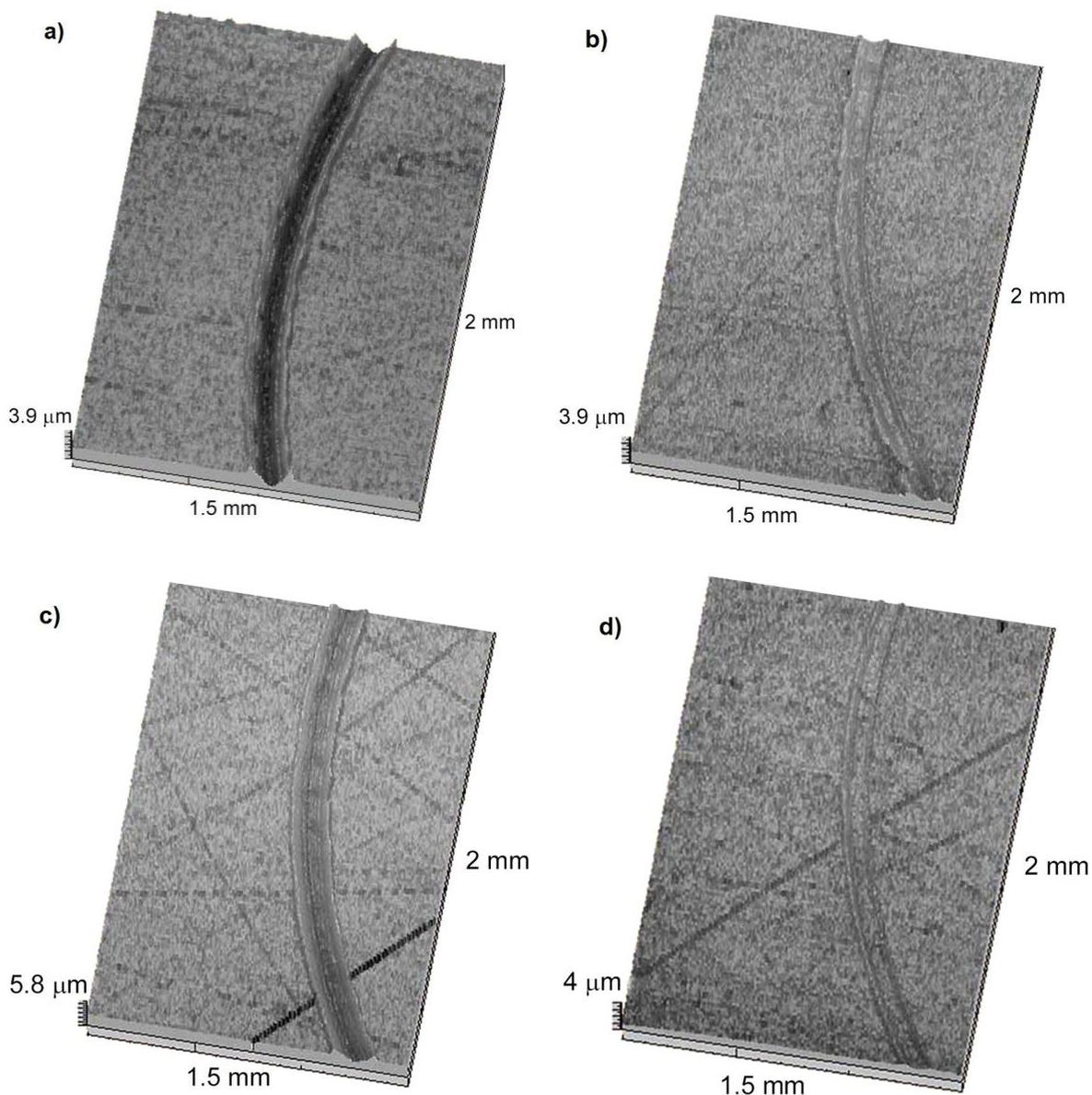


Рисунок 5.4 Трехмерные изображения треков износа образцов, смазываемых недопированным (а) и допированным (б) нанослоистым  $\text{MoS}_2$ , недопированным (с) и допированным (д) промышленным  $\text{MoS}_2$ .

При увеличении нагрузки до 10 Н, нанослоистый дисульфид молибдена проявляет относительно высокий коэффициент трения. Это может быть связано с тем фактом, что нанослоистый  $\text{MoS}_2$ , который лучше поглощает водяные пары из атмосферы, может разлагаться при более высокой нагрузке при трении быстрее, чем другие образцы (рис.5.5). Недопированный

промышленный MoS<sub>2</sub> показал коэффициент трения меньший, чем таковой для нанослоистого сульфида, но больше, чем у допированных образцов. Допированный нанослоистый дисульфид молибдена показал самый низкий коэффициент трения при предельных значениях  $\mu$  около 0,02.

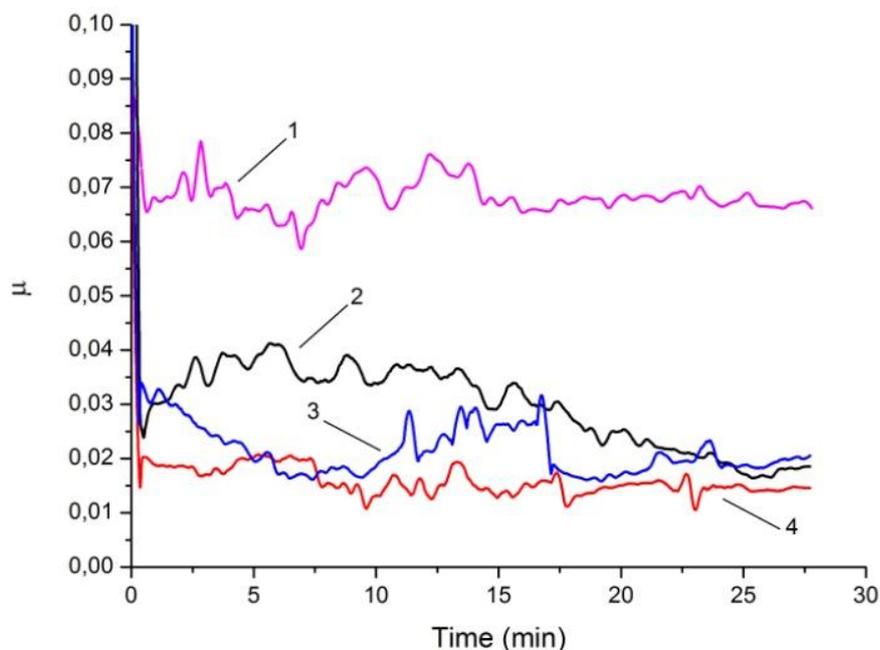


Рисунок 5.5 Коэффициент трения для недопированного нанослоистого MoS<sub>2</sub> (1), промышленного недопированного MoS<sub>2</sub> (2) и допированного наночастицами меди (3), нанослоистого MoS<sub>2</sub>, допированного наночастицами меди (4) при нагрузке трения 10 Н.

Таблица 5.1 объединяет данные профилометрии по степени износа (в соответствии с формулой 5.1) дисков, смазываемых составами с различным содержанием MoS<sub>2</sub>. Как и ожидалось, наибольший износ характерен для недопированного промышленного MoS<sub>2</sub> при обоих значениях нагрузки при трении. Для нагрузки 10 Н объем износа для промышленного порошка, допированного наночастицами меди, в 1,5 раза ниже, чем у недопированного промышленного MoS<sub>2</sub>. Для нагрузки 5 Н, как для промышленного, так и для нанослоистого дисульфида молибдена получены отрицательные значения степени износа. Вероятно, это может быть объяснено тем, что трек износа

“избыточно плакируется” наночастицами меди при более низкой нагрузке при трении. При нагрузке 10 Н такой эффект не наблюдается.

Таблица 5.1. Результаты профилометрии трека износа

| Образец                               | Глубина трека износа (мкм) | Объем износа, (мкм <sup>3</sup> ·10 <sup>-3</sup> ) |
|---------------------------------------|----------------------------|---|
| MoS <sub>2</sub> -нс* (5 Н)           | 0,42                       | 2,0   |
| MoS <sub>2</sub> -пр** (5 Н)          | 0,57                       | 3,5   |
| MoS <sub>2</sub> -нс + Cu нано (5 Н)  | 0,11                       | отрицательное значение                              |
| MoS <sub>2</sub> -пр + Cu нано (5 Н)  | 0,18                       | отрицательное значение                              |
| MoS <sub>2</sub> -пр (10 Н)           | 1,22                       | 624,6   |
| MoS <sub>2</sub> -нс + Cu нано (10 Н) | 0,82                       | 320,3   |
| MoS <sub>2</sub> -пр + Cu нано (10 Н) | 1,12                       | 421,11  |

\* MoS<sub>2</sub>-нс – нанослоистый дисульфид молибдена

\*\* MoS<sub>2</sub>-пр – промышленный дисульфид молибдена

*Возможный механизм действия наночастиц меди на трибологические свойства наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена*

Установлено, что наночастицы меди, полученные с помощью электрического взрыва медных проводников, при их использовании в качестве добавок к смазочным материалам могут вызывать эффект металлоплакирования трущихся поверхностей. В то же самое время, исходя из известной химической активности данных материалов, мы можем

предполагать, что возможен процесс адгезии этих наночастиц меди на поверхности нанослоистого дисульфида молибдена. Нанодисперсная медь может проявлять очень хорошую способность к адгезии к поверхности стального диска трения. На рисунке 5.6 схематически проиллюстрирован вероятный механизм трибологического действия нанослоистого дисульфида молибдена, допированного электровзрывными наночастицами меди. Наночастицы меди способны проникать в зону трения (трек износа) как в автономном режиме, так и вследствие временного прилипания к нанослоистым частицам дисульфида молибдена (рис. 5.6a). Однако, сила адгезии к поверхности стального диска значительно больше, чем силы вандер-ваальсовых взаимодействий между поверхностями частиц  $\text{MoS}_2$  и  $\text{Cu}$  частиц. Таким образом, наночастицы меди интенсивно адгезируют к поверхности трека износа. Происходит эффект плакирования трека износа наночастицами меди (рис. 5.6b). Медная трибопленка образуется при взаимодействии наночастиц меди с поверхностью трека. Постоянное проникновение частиц нанослоистого  $\text{MoS}_2$  в зону трения обуславливает мягкие условия трения наночастиц меди. Такой режим обеспечивает образование многослойной плакирующей медной трибопленки.

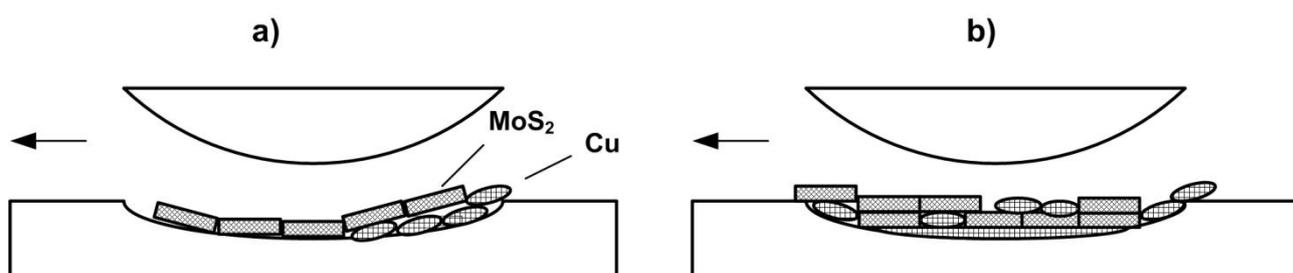


Рисунок 5.6 Схематичная диаграмма, описывающая возможный механизм трибологического действия нанослоистого дисульфида, допированного наночастицами меди.

Таким образом, можно наблюдать синергетический эффект комбинированного действия нанослоистого дисульфида молибдена и наночастиц меди на зону трения. Значительно более слабый эффект характерен для промышленного дисульфида молибдена, допированного наночастицами меди. Необходимо принять во внимание возможную агломерацию используемых наночастиц, что может приводить к неравномерному диспергированию. Эта проблема может быть решена путем использования этих наночастиц в смазочных материалах на основе базовых масел со специальными растворителями, в которых они могут образовывать устойчивые суспензии.

Можно констатировать, что в результате сравнительного исследования трибологических свойств при комнатной температуре промышленного и нанослоистого  $\text{MoS}_2$ , допированного наночастицами меди, полученными электрическим взрывом проводников, было обнаружено, что при нагрузке 5 Н коэффициент трения нанослоистого  $\text{MoS}_2$ , допированного наночастицами меди, ниже, чем для допированного промышленного порошка  $\text{MoS}_2$ . При увеличении нагрузки до 10 Н, допированный и недопированный нанослоистый дисульфид молибдена показал более низкий коэффициент трения в сравнении с таковым у промышленного порошка. Также было обнаружено, что введение добавок нанопорошка меди существенно уменьшает износ поверхности тела трения. Весьма вероятно, что это связано с эффектом металлоплакирования трека износа трибопленкой, образованной наночастицами меди. В трибологии есть понятие *сервовитной* пленки. Образование сервовитной пленки в процессе трения обусловлено его созидательным характером, определяемым интенсивностью обмена узла трения с внешней средой энергией и веществом, а также коллективным поведением ионов металла (порошка металла или его оксида), из которых формируется сервовитная пленка, защищающая поверхности трения от изнашивания. Как показали исследования с помощью атомно-силовой микроскопии, металлическая сервовитная пленка (в данном случае пленка

меди), образующаяся в процессе трения, имеет рыхлую структуру, пориста, в ней почти отсутствуют дислокации, и имеется большое количество вакансий.

## 5.2. Трибологические свойства консистентных смазок на основе наноструктурного дисульфида молибдена, допированного наночастицами меди и серебра

Дисульфиды молибдена и вольфрама вследствие их анизотропной слоистой кристаллической структуры обладают уникальными свойствами. Данные материалы являются хорошими твердыми смазочными материалами и добавками в масла и консистентные смазки [125]. Ранее нами в работе установлено, что при применении дисульфидов молибдена и вольфрама в качестве смазочных материалов метод синтеза и соответствующее состояние дисперсных материалов или пленок играет важнейшую роль. Для улучшения трибологических свойств  $\text{MoS}_2$  используются следующие методы: уменьшение размера частиц [126], создание адаптивных смазочных материалов [127], композиционные смеси с другими смазочными материалами и т.д. Что касается композиционных смазочных материалов, то композиции  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-MoS}_2$  [128],  $\text{Ag-MoS}_2$  [129],  $\text{Ti-MoS}_2$  [130,131],  $\text{Ni-WS}_2$  [132] показали положительное влияние на трибологические свойства в сравнении с чистыми соединениями. Медь и медные сплавы хорошо известны в качестве смазочных материалов вследствие эффекта безизносного трения, открытого в 1956 году [133] и широко используются в композиционных смазочных материалах с дисульфидом молибдена, особенно при использовании в вакуумной технике [134-136]. Однако, синергетический эффект прекрасных противоизносных свойств наночастиц меди и антифрикционного поведения  $\text{MoS}_2$  наблюдается и в воздушной атмосфере при комнатной температуре [125]. Данный раздел посвящен

исследованию трибологических свойств консистентных смазок, допированных нанокompозитами Cu-MoS<sub>2</sub> и Ag-MoS<sub>2</sub>.

Для получения композиционных смазок были использованы наноструктурные частицы MoS<sub>2</sub> (н-MoS<sub>2</sub>), полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС), а также наночастицы меди (н-Cu) и серебра (н-Ag), полученные электрическим взрывом проводников (ЭВП) и электроискровой эрозии, соответственно. Самораспространяющийся синтез сульфидов металлов из металлических нанопорошков рассматривался ранее [102]. Условия и параметры электрического взрыва медных проводников представлены в разделе 4.1. Исходные порошки анализировались с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD-7000 (CuK<sub>α</sub>-излучение) и сканирующего электронного микроскопа JSM-7500FA (JEOL, Япония). Для трибологических испытаний нанослоистые частицы дисульфида вольфрама и нанопорошок меди смешивались механическим способом в течение 30 минут. Содержание меди в композиционной добавке составляло 2, 7, 25 и 50 мас. %, соответственно. Консистентные смазки на базе комплексных мыл (ЛИТОЛ-24 и ВНИИНП) с добавками Cu-MoS<sub>2</sub> были получены диспергированием в ультразвуковой ванне. До процедуры диспергирования, вязкость консистентных смазок уменьшалась путем добавления гексана. После диспергирования композиционные консистентные смазки высушивались при комнатной температуре в течение 24 часов. Трибологические исследования чистого нанослоистого MoS<sub>2</sub>, композиционных смазочных материалов на основе Cu-MoS<sub>2</sub> были исследованы методом «шар на диске» с использованием трибометра PC-Operated High Temperature Tribometer TXT-S-AH0000, CSEM. Треки износа исследовались на бесконтактном профилометре Micro Measure 3D Station, STIL. Все трибологические испытания были проведены с использованием диска из среднеуглеродистой стали диаметром 30 миллиметров в качестве тела трения, а также ванадий-кобальтового шара диаметром 3 мм в качестве

противотела. Испытания проводились с приложением нагрузки 5 Н и скоростью скольжения 5 см/с, при диаметре трека 3 мм, продолжительность испытания 30 мин. После испытаний на трение поверхность треков износа анализировались с помощью атомного силового микроскопа Ntegra Aura компании NT-MD (Россия).

Наноструктурный дисульфид молибдена  $\text{MoS}_2$  (н- $\text{MoS}_2$ ) был получен методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) из смеси электровзрывного нанопорошка молибдена и чистой элементарной серы, описанном в главе II. Для частиц характерна слоистая гексагональная форма. Согласно данным рентгенофазового анализа, основной фазой в конечных продуктах СВС-синтеза является 2Н- $\text{MoS}_2$ . Полученные нанослоистые частицы  $\text{MoS}_2$ , смешанные с наночастицами Cu и Ag в различных соотношениях, добавлялись к смазкам Литол-24 и ВНИИНП. Все образцы прошли трибологические испытания.

На рисунке 5.7 показано изменение коэффициента трения во времени для промышленной смазки ВНИИНП, недопированной и допированной композиционными смесями нанослоистого  $\text{MoS}_2$  и наночастиц меди (5%  $\text{MoS}_2$ (7%Cu)). Допированная консистентная смазка проявляет более низкий средний коэффициент трения ( $\mu_{\text{ср.}}=0,09$ ), чем недопированная смазка ( $\mu_{\text{ср.}}=0,11$ ). В то же время, допирование смазки композицией из нанослоистого  $\text{MoS}_2$  и наночастиц Cu приводит к более стабильному во времени коэффициенту трения. По-видимому, этот факт связан с эффектом металлоплакирования, вызванным присутствием наночастиц меди.

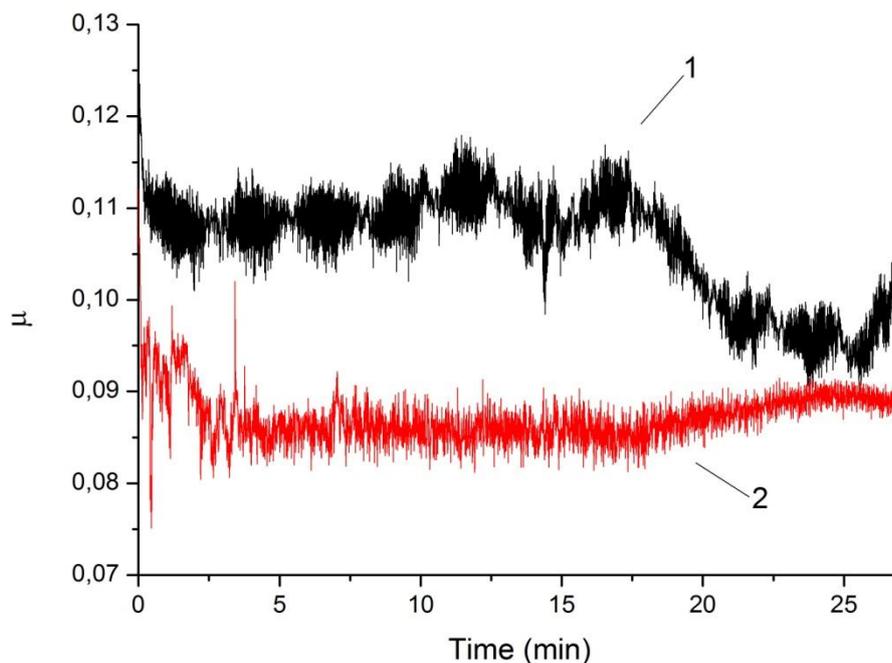


Рисунок 5.7 Коэффициент трения для: 1 – смазка ВНИИНП, 2 – смазка ВНИИНП + 5% MoS<sub>2</sub>(7%Cu)

На рисунке 5.8 представлено изменение коэффициента трения во времени для порошка n-MoS<sub>2</sub>, допированного наночастицами Cu в различных соотношениях: 2, 7, 25, и 50 мас. % n-Cu. Самый низкий средний коэффициент трения  $\mu_{\text{ср.}} < 0,025$  обнаружен для нанослоистого MoS<sub>2</sub>, допированного 7 мас. % наночастиц меди. Это величина меньше, чем для нанослоистого MoS<sub>2</sub>, допированного 2 мас. % наночастиц меди ( $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,027$ ). Необходимо опять отметить, что наночастицы меди положительно влияют на стабильность коэффициента трения во времени в сравнении с недопированным нанослоистым MoS<sub>2</sub>. Наночастицы меди плакируют трещины на поверхности, вызванные износом, что приводит к образованию мягкой трибопленки, которая позволяет наночастицам MoS<sub>2</sub> скользить по медной трибопленке легче, чем по поверхности стального диска. Образование трибопленки подтверждается исследованиями с помощью атомно-силовой микроскопии.

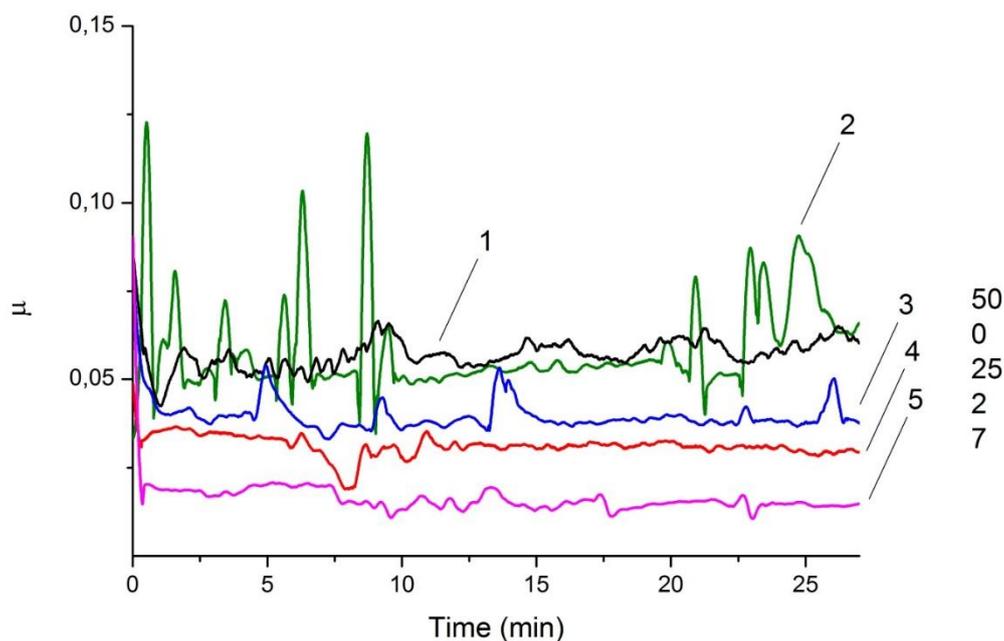


Рисунок 5.8 Коэффициент трения порошков: 1 – н-MoS<sub>2</sub>+50% н-Cu, 2 – н-MoS<sub>2</sub>, 3 – н-MoS<sub>2</sub> + 25% н-Cu, 4 – н-MoS<sub>2</sub>+2% н-Cu, 5 – н-MoS<sub>2</sub>+7% н-Cu

Допированная смазка Литол-24 показала очень хорошие результаты трибологических испытаний (рис. 5.9). Самый низкий коэффициент трения ( $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,09$ ) был установлен для смазки Литол-24, допированной 5% добавки (н-MoS<sub>2</sub>+7% н-Cu). Это значение ниже в сравнении с недопированной смазкой Литол-24 или допированной 5% н-MoS<sub>2</sub>.

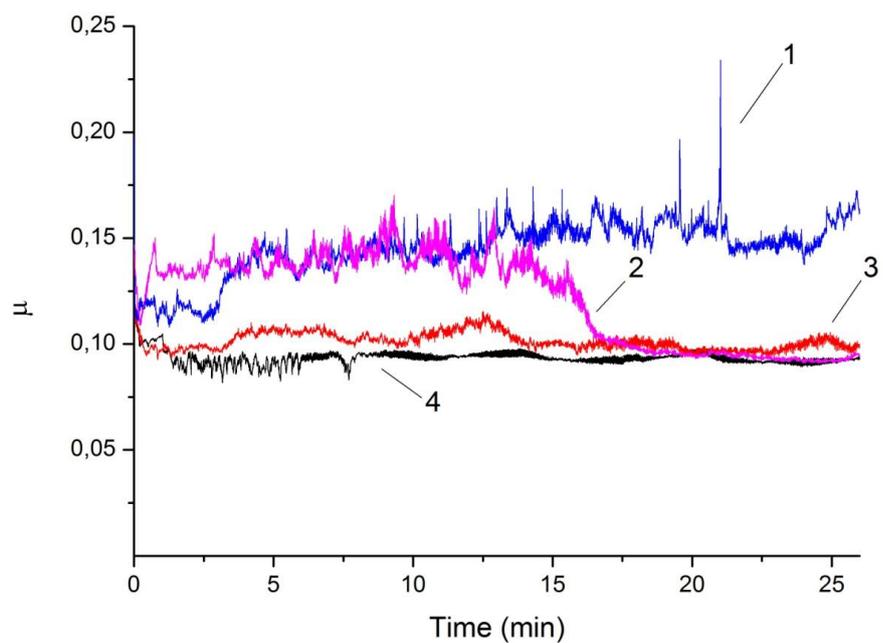
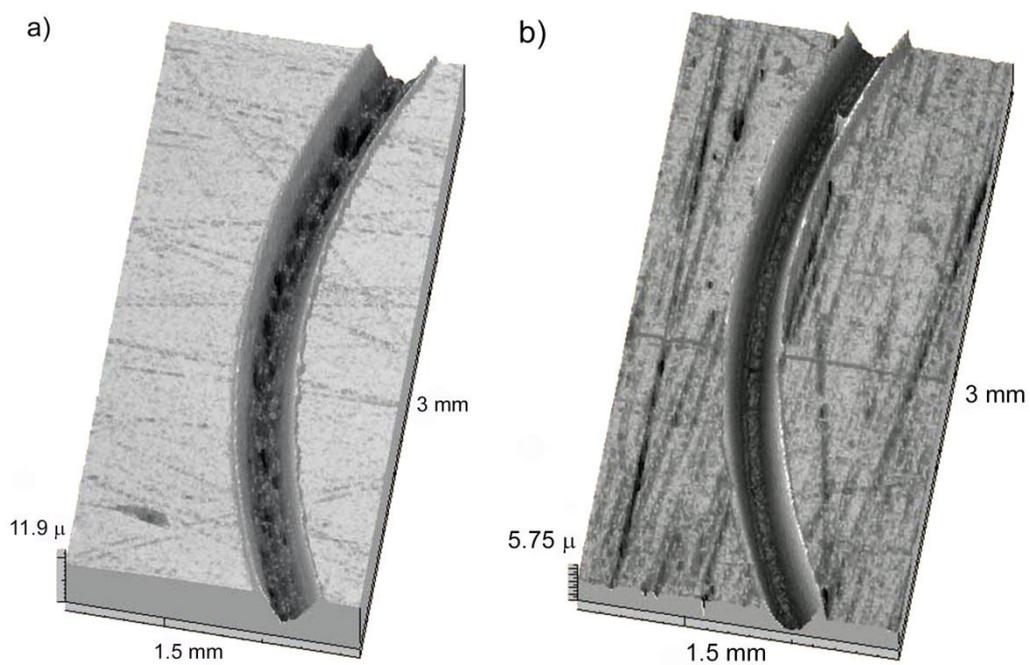


Рисунок 5.9 Коэффициент трения: 1 – Литол-24 + 5% н-МоS<sub>2</sub>, 2- Литол-24, 3 – Литол-24 + 5% (н-МоS<sub>2</sub>+7% н-Ag), 4 – Литол-24+5%(н-МоS<sub>2</sub>+7% н-Cu)



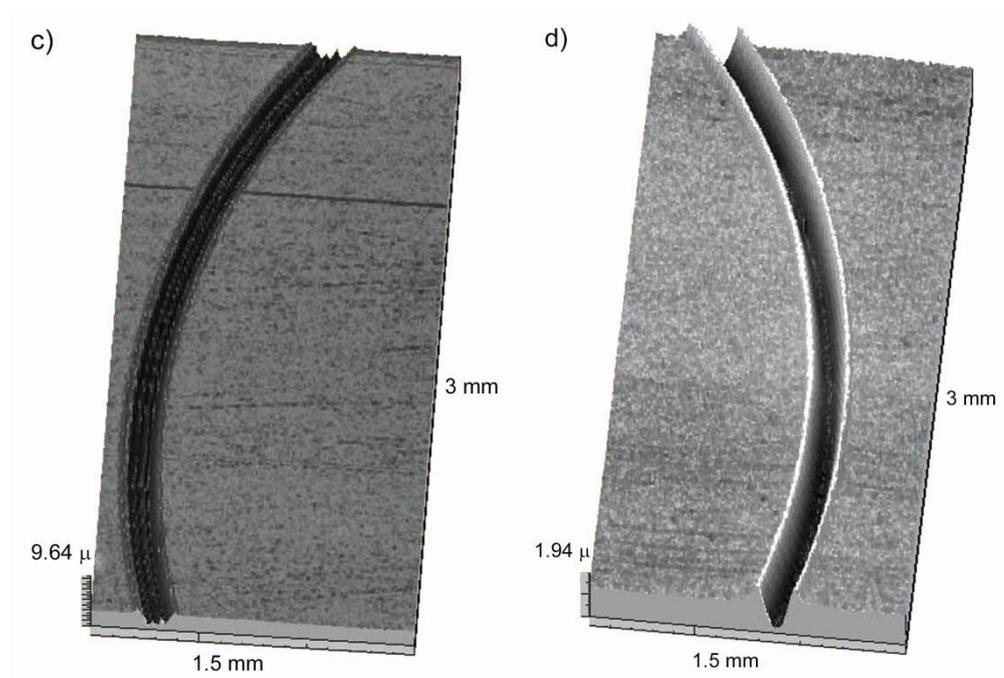
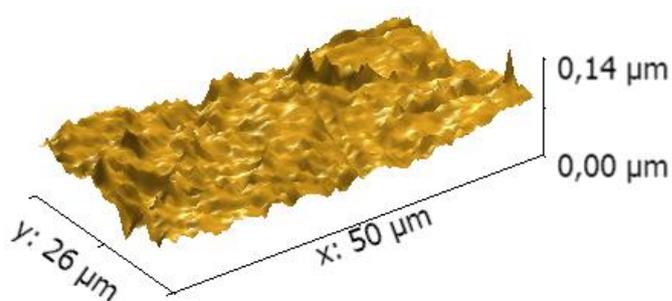
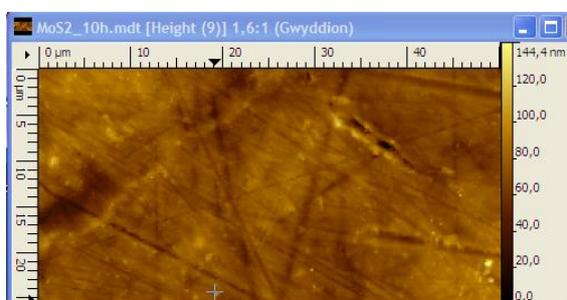
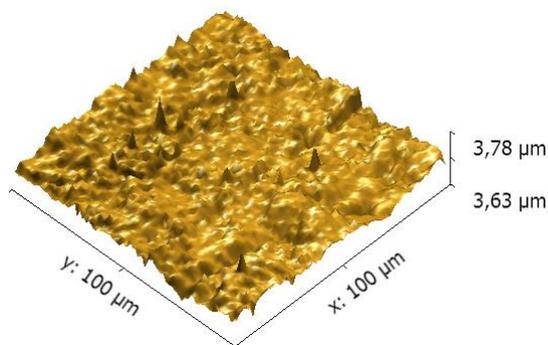
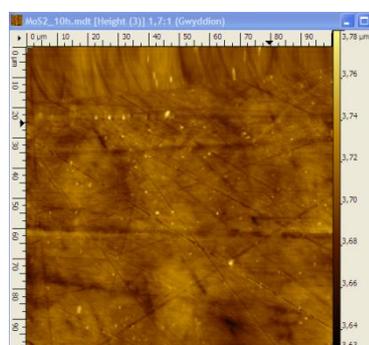


Рисунок 5.10 Треки износа стального диска после трибологического теста: а – Литол-24 + 5%  $\text{MoS}_2$ , б – Литол-24, в – Литол-24 + 5% ( $\text{MoS}_2$ +7% Ag) д – Литол-24 + 5% ( $\text{MoS}_2$ +7% Cu)

Рисунок 5.10 и таблица 5.2 иллюстрируют соответствующие антифрикционные свойства добавок н-Cu и н-Ag в смазки Литол-24 и ВНИИНП. 5%-ные добавки н- $\text{MoS}_2$  показывает даже увеличение износа, которое, возможно, связано с влажностью и нестабильным состоянием н- $\text{MoS}_2$  в смазке. Тем не менее, н- $\text{MoS}_2$ , допированные н-Cu или н-Ag могут снижать износ. В случае смазки ВНИИНП, износ может быть даже отрицательным из-за эффекта избыточного металлоплакирования, когда наночастицы меди “наслаиваются” на стальную поверхность. Результаты анализа с помощью атомно-силовой микроскопии хорошо согласуются с данным предположением.

Таблица 5.2 Износ и шероховатость стальных дисков после испытаний на трение

| Образец  | Износ, $\text{мкм}^3 \cdot 10^{-6}$ | Шероховатость трека, нм |
|--|-------------------------------------|-------------------------|
| Литол-24   | 39,3128                             | 35                      |
| Литол-24 +5% н-MoS <sub>2</sub>                    | 172,53358                           | 210                     |
| Литол-24 +5% (н-MoS <sub>2</sub> + 7% н-Cu)        | 12,73898                            | 32                      |
| Литол-24 +5% (н-MoS <sub>2</sub> + 7% н-Ag)        | 32,69368                            | 93                      |
| Смазка ВНИИ НП                                     | 15,15992                            | 25                      |
| Смазка ВНИИ НП + 5% (н-MoS <sub>2</sub> + 7% н-Cu) | -2,17288                            | 102                     |



MoS<sub>2</sub>\_10h

Рисунок 5.11 2D и 3D АСМ-изображения образца вдали от трека (вверху помехи ввиду большого размера скана)

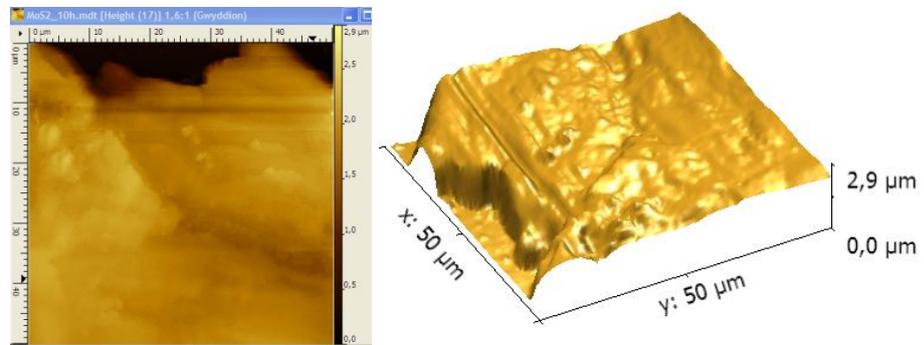
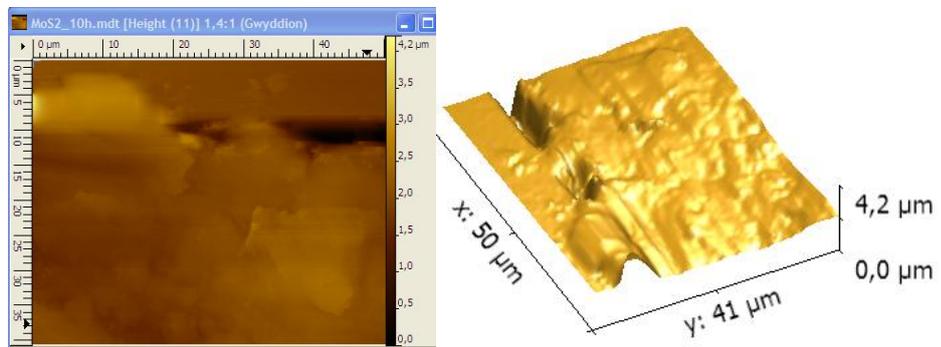
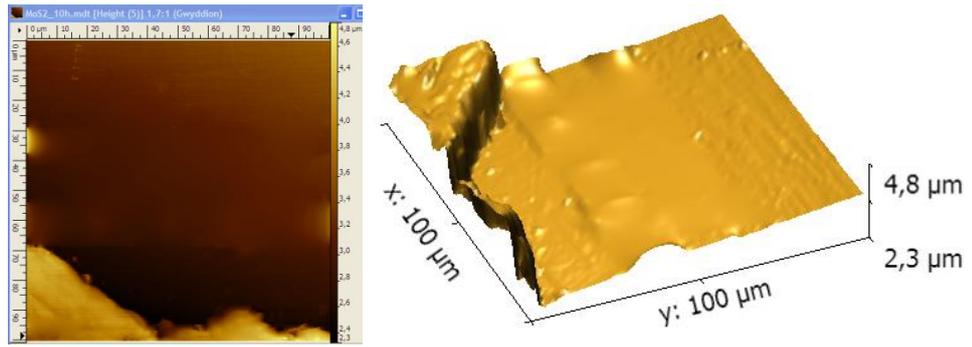


Рисунок 5.12 2D и 3D АСМ-изображения образца на границе с треком

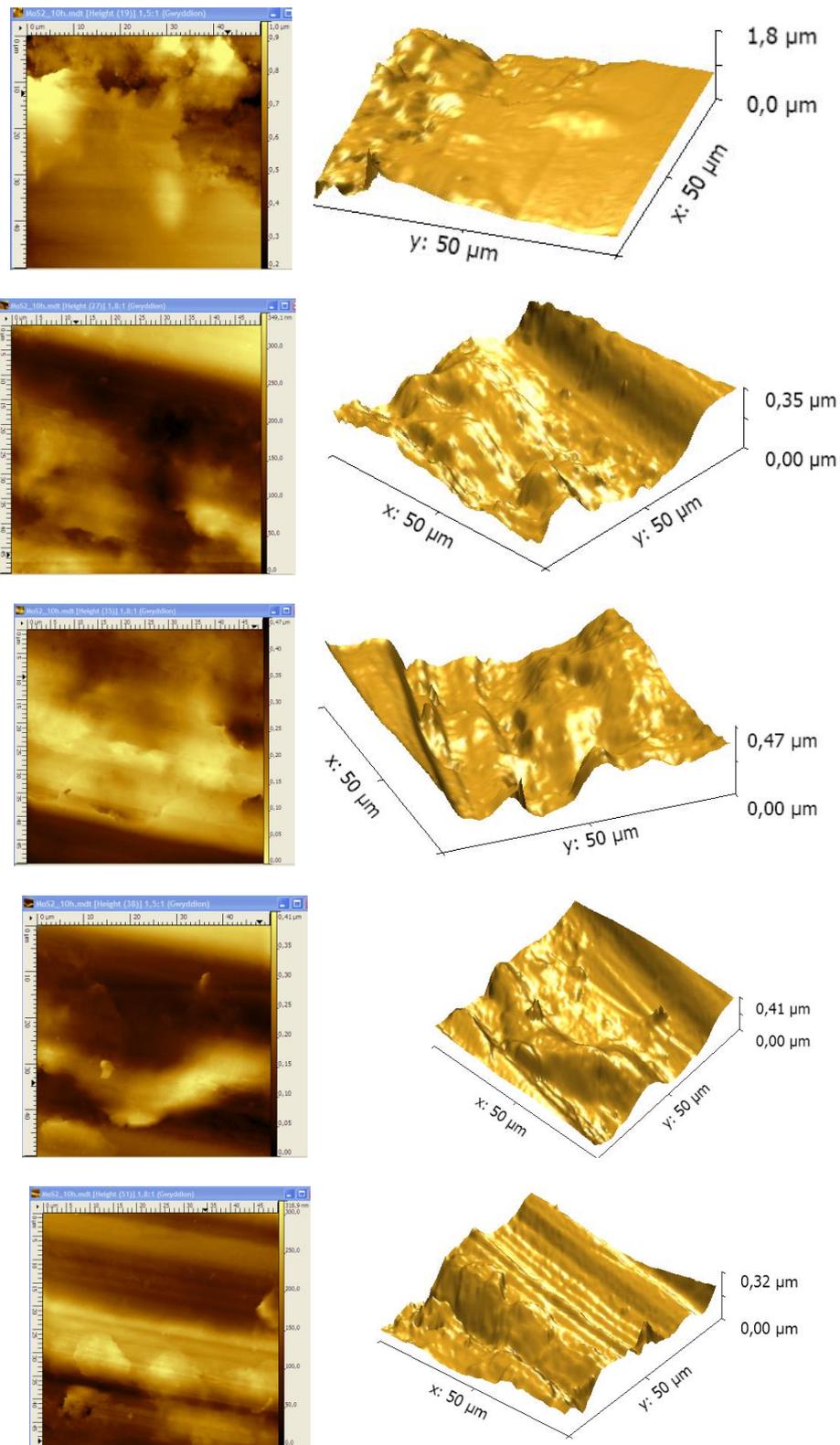


Рисунок 5.13 2D и 3D АСМ-изображения образца трека

Композиционные консистентные смазки, содержащие наноструктурный  $\text{MoS}_2$ , допированный наночастицами  $\text{Cu}$  и  $\text{Ag}$ , были использованы для проведения трибологических испытаний. Проведенные трибологические испытания показали лучшие антифрикционные характеристики как твердой смазки  $\text{n-MoS}_2$  допированной наночастицами меди, так и консистентных смазок Литол-24 и ВНИИНП, допированных  $\text{n-MoS}_2$  с наночастицами меди. Электровзрывные наночастицы меди и электроэрозионные наночастицы серебра улучшают трибологические свойства  $\text{n-MoS}_2$  вследствие существенного увеличения антифрикционных характеристик. В то же время, можно ожидать значительного улучшения устойчивости к окислению консистентных смазок, допированных исследованными металлическими наночастицами, особенно  $\text{n-Ag}$ . Улучшение свойств также связано с синергетическим эффектом нанослоистого дисульфида молибдена и металлоплакирующими добавками наночастиц меди и серебра.

### 5.3. Трибологические свойства наноструктурного дисульфида вольфрама, допированного наночастицами оксида цинка

Смазывание в экстремальных условиях является очень актуальной научно-технической задачей. Жидкие смазочные материалы и смазочные материалы на полимерной основе хорошо функционируют в умеренных температурных режимах, в то время как хорошо известные твердые смазочные материалы, например, графит или дихалькогениды переходных металлов могут окисляться на воздухе при температурах ниже  $400^\circ\text{C}$  и терять свои смазывающие свойства. Были попытки исследовать работоспособность оксидных материалов для процессов смазывания в высокотемпературных условиях, то есть  $> 400^\circ\text{C}$  [127,128]. К подобным материалам можно отнести так называемые «мягкие» оксиды, такие как оксид свинца  $\text{PbO}$ , вольфраматы

и молибдаты, тиомолибдаты и тиовольфраматы цезия и цинка. Важно сделать уточнение о том, что материалы, которые обеспечивают смазывание при температуре окружающей среды, окисляются при повышенных температурах, в то время как высокотемпературные твердые смазывающие материалы обычно имеют высокие значения характеристик трения при комнатной температуре. Специалисты в области триботехнических материалов на протяжении многих лет пытаются найти эффективные подходы для разработки твердых смазывающих материалов, способных продолжительное время работать в условиях экстремальных температур.

Композиция дисульфид вольфрама  $WS_2$  – оксид цинка  $ZnO$  является потенциальным материалом, который проявляет адаптивное трибологическое поведение. Адаптивные смазывающие материалы подвергаются химическим изменениям при изменении условий внешней среды для обеспечения смазывания в экстремальных средах.

### 5.3.1. Получение наночастиц оксида цинка методом электроискрового диспергирования

В данном разделе описаны эксперименты по получению наночастиц оксида цинка с использованием электроимпульсного диспергирования проводящих гранул в жидких средах, в данном случае в водном растворе перекиси водорода. При получении наночастиц оксида цинка использовалась лабораторная установка, конструкция и электрофизические параметры которой подробно описаны в п.2.6. В качестве проводящей загрузки использовали сферические гранулы цинка марки х.ч. диаметром 6 – 8 мм. Масса исходной загрузки цинковых гранул во всех экспериментах составляла 150-200 г. Электроискровое диспергирование цинка проводили при одинаковых электрофизических характеристиках используемой установки: рабочая длительность импульса порядка 15 мкс, амплитуда напряжения импульса - 500 – 600 В, частота следования импульсов —  $400\text{ с}^{-1}$ , энергия

импульса - 0,5 – 0,6 Дж. Объем дисперсионной жидкости — 0,5 л. Продукт диспергирования — суспензия твердой фазы в дисперсионной жидкости. При получении образцов оксида цинка диспергирование проводили в 40 % растворе пероксида водорода в течение 5 мин, без какой-либо дополнительной обработки полученной суспензии. Для получения наиболее тонкой фракции твердой фазы верхний слой, содержащий взвесь наиболее тонких частиц, декантировался из общего объема полученной суспензии, а затем подвергался центрифугированию при скорости вращения ротора центрифуги 8000 об/мин в течение 30 минут. Выделенные центрифугированием образцы твердой фазы высушивались в шалящем режиме при 60°C в сушильном шкафу.

При воздействии импульсных электрических разрядов, независимо от метода получения, в реакторе наблюдалось разделение продуктов диспергирования на две части: устойчивую суспензию частиц и осадок, концентрированный в объеме цинковых гранул. Согласно данным РФА, представленным в таблице, в получаемом осадке содержится только металлический цинк с размерами  $D_{\text{ОКР}}$  217 нм. При исследовании морфологического состава получаемых частиц из суспензии методом ПЭМ было установлено, что частицы имеют неправильную форму со средним размером 5 – 7 нм (рис. 5.14). Из сопоставления размеров  $D_{\text{ОКР}}$ , размеров и формы частиц можно сделать вывод, что полученные частицы металлического цинка являются агрегатами более мелких частиц и образуются под воздействием электрических разрядов в объеме цинковых гранул. Фазовый состав и морфология тонких частиц, находящихся в устойчивой суспензии, зависят от использованного метода получения. По данным волюмометрического анализа частицы твердой фазы суспензии содержат 70 – 75 % металлического цинка непосредственно после окончания процесса диспергирования. При термостатировании суспензии при 40°C в течение 3 суток происходит постепенное окисление полученного продукта диспергирования, о чем свидетельствовало выделение водорода из водной

фазы. При детальном исследовании структуры агрегатов видно, что они состоят из ограниченных наночастиц оксида цинка (рис. 5.15). По данным РФА частиц, выделенных из суспензии, фазовый состав продукта окисления соответствует оксиду цинка с размерами  $D_{\text{ОКР}}$  12 нм и следовым количествам металлического цинка (рис.5.16).

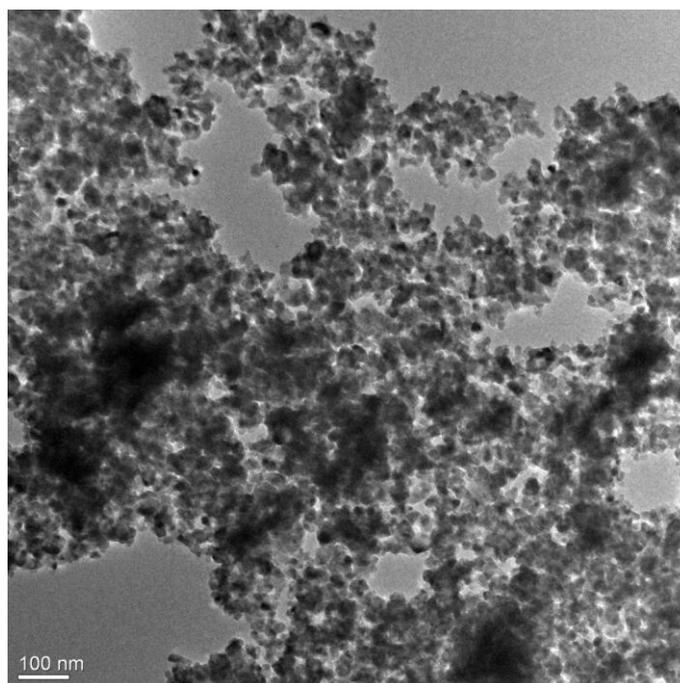


Рисунок 5.14 Микрофотография наночастиц оксида цинка, синтезированных электроискровым диспергированием, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа

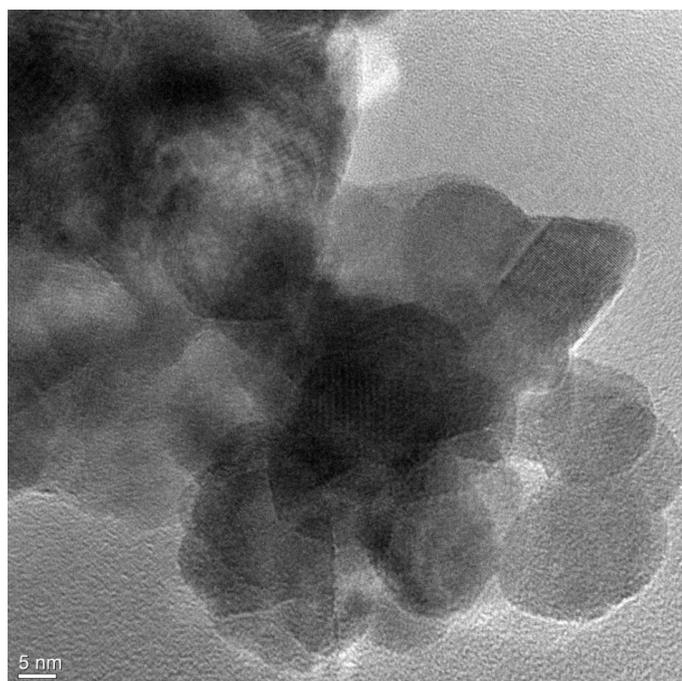


Рисунок 5.15 Микрофотография наночастиц оксида цинка, синтезированных электроискровым диспергированием, полученная с помощью просвечивающего электронного микроскопа

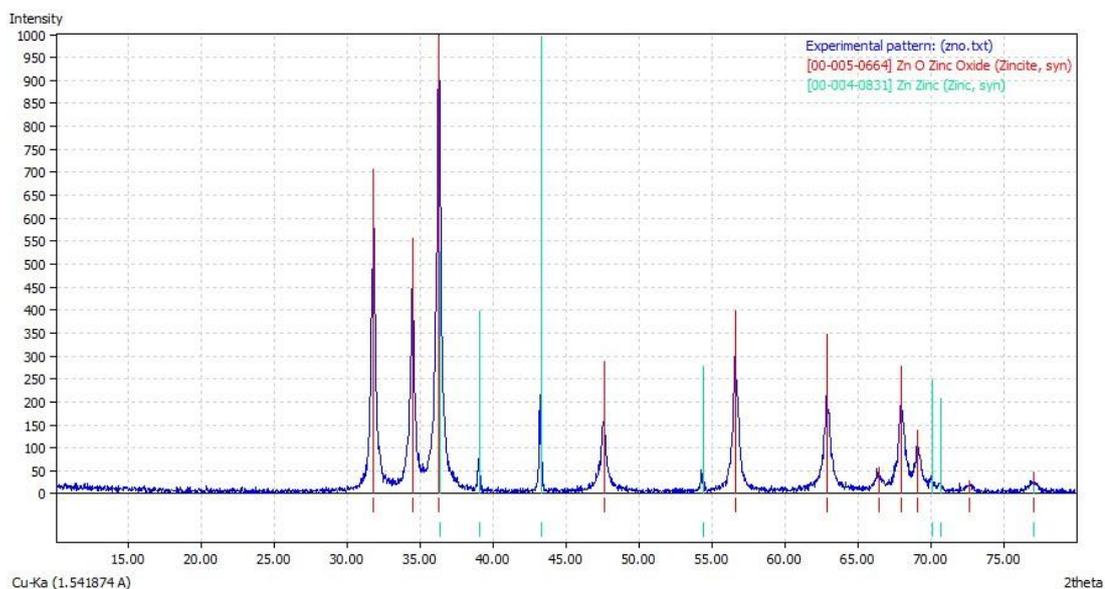


Рисунок 5.16 Рентгенограмма наночастиц оксида цинка, синтезированных электроискровым диспергированием

### 5.3.2 Трибологические свойства нанослоистого дисульфида вольфрама, допированного наночастицами оксида цинка

В качестве добавки был выбран нанодисперсный порошок оксида цинка, так как ZnO известен как материал, который работает синергетически с WS<sub>2</sub>, обеспечивая адаптивную смазывающую систему. Кроме того, нанокристаллические добавки, такие как оксид цинка, дают еще несколько уникальных особенностей. Так, в зарубежной научной периодике [128] ранее было показано, что при комнатной температуре коэффициент трения оксида цинка может быть уменьшен с 0,6-0,7 до менее чем 0,2 за счет подстройки его зеренной структуры на наноразмерном уровне. Таким образом, наноструктурный ZnO представляет собой оксидную добавку с умеренно низким коэффициентом трения. Благодаря своей экстремально большой площади удельной поверхности, наночастицы могут увеличивать скорость трибохимической реакции, ключевого элемента адаптивной смазывающей системы. Они могут эффективно заполнять пустоты дисульфида вольфрама и таким образом обеспечивать более плотную и более стабильную передаточную пленку на контртеле. В конечном итоге, можно ожидать, что образование частиц вторичных фаз в композитной матрице дисульфида вольфрама может улучшить устойчивость к трибоокислению композиционного материала.

Положительное влияние на трибологическое поведение дихалькогенидов переходных металлов, связанное с использованием добавок оксидов, допирующих металлов и металлических мультислоев, является объектом научных исследований последних лет. Дисульфид вольфрама, как и большинство других твердых смазывающих материалов, образует мягкую переходную пленку на поверхности контртела во время контакта при скольжении. В стационарном режиме скольжение обычно осуществляется между поверхностью износа и переходной пленкой на контртеле. Таким образом, топография и химия переходных пленок может сильно влиять на

общее трибологическое поведение твердой смазки. В настоящем исследовании делается допущение о влиянии добавки наночастиц оксида цинка на трибоокислительную устойчивость переходных пленок нанослоистого дисульфида вольфрама.

Смеси нанослоистого дисульфида вольфрама и наночастиц оксида цинка осуществляли сначала методом сухого перемешивания, а затем путем ультразвуковой обработки полученной смеси в суспензии с гексаном в течение 30 минут. После отстаивания суспензии основной гексан удалялся методом декантации, а остаточный гексан методом высушивания в сушильном шкафу при 60°C.

При анализе профиля коэффициента трения дисульфида вольфрама с наноразмерными слоями, допированного наноструктурным оксидом цинка (рис. 5.17), можно наблюдать достаточно сильные флуктуации  $\mu$  в диапазоне от 0,09 до 0,17. Принимая во внимание флуктуационный характер изменения коэффициента трения, он все же находится в пределах не более, а, в основном, в меньшем диапазоне, нежели прогнозируется в некоторых публикациях [128]. Также можно видеть отдельные «всплески» кривой изменения коэффициента трения, по-видимому, связанные с тем, что наноконпозиционная смесь в результате спонтанной агломерации выходила или просто выдавливалась из зоны соприкосновения шара и диска. После приработки в течение нескольких минут в начале трибологического теста, коэффициент трения становился более стабильным, хоть и флуктуировал в пределах значений 0,09-0,16.

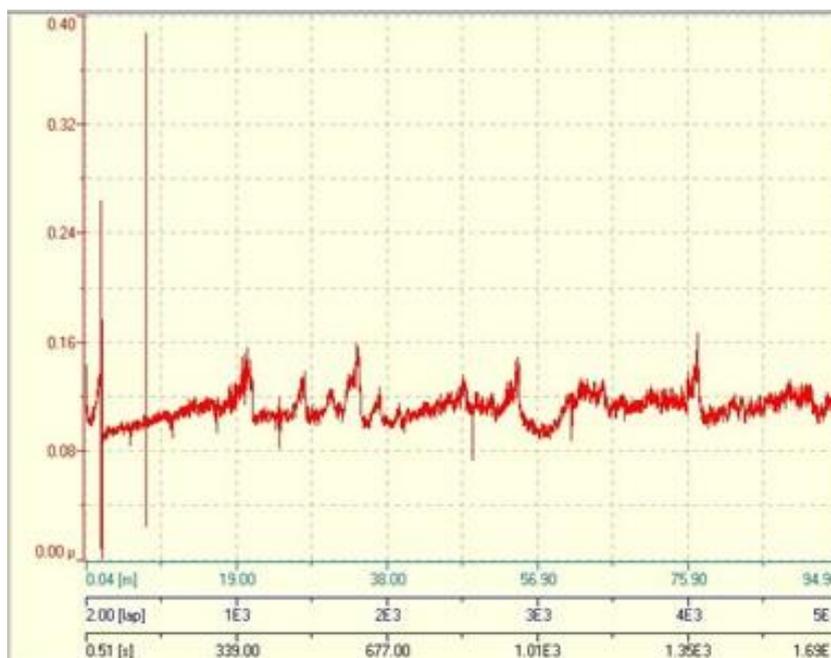


Рисунок 5.17 Изменение коэффициента трения смеси наноструктурного  $WS_2$  с наночастицами  $ZnO$ .

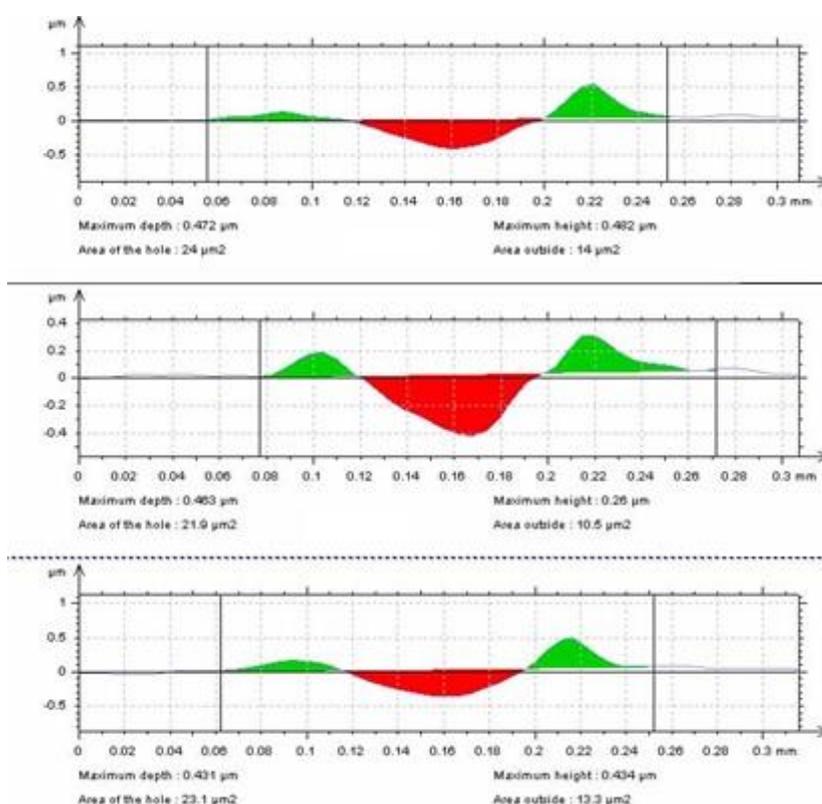


Рисунок 5.18 Профили трека износа диска трения для смеси наноструктурного  $WS_2$  и наночастиц  $ZnO$  при 25 °C на воздухе

На рисунке 5.18 представлены профили трека износа для смеси наноструктурного  $WS_2$  и наночастиц  $ZnO$  при  $25^\circ C$  на воздухе, снятые в трех его точках. Глубина трека в зависимости от точки профиля трека износа варьируется от 0,431 до 0,472 мкм, а высота буртиков трека от 0,26 до 0.482 мкм. На рисунках 5.19 и 5.20 изображены профили трека износа для смеси наноструктурного  $WS_2$  и наночастиц  $ZnO$  при  $400^\circ C$  на воздухе. Для них характерно существенное увеличение износа по сравнению с тестами при  $25^\circ C$ .

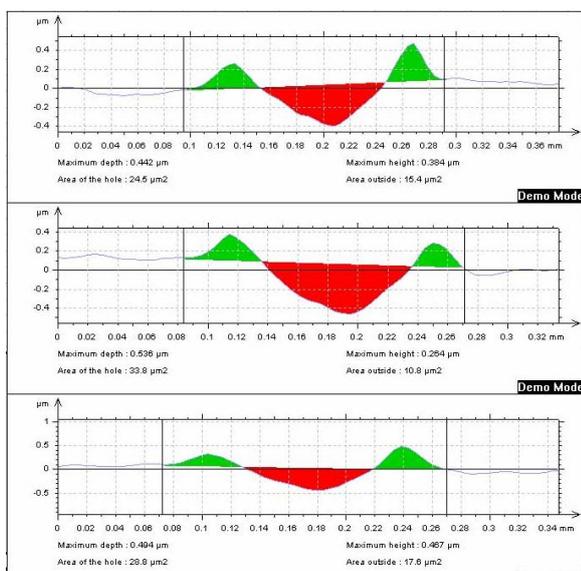


Рисунок 5.19 Профили трека износа диска трения для смеси наноструктурного  $WS_2$  и наночастиц  $ZnO$  при  $400^\circ C$  на воздухе



Рисунок 5.20 Треки износа стальных дисков после трибологических испытаний композиции  $ZnO-WS_2$  при  $400^\circ C$  на воздухе

Сформированные в процессе трения композиционные пленки не проявляют никаких свойств частиц ZnO в верхнем поверхностном слое. Это подтверждает гипотезу, что при трении твердая смазка WS<sub>2</sub> может натираться на ZnO и полностью покрывать наночастицы, как показано на рисунке 5.21 (а). Это приводит к тому, что верхний слой обогащается дисульфидом вольфрама, обеспечивая смазывание при контакте при трении скольжения. Во-вторых, наночастицы ZnO могут заполнять пустоты между зернами WS и обеспечивать более плотную пленку под верхним слоем. Таким образом, приповерхностный слой, обогащенный наночастицами ZnO, обеспечивает лучшую поддержку верхнему смазывающему слою.

Гипотетически можно предположить, что распространение трещины может серьезно влиять на трибологические свойства образующейся трибопленки дисульфида вольфрама. Следуя предложенной гипотезе, можно предположить, что распространение неупорядоченно ориентированной ранее образовавшейся трещины приведет к разрыву ковалентных связей в сэндвичевой структуре S–W–S и создаст активированные поверхности с ненасыщенными связями. Если процесс соприкосновения трущихся поверхностей происходит в окислительных условиях, то такие активированные поверхности могут взаимодействовать с кислородом окружающей среды, образуя при этом WO<sub>3</sub> и серосодержащие соединения. Диффузия газообразных веществ вдоль траектории трещины может, в конечном итоге, приводить к ускорению распространения трещины и в дальнейшем увеличивать скорость образования WO<sub>3</sub>. Известно влияние частиц вторичной фазы на механику разрыва. Нанокристаллические частицы ZnO могут действовать положительным образом в ограничении распространения трещины и получении композиционных составов на основе наноструктурного дисульфида вольфрама с улучшенными трибологическими свойствами.

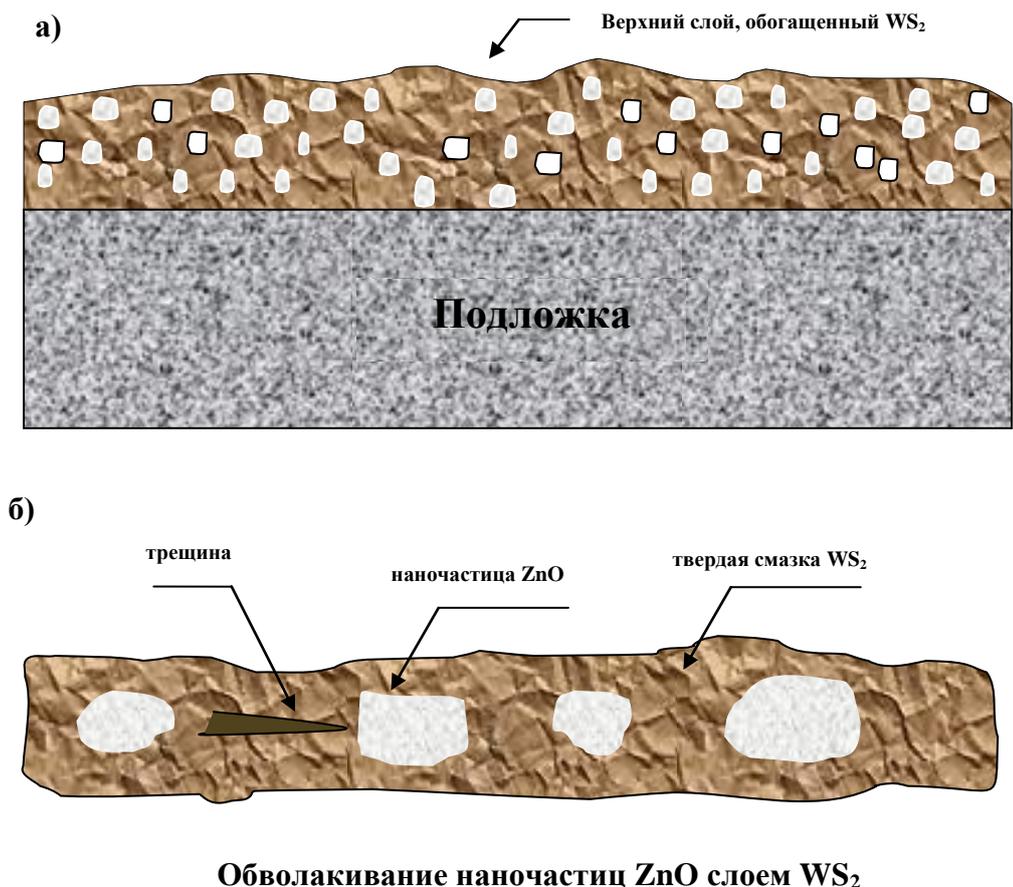


Рисунок 5.21 Схема работающих механизмов: а) сечение композитной пленки, показывающее наночастицы, полностью покрытые дисульфидом вольфрама, б) наночастицы в качестве ограничителей трещин.

В процессе износа может происходить трибоокисление дисульфида вольфрама  $WS_2$  до оксида  $WO_3$ . Также может протекать процесс его термического окисления. Продукт окисления ( $WO_3$ ) может реагировать с наночастицами  $ZnO$ , образуя вольфрамат цинка  $ZnWO_4$ . Возможно образование вольфрамата цинка при скольжении многослойных тонких пленок  $ZnO$  и  $WS_2$ . Нанокompозитные пленки  $WS_2$ - $ZnO$  имеют хороший потенциал в качестве трибологических покрытий для экстремальных условий эксплуатации. При невысоких температурах нанокompозит образует переходную пленку, более устойчивую к окислению. При повышенных

температурах составляющие наноккомпозит фазы реагируют с образованием адаптивного смазочного материала.

### 5.3.3 Трибологические свойства нанослоистого дисульфида молибдена, допированного наночастицами оксида цинка

Наноструктурный дисульфид молибдена получали по методике, описанной в разделе 2.2 [102]. Порошки оксида цинка и дисульфида молибдена смешивались механическим способом в массовом соотношении 1:1 до получения однородного состава. Исследовались трибологические свойства композитных порошков. Коэффициент трения композиции ZnO – MoS<sub>2</sub> измерялся по методике, описанной в п.2.8. Диски из среднеуглеродистой стали диаметром 30 мм, высотой 4 мм, и шероховатостью поверхности Ra = 30-50 нм использовались в качестве тела трения, а твердосплавный шар диаметром 3 мм использовался в качестве контртела. Нормальная нагрузка составляла 5 Н, температура - 25 и 400 °С, линейная скорость – 5 см/с, радиус трека износа - 3 мм.

Согласно результатам рентгенофазового анализа и просвечивающей электронной микроскопии, порошок, полученный электроэрозией цинковых гранул, представляет собой оксид цинка ZnO в модификации цинкита (номер в картотеке PDF# 361451) (рис.5.22а). Частицы ZnO имеют сферическую форму и средний размер порядка 5-30 нм (рис. 5.22б) и образуют агломераты размером несколько микрон. Малый размер частиц оксида цинка играет значительную роль для заполнения микротрещин поверхностей трения. Полученный порошок MoS<sub>2</sub>, как показано на рис. 5.23, представляет собой агломераты слоистых частиц толщиной 50–150 нм. Частицы имеют хорошую окристаллизацию, что подтверждается результатами РФА (рис. 5.23а), и гексагональную форму (рис. 5.23б) со слоями шириной 20–40 нм. Некоторые слоистые частицы обладают более тонкой многослойной структурой (рис. 5.23с).

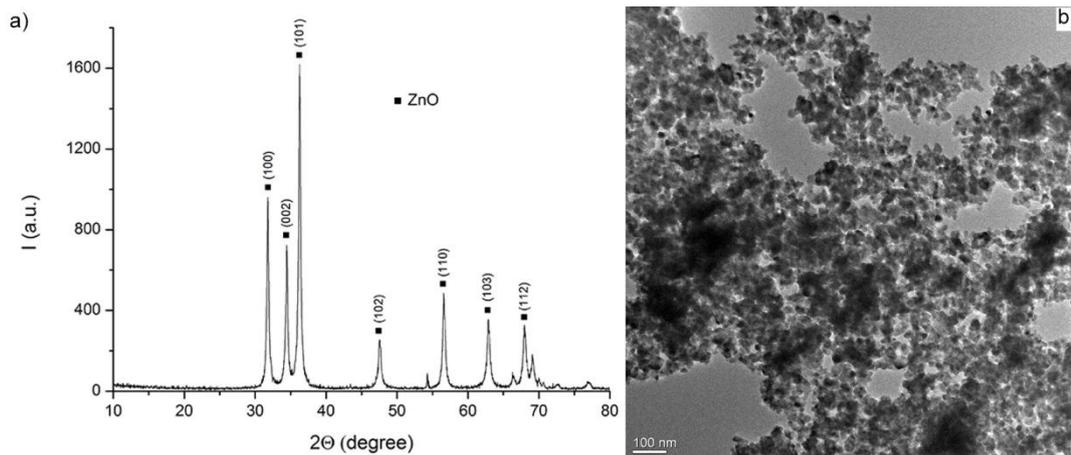


Рисунок 5.22 Рентгенограмма (а) и ПЭМ-фотография (б) наночастиц ZnO, синтезированных методом электроискровой эрозии цинковых гранул

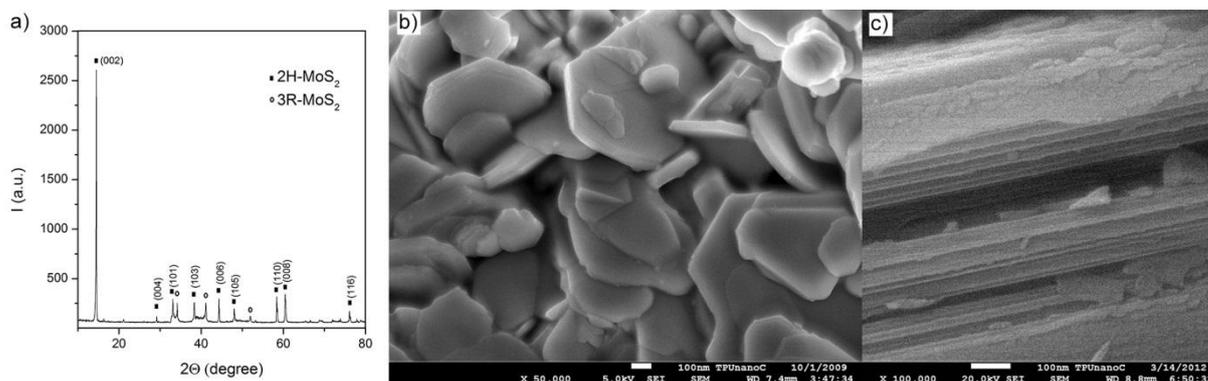


Рисунок 5.23 Рентгенограмма (а) и СЭМ-фотография (б,в) нанослоистого порошка MoS<sub>2</sub>, синтезированного методом СВС

Добавки наночастиц ZnO в нанослоистый порошок MoS<sub>2</sub> приводят к небольшому увеличению коэффициента трения при 25 °С (рис. 5.24, кривые 1 и 3) даже при содержании оксида цинка в смеси 50 мас. %. Наблюдаемый эффект может быть объяснен различной твердостью оксида цинка и дисульфида молибдена, что приводит к индентированию наночастиц ZnO в нанослой дисульфида молибдена при трении за счет механизма, описанного в [128]. Таким образом, при 25 °С низкий коэффициент трения композиции ZnO-MoS<sub>2</sub> обеспечивается нанослоистым дисульфидом молибдена. Нестабильный коэффициент трения ZnO-MoS<sub>2</sub> (рис. 5.24, кривая 4) может

быть связан с окислением нанослоистого  $\text{MoS}_2$  (рис. 5.24, кривая 2) и образованием более абразивного  $\text{MoO}_3$  при  $400\text{ }^\circ\text{C}$ . Кроме того, порошок  $\text{ZnO}$ , вероятно, не образует адаптивного смазочного состава с  $\text{MoS}_2$  в виде молибдата при высоких температурах как  $\text{ZnO}$  с  $\text{WS}_2$  [128].

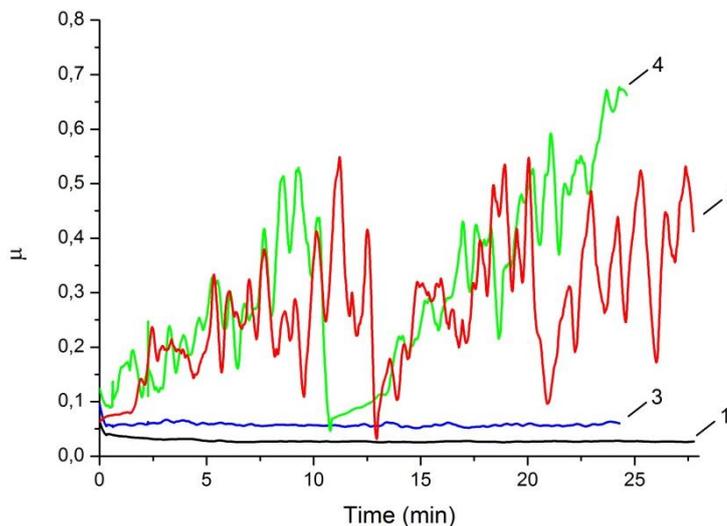


Рисунок 5.24 Коэффициент трения нанослоистого  $\text{MoS}_2$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (1) и  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (2), композиции  $\text{ZnO-MoS}_2$  при  $25\text{ }^\circ\text{C}$  (3) и  $400\text{ }^\circ\text{C}$  (4)

Исследование износа стального диска после триботеста при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  показало четкое влияние добавок наночастиц  $\text{ZnO}$  (рис. 5.25). Наблюдается не только уменьшение глубины трека износа, но и деградация поверхности стального диска для нанослоистого порошка  $\text{MoS}_2$  с добавкой оксида цинка (рис. 5.25б). Поверхность трека износа для данного образца имеет видимые каверны, связанные с использованием оксида цинка.

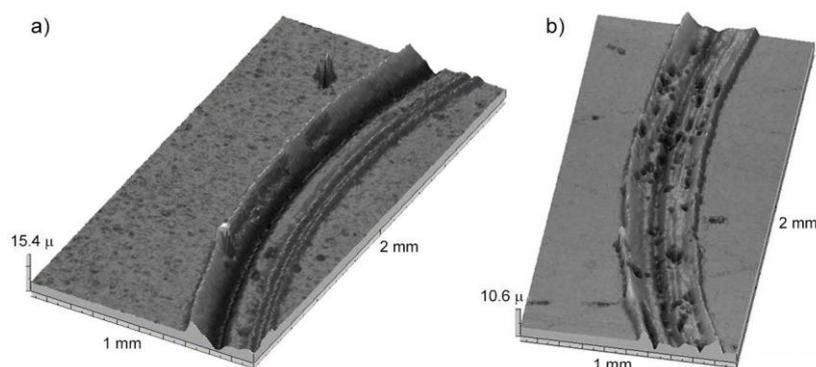


Рисунок 5.25 Треки износа стальных дисков после трибологических испытаний нанослоистого  $\text{MoS}_2$  (а) и композиции  $\text{ZnO-MoS}_2$  (б) при  $400\text{ }^\circ\text{C}$  на воздухе

При 25 °С добавка наночастиц оксида цинка незначительно увеличивает коэффициент трения композиционного смазочного состава, а низкое трение обеспечивается нанослоистым дисульфидом молибдена. Результаты трибологических испытаний композиции ZnO-MoS<sub>2</sub> при 400 °С на воздухе показывают положительный эффект применения наночастиц ZnO на уменьшение износа при высокой температуре.

#### 5.4. ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 5

1. Допирование  $\text{MoS}_2$  добавкой нанопорошка меди существенно уменьшает износ поверхности тела трения, при этом коэффициент трения нанослоистого  $\text{MoS}_2$ , допированного наночастицами меди, в 1,5 раза ниже, чем для допированного медью промышленного порошка  $\text{MoS}_2$ . Оптимальным содержанием добавки нанопорошка меди в  $\text{MoS}_2$  является 7 мас. %. Уменьшение износа поверхности при введении добавок нанопорошка меди связано с эффектом металлоплакирования трека износа композиционной трибопленкой, образованной наночастицами меди с участием нанослоистого дисульфида молибдена. Введение 5% добавки (н- $\text{MoS}_2$ +7% н-Cu) и 5% (н- $\text{MoS}_2$  + 7% н-Ag) в состав консистентных смазок на основе Литол-24 и смазки ВНИИНП уменьшает коэффициент трения ( $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,09$ ) и также сопровождается эффектом металлоплакирования.
2. Композиционные составы на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена с добавками наночастиц оксида цинка обладают улучшенными трибологическими свойствами ( $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,12$ ) и повышенной трибоокислительной устойчивостью переходных пленок при умеренных температурах. Для экстремальных условий эксплуатации при повышенных температурах ( $> 400$  °C) большой потенциал имеют нанокompозитные пленки  $\text{WS}_2\text{-ZnO}$ , которые образуют трибологические покрытия более устойчивые к окислению, при этом при скольжении многослойных тонких пленок ZnO и  $\text{WS}_2$  составляющие нанокompозит фазы реагируют с образованием адаптивного смазочного материала, включающего устойчивый к окислению вольфрамат цинка.

## ГЛАВА 6. Композиционные полупроводниковые гетеропереходные материалы на основе оксидов и халькогенидов металлов

Современные исследования в области разработок фотовольтаических преобразователей солнечной энергии в основном связаны с повышением их эффективности преобразования солнечной энергии в электрическую. При решении подобных задач необходимо, как правило, бороться за снижение уровня потерь в солнечных элементах. Среди прочих выделяют следующие основные моменты, которые могут негативно влиять на степень конверсии солнечной энергии: оптические потери, термолизация носителей заряда, потери при рекомбинации.

Под гетеропереходами обычно подразумевают переходы, которые формируются при контакте двух полупроводниковых материалов, обладающих различными энергетическими положениями запрещенной зоны. Основным параметром, характеризующим энергетический уровень перехода в процессе преобразования энергии фотонов в электрическую в данных материалах, является его ширина запрещенной зоны  $E_{gi}$ , отсчитанная от дна зоны проводимости. Среди преимуществ фотовольтаических элементов с гетеропереходами в сравнении с обычными фотовольтаическими элементами на базе p-n-переходов можно выделить следующие наиболее важные:

- 1) в диапазоне коротких волн, с учетом того, что энергия  $E_{gi}$  имеет достаточную величину, наблюдается усиление так называемого спектрального отклика, и, в свою очередь, основное поглощение фотонов с высокой энергией происходит в слое второго полупроводника;
- 2) уменьшение последовательного сопротивления с учетом того, что возможно легирование первого полупроводника без ухудшения условий светопропускания;

- 3) достаточно большая радиационная стойкость, при условии, что первый слой полупроводника имеет достаточную толщину, а для самого полупроводника характерна широкая запрещенная зона.

Учитывая вышеперечисленные факторы, при проектировании современных гетеропереходных фотовольтаических элементов необходимо руководствоваться следующими принципами:

- 1) эффективность выбираемых материалов для конструирования гетероперехода с оптимальной конверсией энергии падающих фотонов в электрическую;
- 2) отсутствие или минимальное воздействие материалов фотовольтаического элемента на окружающую среду;
- 3) оптимальная поглощающая способность одного из фотоактивных слоев гетероперехода;
- 4) хорошие адгезионные свойства слоя «бэк-контакта» к материалу подложки планарной фотовольтаической ячейки.

В данной главе рассматриваются вопросы, посвященные проектированию и получению тонкопленочных гетеропереходных фотовольтаических элементов на основе тонких пленок различных оксидов и сульфидов металлов ( $ZnO$ ,  $WS_2$ ,  $Cu_2S$ ,  $SnS$ ), полученных методом магнетронного распыления наноструктурных мишеней. Выбор перечисленных соединений связан, прежде всего, с тем, что данные материалы в силу своих физико-химических, полупроводниковых и экологических свойств, наряду с их относительно невысокой стоимостью, входят в группу материалов, востребованных в последнее десятилетие из-за их низкой токсичности по сравнению с аналогами типа селенидов или теллуридов.

## 6.1. Проектирование фотовольтаических элементов с использованием гетеропереходных материалов на основе оксидов и сульфидов металлов.

В основу работы фотовольтаических устройств (солнечных батарей) положен фотовольтаический эффект. Упрощенно фотовольтаический эффект можно описать следующим образом: свет попадает на фотовольтаическую ячейку и передает достаточно энергии некоторым электронам для их высвобождения. Потенциальный барьер р-п-перехода в ячейке действует на эти электроны, что позволяет вырабатывать так называемое фотонапряжение и генерировать ток в цепи.

Современная солнечная энергетика промышленного масштаба построена, в большинстве случаев, на фотовольтаических элементах, в которых работает р-п-гомопереход на основе высокочистого поликристаллического кремния. Однако, в последнее десятилетие ведутся активные поиски замены поликристаллического кремния на более дешевые материалы. Одним из направлений, в этом плане, является исследование возможностей тонкопленочных фотоактивных материалов на основе различных халькогенидов металлов, а также гетеропереходов с использованием оксидов и халькогенидов металлов. Согласно данным профессора Натана Ченга из Национальной лаборатории Беркли (США) [137], эффективность конверсии солнечной энергии в электрическую среди основных видов материалов солнечных батарей распределяется следующим образом: поликристаллический кремний – 13-18 %, аморфный кремний – 5-10 %, CIGS (селенид меди-индия-галлия) – 10-12 %, теллурид кадмия (CdTe) – 10,5 %, органические фотовольтаические элементы – 5 %. При этом он приводит следующие цифры, касающиеся показателей экономической рентабельности того или другого фотовольтаического элемента, а именно стоимости выработки одного ватта электроэнергии (\$/ватт): поликристаллический кремний – 2,5-3,5, аморфный кремний – 2-2,5, CIGS – 0,6, CdTe – 1,3. С учетом того, что степени эффективности у

фотовольтаических элементов на основе кремния и халькогенидов металлов сравнимы, очевидна экономическая привлекательность последних. При этом сильным фактором, сдерживающим развитие фотовольтаики на основе селенида меди-индия-галлия или теллурида кадмия, является их высокая токсичность. Поэтому экономический эффект от использования таких фотовольтаических элементов может нивелироваться из-за существенных затрат при их последующей утилизации.

Одним из решений описанных проблем может быть использование менее токсичных материалов. Например, можно использовать оксид цинка, сульфиды меди, вольфрама и олова. В настоящей работе рассматриваются этапы проектирования и получения фотовольтаических элементов на основе гетеропереходов p-WS<sub>2</sub>/n-ZnO, p-Cu<sub>2</sub>S/n-ZnO, p-SnS/n-ZnO.

Для описания солнечных элементов используется вольт-амперная характеристика (ВАХ) со следующими выходными параметрами [138]:

- ток короткого замыкания,  $I_{кз}$  – максимальный ток при нулевом напряжении;
- напряжение холостого хода,  $V_{хх}$  – максимальное напряжение при нулевом токе;
- точка оптимальной мощности,  $P_{MAX}$  – максимальная выходная мощность при оптимальных условиях эксплуатации;
- коэффициент заполнения, FF – определяет заполняемость вольт-амперной характеристики, отношение максимально получаемой мощности к максимально возможной мощности солнечной батареи:

$$FF = \frac{V_{MAX} I_{MAX}}{V_{хх} I_{кз}} \quad (6.1) ;$$

- коэффициент преобразования энергии, КПД ( $\eta$ ) – является отношением максимальной снимаемой мощности к мощности падающего солнечного потока, что также может быть выражено в виде коэффициента заполнения, помноженного на отношение максимальной мощности фотовольтаической ячейки к мощности светового потока:

$$\eta = \frac{P_{MAX}}{P_{BX}} = \frac{V_{XX} I_{K3} FF}{P_{BX}} \quad (6.2),$$

где  $P_{BX}$  – мощность светового потока;

– пиковая мощность,  $W_{п}$  – выходная мощность при стандартном режиме тестирования, т.е.  $W_{п}=P_{MAX}$  при стандартном режиме тестирования; снятие ВАХ обычно производится при стандартным режиме тестирования – интенсивность излучения  $1000 \text{ Вт/м}^2$ , температура  $25^{\circ}\text{C}$ .

Для проектирования фотовольтаических элементов в качестве модельных взяты тонкопленочные материалы, представляющие собой слои p-полупроводников в проектируемом гетеропереходе:  $\text{WS}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{S}$ ,  $\text{SnS}$ . Ширины запрещенной зоны для этих сульфидов имеют следующие значения.  $\text{WS}_2$  – это непрямозонный полупроводник с  $E_g \sim 1,35 \text{ эВ}$  [139].  $\text{Cu}_2\text{S}$  и  $\text{SnS}$  также являются непрямозонными полупроводниками с шириной запрещенной зоны в массивном состоянии  $1,21 \text{ эВ}$  [140] и  $1,07$ , соответственно [141].

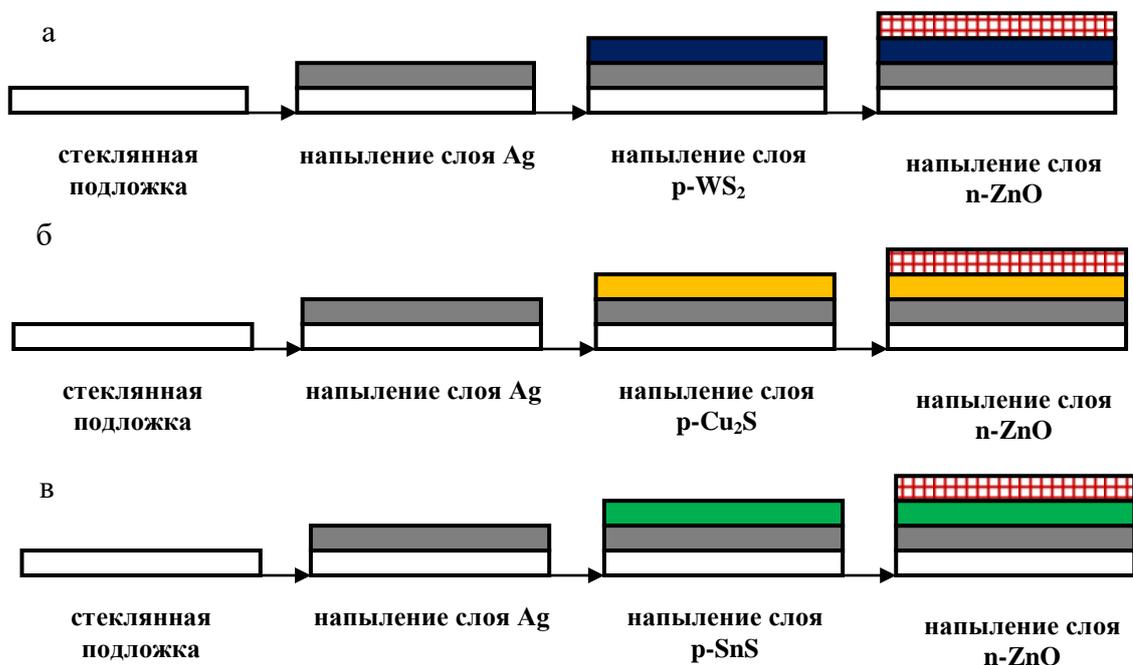


Рисунок 6.1 Схема получения фотовольтаического элемента на основе гетеропереходов: а) p- $\text{WS}_2$ /n-ZnO, б) p- $\text{Cu}_2\text{S}$ /n-ZnO, в) p- $\text{SnS}$ /n-ZnO.

Схема проектируемого фотовольтаического элемента на основе гетероперехода  $p\text{-Me}_x\text{S}_y/n\text{-ZnO}$  представлена на рисунке 6.2. Фотовольтаическая ячейка, по сути, представляет собой диод. Солнечный свет падает сверху на фронтальную часть фотовольтаической ячейки. Нанесенная металлическая сетка образует электрические контакты диода и позволяет свету падать на слой полупроводника между линиями сетки и, таким образом, поглощаться и конвертироваться в электрическую энергию. Кроме того, обычно необходимо предусматривать нанесение антирефлективного покрытия между линиями металлической сетки, что должно увеличивать количество света, прошедшего к полупроводниковому слою. Полупроводниковый диод получается, когда полупроводник  $n$ -типа и полупроводник  $p$ -типа совмещаются для образования металлургического сцепления (перехода). Обычно это достигается за счет диффузии или имплантации специальных допирующих примесей или путем осаждения. Другой электрический контакт диода образуется металлическим слоем на обратной стороне фотовольтаической ячейки (бэк-контакт).

В нашем случае, сначала на стеклянной подложке формируется слой проводящего тыльного контакта путем магнетронного распыления серебряной мишени (на рисунке расположен внизу).

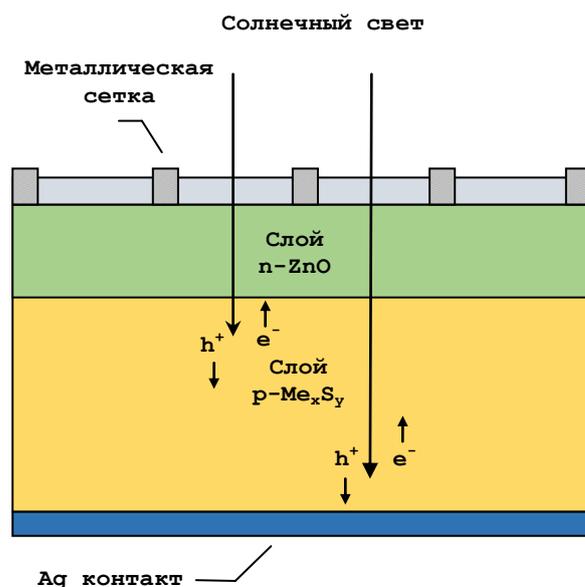


Рисунок 6.2 Схема проектируемого фотовольтаического элемента на основе гетероперехода p-Me<sub>x</sub>S<sub>y</sub>/n-ZnO.

Далее, на серебряный тыльный контакт также магнетронным распылением наносится слой p-полупроводника. В нашей работе роль p-полупроводника играют слои, полученные магнетронным распылением наноструктурных мишеней из WS<sub>2</sub>, Cu<sub>2</sub>S или SnS. Идея использования наноструктурных мишеней связана с допущением, что для нанозернистой структуры мишени свойственна более высокая теплопроводность материала в меньшем локальном объеме зерна, поэтому разогрев материала мишени за счет бомбардировки ионами аргона до энергии отрыва атомов в пределах локального объема нанозерна при магнетронном напылении будет выше, чем при субмикрозернистой или микрозернистой структуре.

Тонкая пленка оксида цинка играет роль n-слоя и одновременно прозрачного слоя, пропускающего фотоны к p-слою сульфида металла.

## 6.2. Получение тонких пленок сульфидов вольфрама, меди и олова магнетронным распылением наноструктурных мишеней

Основными задачами при получении тонких пленок для фотовольтаических элементов являются: их хорошая адгезия к подложке, к слою, на который они напыляются, низкая пористость (сплошность), высокая способность поглощения падающего света при относительно небольшой толщине. Важно достигать максимального соотношения между толщиной напыленной пленки и ее абсорбционными свойствами (коэффициентом поглощения). Оптимальная толщина пленки связана с оптимальным коэффициентом поглощения, при котором при напылении расходуется оптимальное количество материала.

### 6.2.1 Свойства пленок $WS_2$ , полученных магнетронным распылением наноструктурной мишени в инертной среде

Пленки дисульфида вольфрама можно получать несколькими способами, одним из которых является магнетронное распыление мишеней различного типа в различных средах – в инертных или реактивных газах. Например, довольно часто используют реактивное распыление мишеней металлического вольфрама в среде газообразного сероводорода. Также возможно получать пленки дисульфида вольфрама магнетронным распылением в инертной среде. В рамках выполнения экспериментальной части данной работы были получены тонкие пленки  $WS_2$  магнетронным распылением коммерческой микроструктурной мишени и наноструктурной мишени дисульфида вольфрама в среде аргона. Наноструктурная мишень была получена из порошка  $WS_2$  с наноразмерными слоями, приготовленного с помощью самораспространяющегося высокотемпературного синтеза в аргоне в бомбе постоянного давления. Анализ рентгеновской

дифрактограммы показал, что основной фазой в полученных пленках является гексагональный дисульфид вольфрама  $2H\text{-WS}_2$ . Также было обнаружено, что для пленок, приготовленных распылением коммерческой микроструктурной мишени и наноструктурной мишени характерны разные плоскости преимущественной ориентации роста пленок.

Анализ литературных данных показывает, что наночастицы и покрытия дихалькогенидов переходных металлов (ДХПМ)  $\text{MX}_2$  (где  $\text{M} = \text{W}, \text{Mo}$ ;  $\text{X} = \text{S}, \text{Se}, \text{Te}$ ) привлекают внимание ученых на протяжении последних двадцати лет. Подобный устойчивый интерес может быть связан с особыми полифункциональными свойствами этих материалов. Есть сведения о возможности получения новых фотовольтаических ячеек на базе диселенида вольфрама [142,143] и дисульфида вольфрама [144,145] с эффективностью преобразования энергии до 17%.

Покрyтия дихалькогенидов вольфрама и молибдена могут быть получены различными физическими и химическими методами, такими как лазерная абляция, физическое осаждение из паров (PVD), химическое осаждение из паров (CVD), ионное (магнетронное) распыление и другие. Магнетронное распыление – один из наиболее эффективных и широко используемых методов [144,145]. Первые эксперименты по нанесению пленок  $\text{WS}_2$  из мишени прессованного дисульфида вольфрама путем ионного распыления проводились Хирано и др. в 1985 году [146]. Первая статья по магнетронному напылению пленок  $\text{WS}_2$  были опубликованы Регула и др. в 1996 году [147].

Покрyтия ДХПМ могут быть получены магнетронным распылением мишени  $\text{MX}_2$  состава в аргоне или в смеси аргона и серосодержащего газа; распылением металлической мишени в  $\text{Ar}+\text{H}_2\text{S}$ ; магнетронным напылением металлической мишени с последующим сульфидированием. Пленки  $\text{WS}_2$ , полученные магнетронным распылением, проявляют слабую кристалличность, которая играет ключевую роль в применении в солнечных ячейках. Продукт подвергался отжигу в инертной атмосфере или вакууме для

достижения полной кристаллизации [147]. Реактивное магнетронное распыление с использованием токсичных газов [144] не является привлекательным вследствие экологического аспекта. Настоящая работа посвящена исследованию пленок дисульфида вольфрама, нанесенных с помощью магнетронного распыления коммерческой микроструктурной мишени и мишени на основе наноструктурного  $WS_2$ .

Пленки дисульфида вольфрама получали магнетронным распылением лабораторной мишени с использованием установки “Alcatel 451” в Институте химии конденсированного вещества г. Бордо (Франция). На первом этапе, стеклянные подложки очищались в изопропанол, а затем помещались в вакуумную камеру с помощью термопрочной ленты. Камера закрывалась и вакуумировалась до давления  $1 \cdot 10^{-4}$  Па. Затем заполняли камеру аргоном. Давление аргона было 1 Па. Мишень распылялась в течение 15 минут для очистки поверхности от адсорбированных веществ. После стадии очистки устанавливалась требуемая мощность и осуществлялось напыление на подложку. Расстояние между мишенью и стеклянной подложкой составляло 5 см. После напыления исследовались фазовый состав и морфология пленок. Для исследования с помощью сканирующей электронной микроскопии пленки  $WS_2$  наносились на алюминиевую фольгу.

Нанослоистые частицы дисульфида вольфрама, полученные методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) [102], использовались для изготовления наноструктурной мишени для магнетронного распыления. Нанопорошок запрессовывался в пресс-форму диаметром 10 см, которая являлась одновременно каркасным кольцом мишени. Магнетронное распыление наноструктурной мишени проводилось в Институте сильноточной электроники Томского научного центра СО РАН. Процедура эксперимента была схожей с экспериментом, описанным выше. Мощность магнетронного распыления как коммерческой микроструктурной мишени, так и наноструктурной мишени 80 Вт, время распыления – 1,5 ч. Предварительные эксперименты с использованием установки “Alcatel 451”

показали, что пленки, полученные при мощности распыления менее 70 Вт, имеют аморфную структуру.

Рентгеновская дифрактограмма пленки дисульфида вольфрама, распыленной из коммерческой микроструктурной мишени, представлена на рис. 6.3.

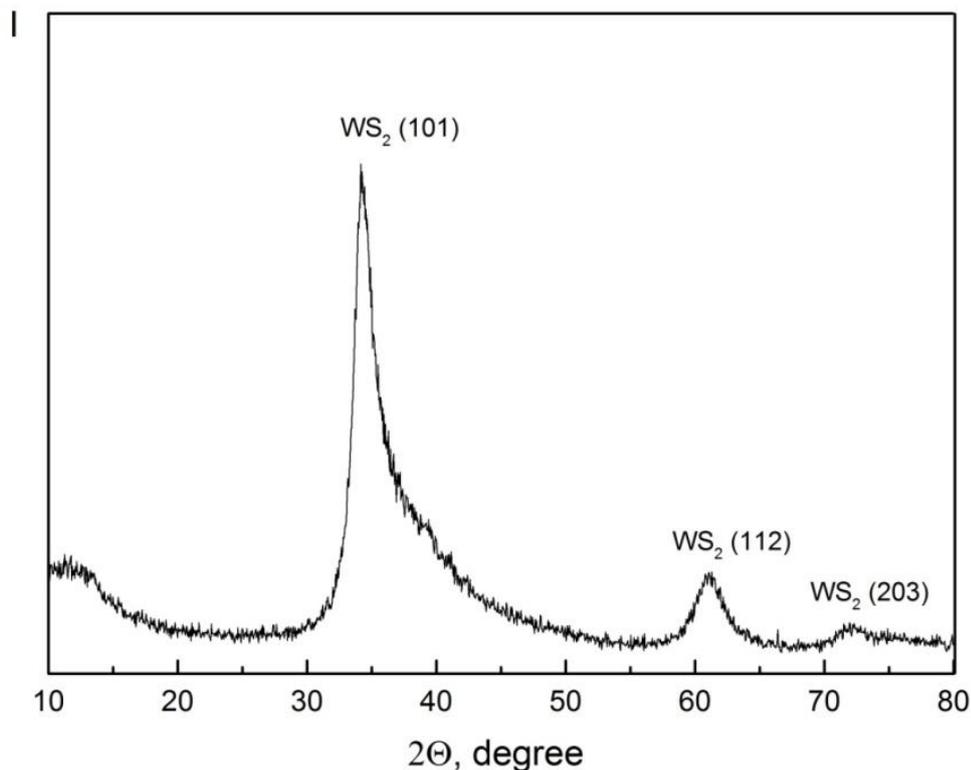


Рисунок 6.3 Дифрактограмма пленки  $WS_2$ , распыленной из коммерческой микроструктурной мишени ( $P = 80$  Вт,  $t = 1,5$  ч)

Анализируя рисунок 6.3, можно утверждать, что образование кристаллической структуры пленки  $WS_2$  еще не завершено: для диапазона углов  $2\theta$   $10^\circ - 20^\circ$  рефлексы имеют форму, характерную для аморфной структуры пленки, кроме того, следует отметить отсутствие 100%-го рефлекса при  $2\theta = 14,3^\circ$ . Из этого следует, что, скорее всего, рост пленки происходил в основном в направлении, непараллельном поверхности

подложки. На дифрактограмме зарегистрировано только три рефлекса 2H-WS<sub>2</sub> в диапазоне углов 2Θ от 30 до 80°.

Фазовый состав пленок WS<sub>2</sub>, полученных магнетронным распылением наноструктурной мишени, был исследован с помощью дифрактометра Shimadzu 7000S. Для определения фазового состава пленки WS<sub>2</sub> напылялись на подложки из оксида алюминия. На рисунке 6.4 представлена рентгенограмма после субтракции пиков оксида алюминия. Согласно полученным результатам основной фазой в пленке, приготовленной распылением наноструктурной мишени WS<sub>2</sub> является 2H-WS<sub>2</sub>. Был зарегистрирован только один рефлекс WS<sub>2</sub>, что означает, рост пленки был ориентирован при напылении вдоль направления плоскости (002). Таким образом, преимущественный рост пленки осуществлялся в базальной плоскости гексагональной решетки дисульфида вольфрама параллельно поверхности подложки.

Морфология тонких пленок дисульфида вольфрама исследовалась с использованием сканирующего электронного микроскопа JEOL JSM-5200. Микрофотографии образцов, полученных при мощности напыления 80 Вт и времени напыления 1,5 часа на алюминиевой фольге, показаны на рисунке 6.5.

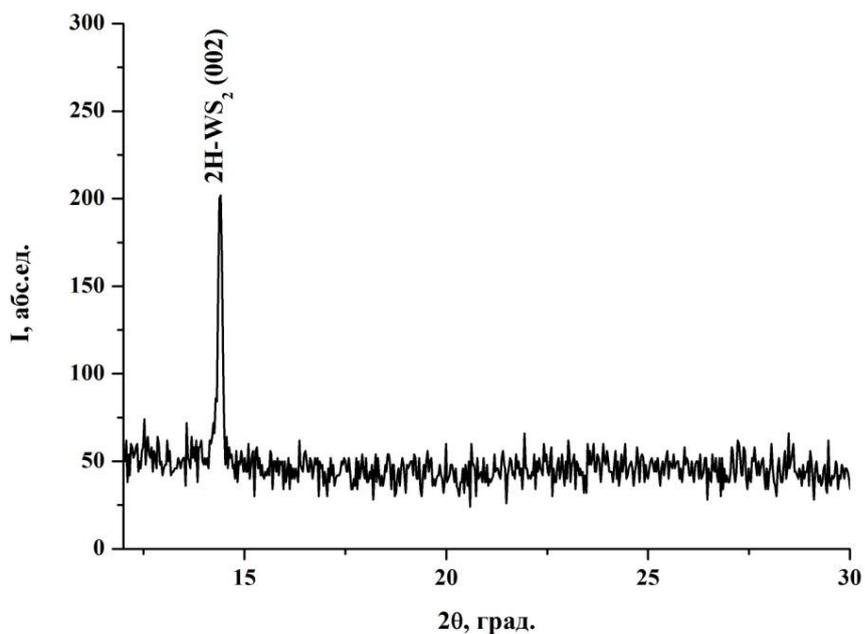


Рисунок 6.4 Рентгенограмма пленки WS<sub>2</sub>, полученной распылением наноструктурной мишени (P = 80 Вт, t = 1,5 ч)

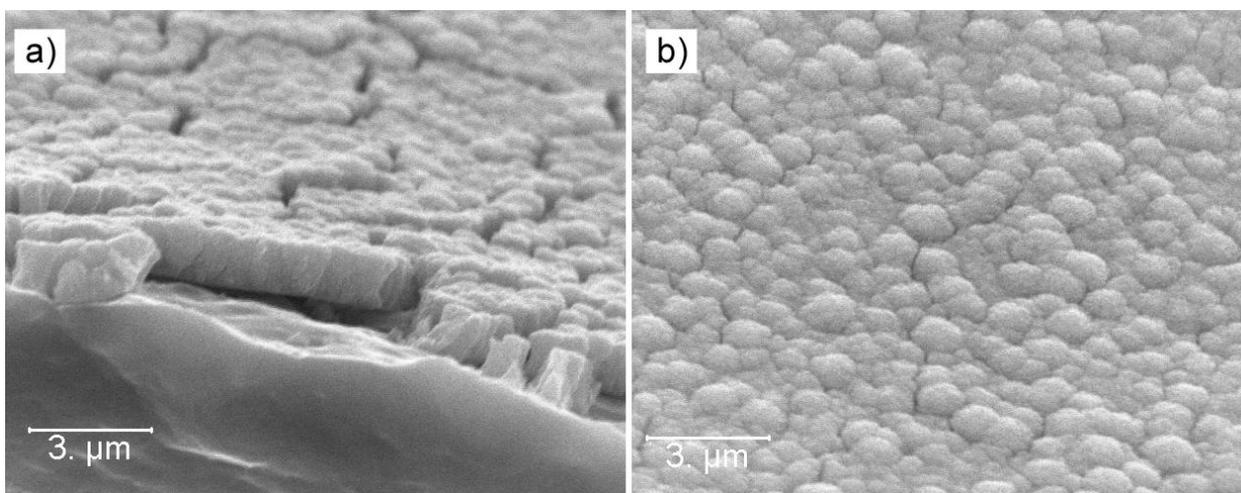


Рисунок 6.5 СЭМ-изображения поперечного сечения и поверхности тонкой пленки WS<sub>2</sub>, полученной магнетронным распылением коммерческой микроструктурной мишени (P = 80 Вт; t = 1,5 ч).

Согласно результатам морфологического анализа, проведенного с помощью сканирующей электронной микроскопии, пленка WS<sub>2</sub> имеет столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно поверхности

подложки. Анализ поперечного сечения (рис. 6.5а) показал, что толщина пленки, распыленной из коммерческой микроструктурной мишени при мощности 80 Вт равна 1,3 мкм. Эти данные хорошо коррелируются с данными стилусной профилометрии, согласно которым средняя толщина пленки, измеренная в разных ее точках, составляла 1,2-1,3 мкм. Размеры агломератов, образованных в процессе роста пленки, составляют порядка 1 мкм (рис. 6.5 б).

Таким образом, можно констатировать, что основной фазой в тонких пленках  $WS_2$ , полученных магнетронным распылением как коммерческой микроструктурной мишени, так и наноструктурной мишени, является 2H- $WS_2$ . Согласно рентгенофазовому анализу, тонкие пленки, нанесенные распылением коммерческой микроструктурной мишени и наноструктурной мишени, показывают различные плоскости ориентации роста пленки. Это может быть связано с различными характерными скоростями роста из-за ряда взаимосвязанных причин. Во-первых, как отмечалось ранее, для нанозернистых мишеней при бомбардировке ионами аргона быстрее происходит разогрев в меньшем локальном объеме. При этом при нанослоистой структуре зерен возможно выбивание из мишени не только отдельных атомов вольфрама и серы, но и субфрагментов нанослоя с сохраненными химическими связями. Встраивание таких субфрагментов в структуру покрытия на подложке должно приводить к регуляризации формируемого покрытия. Во-вторых, при разогреве и перегреве в локальном объеме нанозерна при бомбардировке мишени атомами аргона кинетическая энергия выбиваемых ионов и фрагментов выше, чем в случае микрозерен, поэтому оседая на подложке, они имеют запас энергии, чтобы принять наиболее выгодную кристаллографическую позицию при росте покрытия (рост в направлении кристаллографической оси 002).

## 6.2.2 Свойства пленок $WS_2$ , полученных реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени

В работе Элмера было отмечено [144], что тонкие пленки дисульфида вольфрама можно получать и с помощью реактивного магнетронного распыления. В наших исследованиях [148] подложки из кварца и поверхностно окисленного кремния ( $SiO_2/Si$ ) предварительно покрывались тонкими пленками металлического никелевого или палладиевого промоутера толщиной 20 нм. Далее на слой промоутера напылялся аморфный сульфид вольфрама реакционным магнетронным распылением вольфрама в среде  $H_2S/Ar$ . Кристаллизация аморфной фазы на подложке осуществлялась с помощью нагревателя, температуру которого можно менять в диапазоне от комнатной до 1000 °С. В процессе нагревания температура подложки измеряется с помощью термопары, установленной между нагревателем и подложкой. Температура на поверхности подложки на 150 К ниже температуры между нагревателем и подложкой.

Структурные свойства и фазовый состав пленок были исследованы с помощью рентгеновского дифрактометра Bruker D8, морфология изучалась с использованием сканирующего электронного микроскопа LEO GEMINI 1530. Оптические свойства измерялись с помощью двойного лучевого спектрометра Perkin Elmer Lambda 950 UV/VIS/NIR в диапазоне 200–2500 нм. Фотоактивные свойства исследовались методом измерения микроволновой проводимости с временным разрешением в ИК-диапазоне (28-40 ГГц), где интенсивность возбуждающего лазера Nd:YAG длиной волны 532 нм варьировалась калибровочными фильтрами.

Рисунок 6.6 демонстрирует рентгеновские дифрактограммы пленок  $WS_2$ , кристаллизованных с участием Ni-промоутера на подложке  $SiO_2/Si$ . Толщина кристаллизованных пленок составляет приблизительно 300 нм. С повышением температуры пики интенсивности, соответствующие четным номерам базальных плоскостей ( $002l$ ), резко возрастают. Это связано с тем,

что при температуре выше точки эвтектики бинарной системы Ni-S (637 °C) на границе промоутера и аморфной пленки образуется расплав NiS<sub>x</sub>, который начинает диффундировать от более горячей подложки к поверхности пленки, кристаллизуя аморфный сульфид вольфрама [144]. Как видно из рентгенограммы, после кристаллизации WS<sub>2</sub> в пленке образуются кристаллические фазы сульфидов никеля Ni<sub>7</sub>S<sub>6</sub>, Ni<sub>x</sub>S<sub>6</sub> и Ni<sub>9</sub>S<sub>8</sub>.

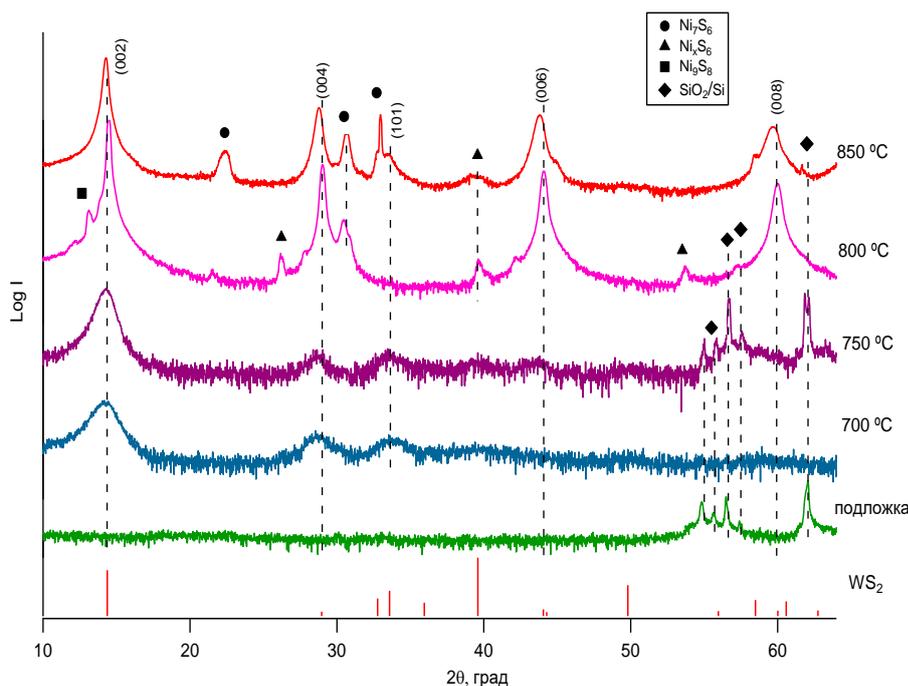


Рисунок 6.6 Рентгенограмма пленок WS<sub>2</sub>, кристаллизованных на Ni-промоутере при различных температурах

Анализируя рисунок 6.6, можно констатировать, что при увеличении температуры кристаллизации от 700 до 850 °C интенсивность пика (002) WS<sub>2</sub> возрастает на несколько порядков и ширина пика на полувысоте уменьшается, что соответствует увеличению среднего размера кристаллитов. Таким образом, пленки WS<sub>2</sub>:Ni, полученные при высоких температурах (более 800 °C), обладают лучшими кристаллическими свойствами в сравнении с пленками, полученными при более низких температурах.

Проведенные электронно-микроскопические исследования выявили морфологические отличия поверхности пленок, кристаллизованных при 700 и 800 °С (рис. 6.7). Результатом процесса кристаллизации при 700°С стало появление на поверхности пленки WS<sub>2</sub>, наряду с мелкими кристаллами WS<sub>2</sub>, четких граненных частиц NiS<sub>x</sub>, которые распределены по всей поверхности, что подтверждено данными рентгенофлуоресцентного анализа. Совершенствование структуры пленки и рост кристаллов WS<sub>2</sub> проходит по механизму растворения-кристаллизации с участием в качестве жидкой фазы расплава состава NiS<sub>x</sub> близкого к составу эвтектики бинарной системы Ni-S. При повышении температуры уменьшается вязкость расплава, увеличивается его растворяющая способность по отношению к WS<sub>2</sub> и ускоряется чрезрасплавный диффузионный массоперенос. Рекристаллизация зерен преобладающей фазы WS<sub>2</sub> идет за счет диффузионного поглощения мелких кристаллов, при этом образуется прямая связь между крупными кристаллами, а расплав вытесняется в межзеренные поры или оказывается включенным внутрь крупных зерен при коалесценции более мелких. Пленка WS<sub>2</sub>, кристаллизованная при 800 °С, получается в виде слоистых вытянутых образований WS<sub>2</sub>, на поверхности которых расположены мелкие частицы NiS<sub>x</sub>. Электронномикроскопический анализ также показал, что при повышенных температурах (выше температуры эвтектики) получаются слоистые частицы WS<sub>2</sub>, при этом, согласно данным рентгеновского анализа, они имеют увеличенные размеры вдоль оси *c*.

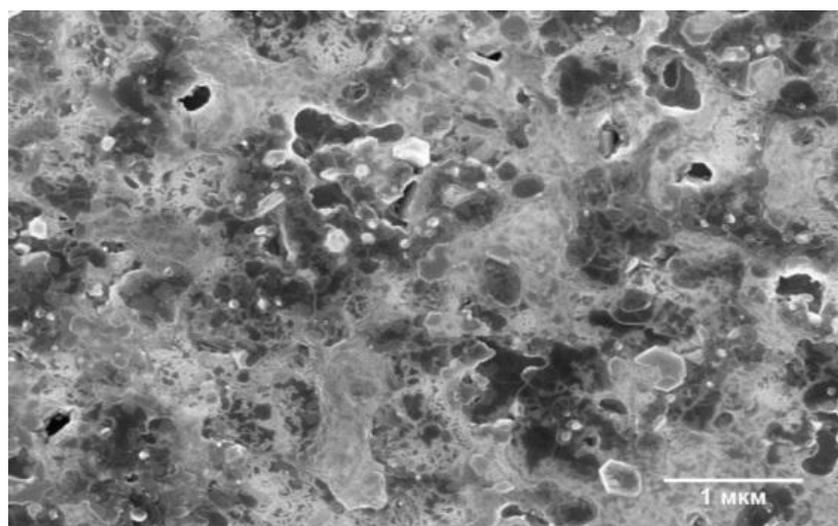
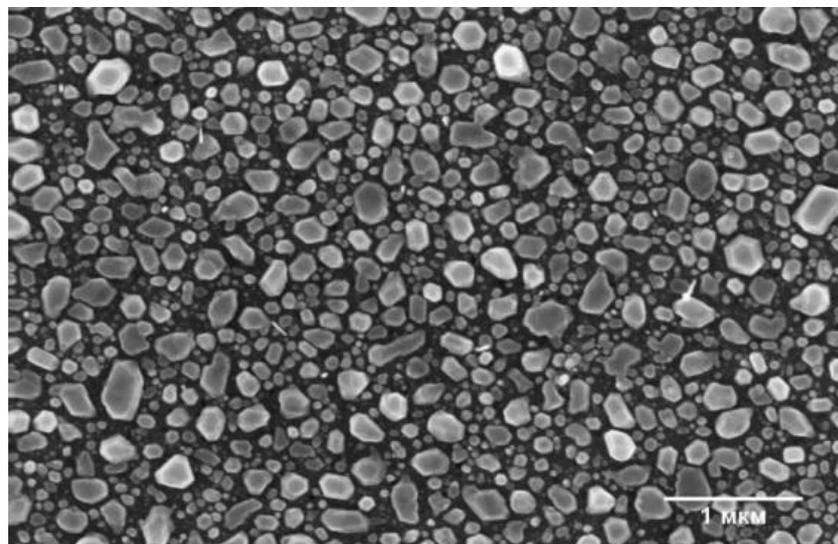


Рисунок 6.7 Микрофотографии пленок  $WS_2$ , кристаллизованных промотором Ni при (a) 700 и (б) 800 °C

На рисунке 6.8 представлена рентгенограмма пленок  $WS_2$ , кристаллизованных промотором Pd на подложке  $SiO_2/Si$ . С повышением температуры пики интенсивности, соответствующие четным номерам

плоскостей (002 $l$ ) резко возрастают, как и в случае кристаллизации с промоутером Ni. Это также связано с тем, что при температуре выше точки эвтектики бинарной системы Pd-S (625°C) образуется жидкость PdS<sub>x</sub>, которая начинает диффундировать к поверхности пленки, кристаллизуя аморфный сульфид вольфрама по описанному выше механизму. На рентгенограмме наряду с основной фазой WS<sub>2</sub> фиксируются рефлексы фаз сульфида палладия PdS и Pd<sub>16</sub>S<sub>7</sub>.

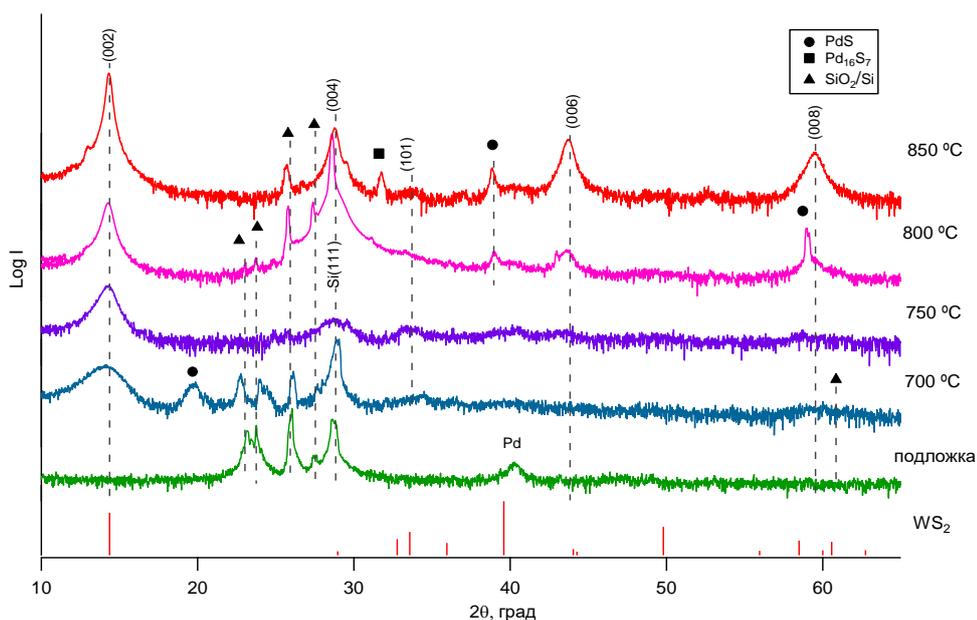


Рисунок 6.8 Рентгенограмма пленок WS<sub>2</sub>, кристаллизованных промоутером Pd при различных температурах

Из рисунка 6.8 видно, что при увеличении температуры от 700 до 850 °C интенсивность пика (002) значительно возрастает, а ширина пика на полувысоте уменьшается, что свидетельствует о совершенствовании кристаллической структуры и увеличении среднего размера кристаллитов. Таким образом, пленки WS<sub>2</sub>, полученные при высоких температурах (более 800 °C) на Pd промоутере, обладают лучшими кристаллическими

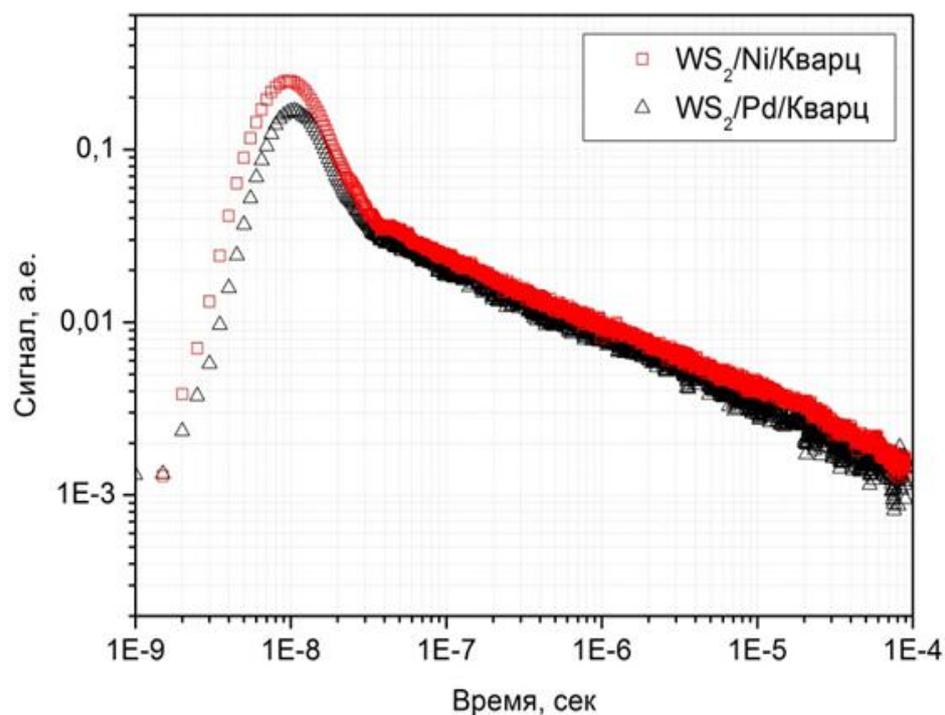


Рисунок 6.9 Микроволновая проводимость с временным разрешением пленок  $WS_2$ , кристаллизованных промоторами Ni и Pd при  $850^\circ C$  на кварцевой подложке.

свойствами в сравнении с пленками, полученными при более низких температурах.

Исследования фотопроводимости показали, что пленки, кристаллизованные при  $750^\circ C$  и ниже, не показали никаких фотоактивных свойств, тогда как пленки, полученные при температуре  $800^\circ C$  и выше, проявили фотоактивность. Согласно рентгеновскому анализу, при температурах выше температуры эвтектики Me-S пленки получаются с наилучшими кристаллическими свойствами, т.е. с наименьшей концентрацией дефектов, на которых возбужденные носители заряда могут интенсивно рекомбинировать. Из рисунка 6.9 видно, что сигналы, соответствующие подвижности и концентрации носителей заряда для  $WS_2:Ni$  выше чем для  $WS_2:Pd$ . Скорость возбуждения носителей заряда напрямую зависит от степени дефектности материала, поскольку фотовозбужденные носители заряда будут рекомбинировать быстрее в пленке, в которой больше

концентрация дефектов. Согласно рентгеновскому анализу пленка  $WS_2:Ni$  кристаллизуется лучше, чем  $WS_2:Pd$ , и поэтому сигналы проводимости для  $WS_2:Ni$  выше, чем для  $WS_2:Pd$ . В работе Брункена [149] показано, что исследование топографии пленки  $WS_2$ , кристаллизованной Ni-промоутером, с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) приводит к коротким замыканиям от кантилевера (АСМ) к обратному контакту через пленку. Короткое замыкание происходит через границы между кристаллитами  $WS_2$ , где располагались частицы промоутера.

К увеличению фотопроводимости может привести удаление из пленки образованных промоутерами сульфидов металлов  $MeS_x$ , которые могут служить активными центрами рекомбинации возбужденных электронно-дырочных пар. Таким образом, с одной стороны промоутеры способствуют улучшению кристаллических свойств  $WS_2$ , а с другой стороны приводят к рекомбинации носителей заряда. Для получения пленок с большей проводимостью требуется решение задачи удаления металлических промоутеров или их металлоподобных сульфидов из пленки.

### 6.3. Получение тонких пленок диселенида вольфрама реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени

#### 6.3.1 Получение тонких пленок диселенида вольфрама с Ni- и Pd-промоутером

Тонкие пленки селенида вольфрама получали магнетронным распылением вольфрамовой мишени с участием никелевого и палладиевого промоутеров в реакционной среде, состоящей из смеси газов аргона и селеноводорода. При этом возможно осаждение пленок селенида вольфрама с разной степенью стехиометрии, не исключая в процессе осаждения захват избыточных (несвязанных) атомов селена. Принимая во внимание, что

соединением с наибольшим содержанием селена является  $WSe_3$  [150], можно предположить, что избыточный селен в пленке может присутствовать в виде элементарного Se без образования химической связи. Нагревание селенида вольфрама приводит к испарению избыточного селена. При температурах от 80 до 200 °C испаряется основная часть селена, при этом формируется пленка, толщина которой составляет приблизительно 270 нм. Влияние температуры нагрева на состав  $WSe_{2+x}$  проиллюстрировано на рисунке 5.10. Согласно Л. Мозеру [150] стехиометрический  $WSe_3$  разлагается при температуре 220 °C, что приводит к ступенчатому изменению концентрации селена. Полученные пленки  $WSe_{2+x}$  показали плавное изменение содержания селена в обозначенном диапазоне температур, что свидетельствует о постепенном превращении аморфной пленки. Состав пленки селенида вольфрама  $[Se/W]=2,3$  при температуре 350 °C близок к стехиометрическому диселениду вольфрама  $[Se/W]=2$ , а соотношение  $[Se/W]=1,99$  достигается при 500 °C. Испарение селена из пленки  $WSe_{2+x}$  начинается при температуре, меньшей на 100 °C, чем температура разложения сверхстехиометрического сульфида вольфрама или молибдена [151]. Пленка сверхстехиометрического состава  $WSe_{2+x}$  в процессе испарения ведет себя так же, как и соответствующие сульфиды.

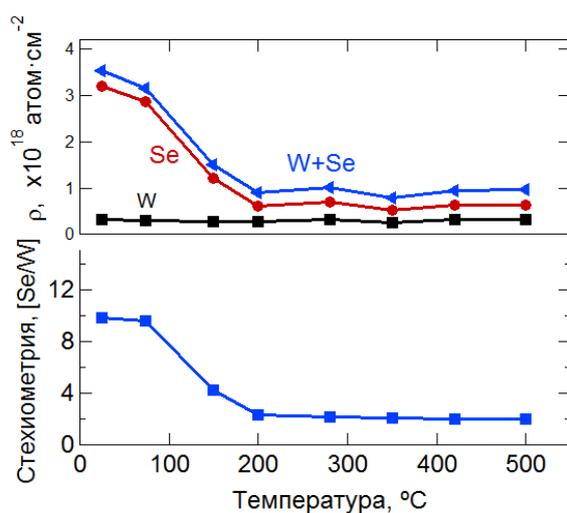


Рисунок 6.10 Зависимость стехиометрии  $[Se/W]$  и плотности атомов пленки  $WSe_{2+x}$  от температуры

При температурах от 1820 °С до 500 °С вольфрам может растворяться в палладии, порядка 21,5 ат. %. По достижении температуры эвтектики бинарной системы Pd-Se 383 °С (рис. 6.11), что существенно ниже температуры эвтектики Ni-S (637 °С) и Pd-S (625 °С), начинается процесс перекристаллизации диселенида вольфрама. Следует учесть, что указанные температуры ниже температуры эвтектики Ni-Se - 750°С (рис. 6.12). Известно, что вольфрам может эффективно растворяться с образованием твердого раствора в Ni, и для этого требуется сравнительное исследование процессов кристаллизации диселенида вольфрама, в которых участвует Ni-промоутер.

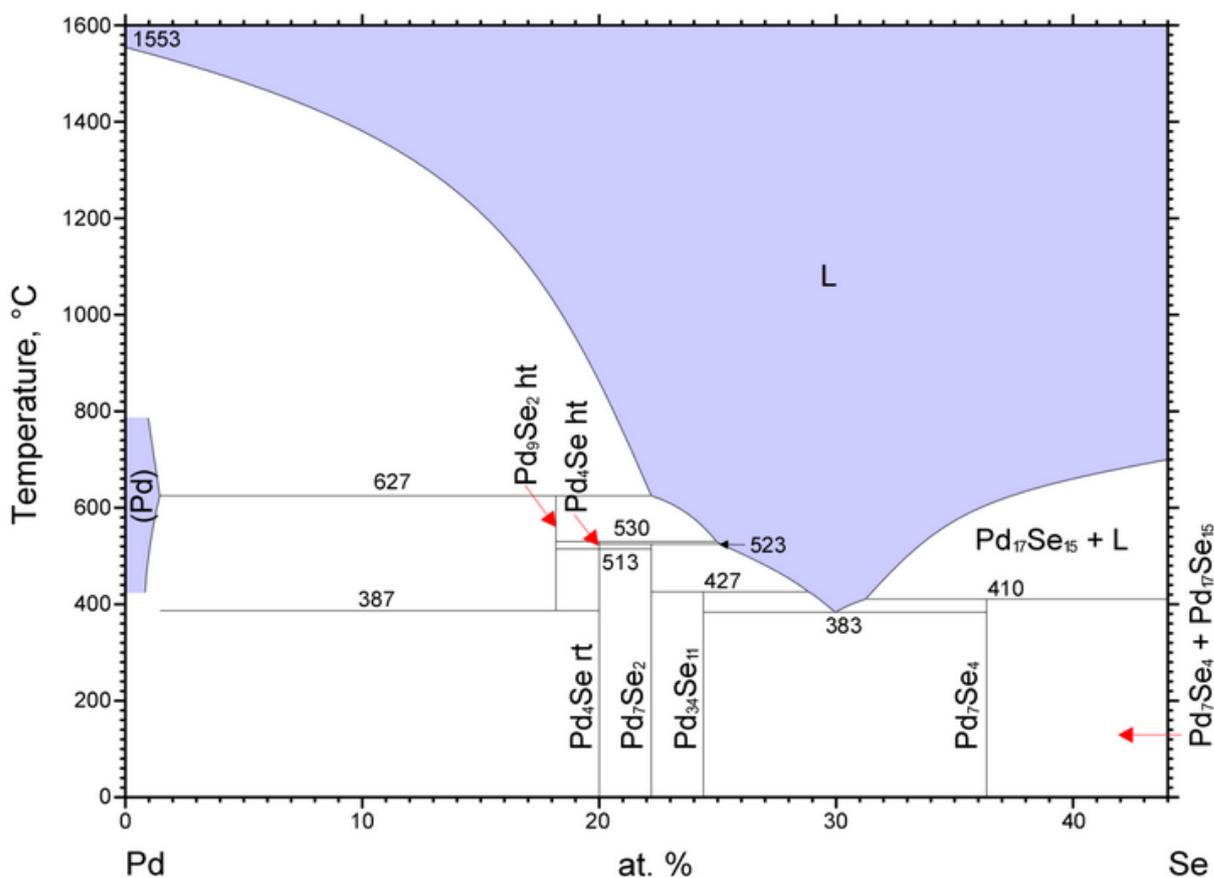


Рисунок 6.11 Фазовая диаграмма Pd-Se [152]

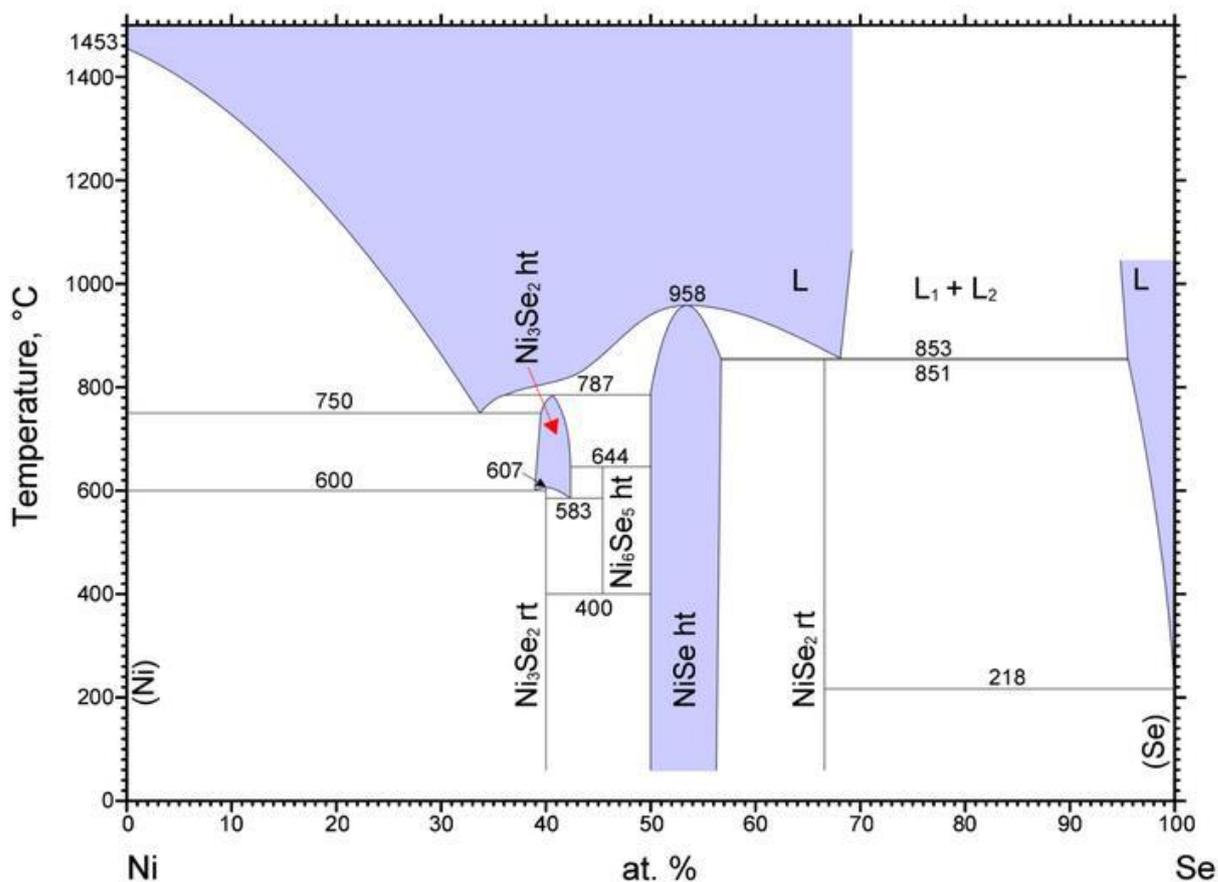


Рисунок 6.12 Фазовая диаграмма Ni-Se [153]

### 6.3.2 Анализ структуры пленок $WSe_2$ методом рентгеновской дифрактометрии

В данном разделе представлены результаты исследования влияния температуры нагрева на процессы кристаллизации аморфного селенида вольфрама. Можно наблюдать увеличение интенсивности дифракционного рефлекса (002) с увеличением температуры на рисунках 6.13 и 6.14, при этом регистрируется смещение угла  $2\theta$  в сторону, соответствующую уменьшению межплоскостного расстояния вдоль оси  $c$  (рис. 6.15). Увеличение межплоскостного расстояния при низких температурах, по-видимому, обуславливается более высокой концентрацией дефектов упаковки и дислокаций в пленке, что свойственно соединениям такого вида, например

WS<sub>2</sub> [154]. При достижении предела растворимости при более высоких температурах, происходит диффузия избыточного диселенида вольфрама из капель Pd(Ni)Se<sub>x</sub>, при этом формируются кристаллиты слоистого вида, вытянутые вдоль плоскости (001). Такие процессы ориентированного роста пластинчатых нанокристаллов имеют механизм сходный с предложенным в работе [155] механизмом роста нановолокнистых кристаллов кремния. Рисунок 6.15 свидетельствует об увеличении размеров областей когерентного рассеяния D и интенсивности пика (002) на несколько порядков (для Pd - 97 и Ni - 40), что связано с тем, что увеличение температуры ведет к росту размеров кристаллитов и лучшей окристаллизованности структуры. При увеличении температуры от 280 до 550 °C для пленок WSe<sub>2</sub>:Pd средний размер кристаллитов D увеличивается от 5 до 67 нм, а для пленок WSe<sub>2</sub>:Ni от 2 до 53 нм при увеличении температуры от 420 до 550 °C. Эффект кристаллизации аморфного WSe<sub>x</sub> с Pd-промоутером начинается при более низких температурах, чем в случае Ni, о чем свидетельствует увеличение интенсивности рефлекса (002). Это обуславливается температурой эвтектики Pd-Se (383 °C) [153], которая значительно ниже температуры эвтектики Ni-Se (750 °C) – таблица 6.1. При 500 °C для пленки WSe<sub>2</sub>:Pd интенсивность рефлекса (002) существенно выше интенсивности WSe<sub>2</sub>:Ni, что позволяет сделать предположение о более совершенной структуре пленки WSe<sub>2</sub>:Pd в сравнении с WSe<sub>2</sub>:Ni.

Таблица 6.1 Эвтектические температуры бинарной системы металл-сера (Me-S) и металл-селен (Me-Se), и растворимость вольфрама в соответствующем металле (промоутер) [153]

| Металл (Me) | T <sub>эв</sub> , °C (Me-S) | T <sub>эв</sub> , °C (Me-Se) | T <sub>пл</sub> , °C (Me) | c <sub>S</sub> , ат.% | c <sub>Se</sub> , ат.% | Растворим. Me-W, ат.% | T <sub>пл</sub> , °C |
|-------------|-----------------------------|------------------------------|---------------------------|-----------------------|------------------------|-----------------------|----------------------|
| Co          | 360                         | 910                          | 1495                      | 54,4                  | 44,5                   | 21                    | 1471                 |
| Fe          | 988                         | 790                          | 1538                      | 38,8                  | 73                     | 14,3                  | 1548                 |
| Ni          | 637                         | 750                          | 1455                      | 64                    | 40,9                   | 20,6                  | 1500                 |
| Pd          | 625                         | 383                          | 1555                      | 70                    | 32                     | 21,5                  | 1820                 |
| Rh          | 925                         | 900                          | 1963                      | 37,6                  | 42                     | 19                    | 2100                 |

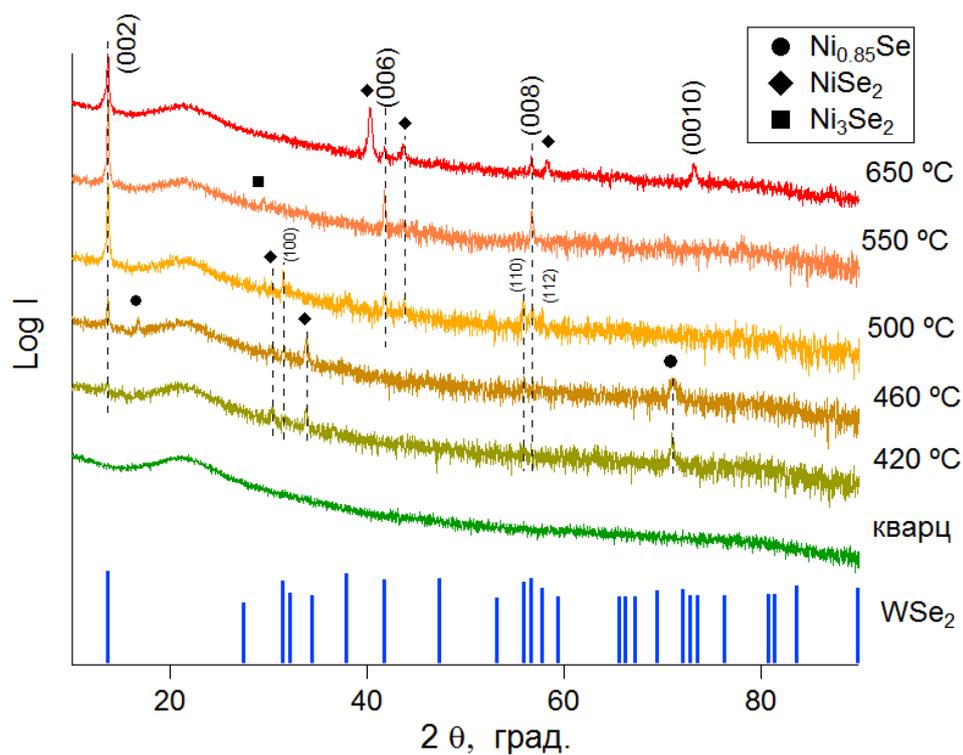


Рисунок 6.13 Рентгенограмма пленок  $WSe_2$ , кристаллизованных с участием Ni при различных температурах на кварцевой подложке

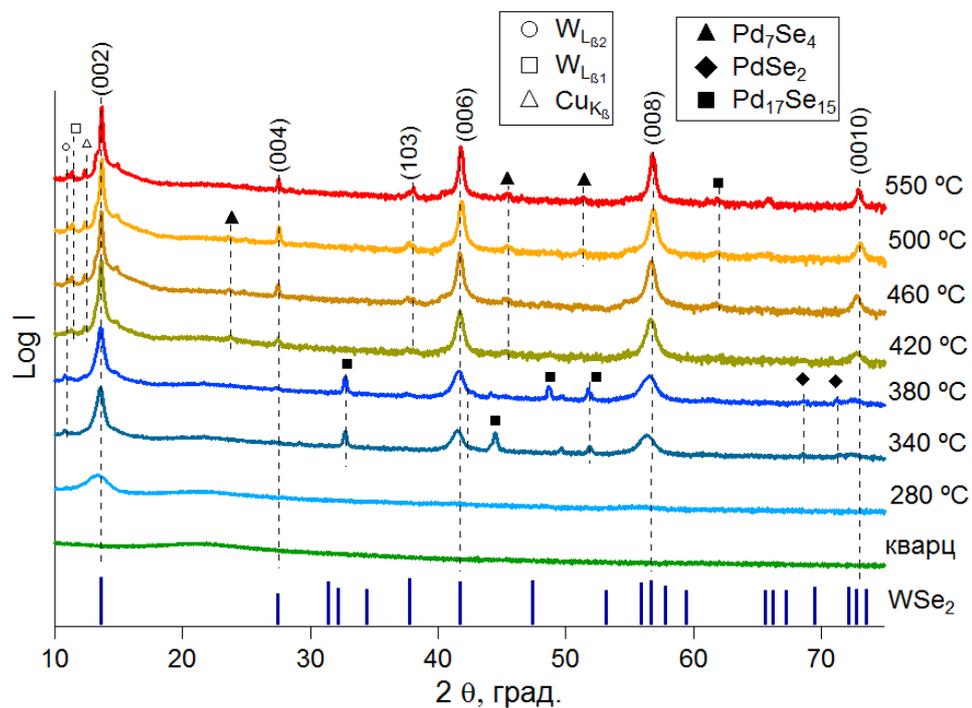


Рисунок 6.14 Рентгенограмма пленок  $WSe_2$ , кристаллизованных с участием Pd при различных температурах на кварцевой подложке

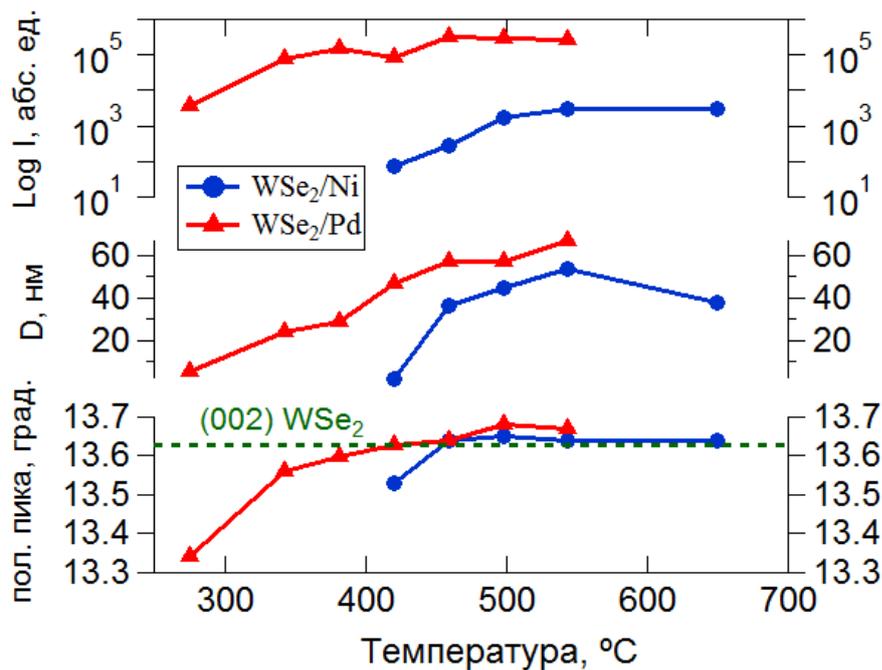


Рисунок 6.15 Характеристики рентгеновского пика (002) пленок WSe<sub>2</sub>, кристаллизованных с участием Ni и Pd при различных температурах

### 6.3.3 Исследования пленок WSe<sub>2</sub> методом кривых качания

Метод качания пленок, при фиксированном угле дифракции рентгеновских лучей, является одной из дополнительных аналитических методик, которые позволяют получать информацию об ориентации кристаллитов и текстуре пленок. Кривые качания пленок WSe<sub>2</sub>, кристаллизованных с участием Ni и Pd, представлены на рисунке 6.16а. Рисунок наглядно иллюстрирует, что Pd кристаллизует пленки лучше, чем Ni, а чем также свидетельствуют данные рентгеновского анализа (рис. 6.13 и 6.14). Согласно методике кривых качания определяется интенсивность пика дифракции (002) при отклонении образца относительно нормали к подложке. По сути, ширина кривой качания является мерой ориентированности кристаллитов на подложке, так как описывает отклонение оси кристаллитов WSe<sub>2</sub> от направления нормали к подложке. Узкая ширина кривой качания определяет более выраженную (001) текстуру кристаллитов, что, в свою

очередь, приводит к менее искаженной границе зерен. Как результат, структура пленок значительно улучшается в плане их электронной проводимости. Численно ширину кривых качания характеризовали на полувысоте пика (ШПВ). Высокие и узкие рефлексы свидетельствуют о том, что пленки с сильно ориентированной текстурой в плоскости (001) получаются при более высоких температурах. Рисунок 6.16б иллюстрирует зависимость параметров рефлекса (002) от температуры кристаллизации. Пленки, кристаллизованные при 500 и 550 °С, характеризуются наилучшей текстурой. Положения рефлексов (002), которые практически соответствуют положению эталонного порошка  $WSe_2$  (JCDPS 38-1388) также свидетельствуют о высокой степени окристаллизованности пленок. Иными словами, в пленках имеется небольшое количество дефектов, в случае наличия которых, как правило, происходит увеличение межплоскостного расстояния (002).

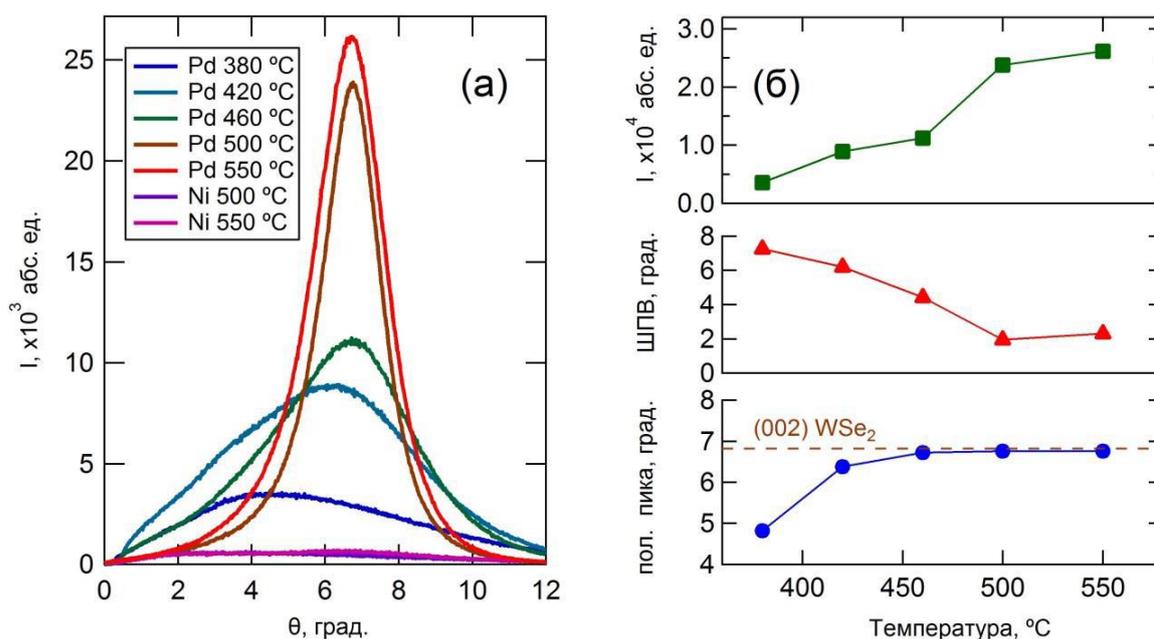


Рисунок 6.16 Кривые качания пленок  $WSe_2$ , кристаллизованных с участием Ni и Pd при различных температурах (а); параметры пика интенсивности (002) для пленок  $WSe_2$ , кристаллизованных с участием Pd (б)

#### 6.3.4 Особенности морфологии пленок $WSe_2$ :Pd

При нагревании возможны существенные изменения в морфологии пленок  $WSe_2$  (рис. 6.17). Так для пленки, нагретой до  $280\text{ }^\circ\text{C}$ , характерна гладкая поверхность, при этом не наблюдается признаков кристаллизации (рис. 6.17а). Диффузионная подвижность палладия увеличивается и происходит его диффузия от подложки к поверхности пленки, когда температура сравнима с температурой эвтектики (порядка  $340\text{ }^\circ\text{C}$ ). С участием промотора формируется соединение переменного состава  $PdSe_x$ , при этом распределение палладия в процессе диффузии регулирует содержание и количественный состав соединения по толщине пленки. Когда промотор достигает поверхности пленки, появляются условия, при которых начинаются его коалесценция и кристаллизация - появление крупных частиц на поверхности пленки (рис. 6.17б). Согласно данным рентгеновского и энергодисперсионного анализов образцов (рис. 6.18), для кристаллитов промотора характерна кубическая модификация селенида палладия  $Pd_{17}Se_{15}$ , свойства которого приводятся в работе Геллера [156]. Рентгенофлуоресцентный анализ показал, что кроме крупных частиц промотора  $PdSe_x$  на поверхности пленки содержатся мелкие кристаллиты селенида вольфрама. Вполне вероятно, что в объеме пленки также имеются подобные кристаллиты. При диффузии от поверхности подложки к поверхности пленки палладий может формировать метастабильные фазы селенида переменного состава, когда в ассоциированный ансамбль включаются локально взаимодействующие атомы палладия, селена и вольфрама. При этом образуются метастабильные ассоциаты переменного типа  $PdSe_xW_y$  с учетом наличия химических соединений – селенидов и вольфрама и палладия, а также взаимной растворимости вольфрама в палладии и палладия в вольфраме. Распад метастабильного ассоциата и дальнейшее диффузионное движение атомов палладия к поверхности пленки сопровождается формированием соединения  $WSe_2$  при участии оставшихся

атомов вольфрама и селена. Участвуя в реакции, понижая энергетический барьер, и выходя из нее в неизменном виде, палладий играет роль катализатора.

Если температура повышается выше температуры эвтектики Pd-Se [157] до 420 °С (рис. 6.17в), то промоутер начинает пересыщаться селенидом вольфрама и вызывает перекристаллизацию мелких кристаллитов селенида вольфрама. Увеличение интенсивности рефлекса (002) и среднего размера кристаллита  $WSe_2$  (рис. 6.16) может свидетельствовать о совершенствовании кристаллической структуры и росте кристаллов. Гексагональные и треугольные частицы промоутера  $PdSe_x$  формируются при данной температуре на поверхности пленки. При 500 °С происходит дальнейшая кристаллизация пленки, при этом формируются крупные кристаллиты  $WSe_2$  без разрывов на поверхности (рис. 6.17г).  $WSe_2$  промоутер может вытесняться в межзеренные границы при латеральном росте кристаллитов, а затем кристаллизоваться в виде гексагональных частиц. Иными словами, существенное изменение размеров и формы кристаллитов  $WSe_2$  и их распределения в пленке происходит в результате повышения температуры. Также можно отметить, что имеется некоторое снижение количества кристаллов промоутера  $PdSe_x$ , при этом наблюдается совершенствование их кристаллографической формы, в основном гексагональной. СЭМ-изображения структуры - проекции взгляда (сканирования) сверху, поэтому, если содержание палладия постоянно, то видимое число частиц промоутера может уменьшаться вследствие совершенствования их структуры и роста кристаллов в кристаллографической плоскости, перпендикулярной поверхности пленки. Исследования поперечного среза пленки (рис. 6.19) подтверждают это предположение.

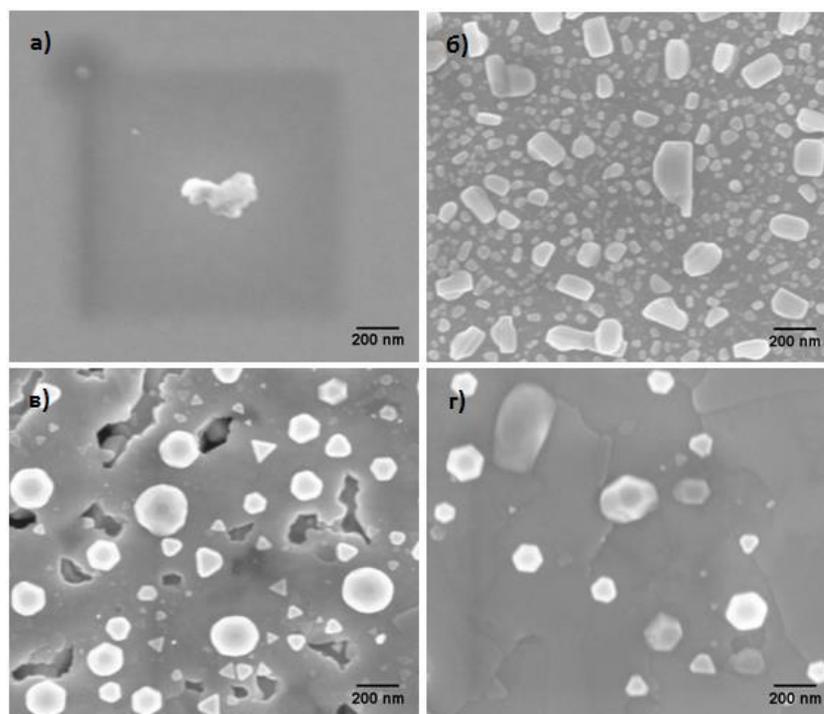


Рисунок 6.17 СЭМ-изображения пленок  $WSe_2$ , кристаллизованных с Pd-промоутером при а) 280 °C, б) 340 °C, в) 420 °C и г) 500 °C

### 6.3.5 Элементный анализ пленок $WSe_2$ :Pd

Распределение Pd, W и Se на поверхности пленки  $WSe_2$ , полученной в присутствии Pd-промоутера при 340°C представлено на рисунке 6.18. Яркие пятна соответствуют наибольшей концентрации Pd на карте распределения Pd-L, локализирующегося в форме сгустков строго в определенных областях. Для данных областей характерна невысокая концентрация вольфрама на карте распределения элемента W. Распределение селена достаточно однородно по всей поверхности. Крупные частицы относятся к сульфиду палладия, а более мелкие соответствуют сульфиду вольфрама, исходя из результатов сопоставления микрофотографий с картами распределения элементов. Согласно этим данным, диффузия атомов палладия к поверхности пленки начинается при температурах ниже температуры эвтектики Pd-Se, при этом происходит кристаллизация  $WSe_2$  в соответствии с приведенным

механизмом, а также формирование и локализация в виде кристаллических частиц соединения  $\text{PdSe}_x$ .

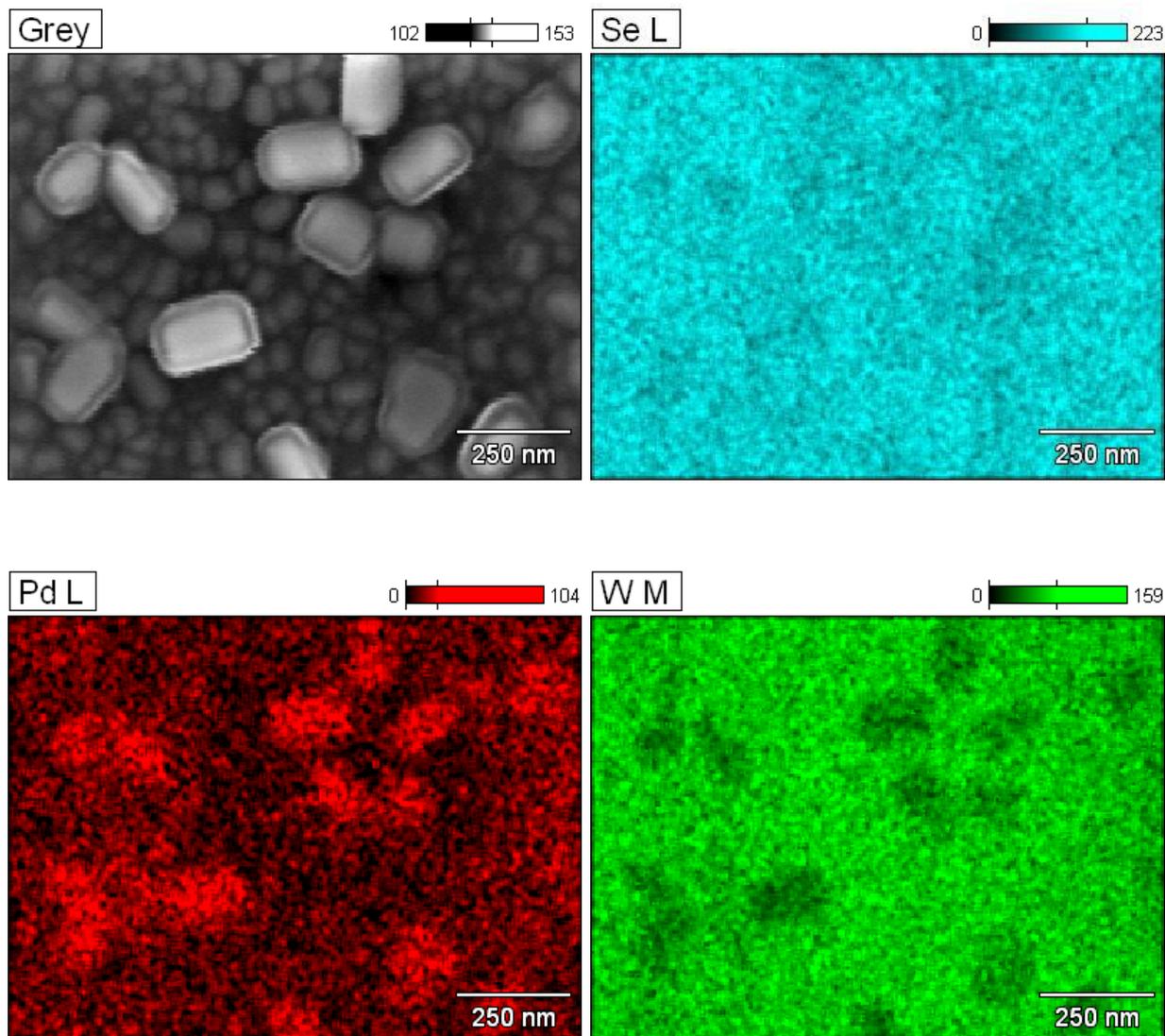


Рисунок 6.18 Распределение элементов на поверхности пленки  $\text{WSe}_2$ , кристаллизованной с Pd-промоутером при  $340\text{ }^\circ\text{C}$

### 6.3.6 Особенности микроструктуры пленок $\text{WSe}_2:\text{Pd}$

Наряду со сканирующей электронной микроскопией, для исследования микроструктуры полученных пленок  $\text{WSe}_2$  использовался метод просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ). Микрофотография поперечного среза тонкой пленки  $\text{WSe}_2$ , кристаллизованной с Pd-

промоутером при  $340^{\circ}\text{C}$ , представлена на рисунке 6.19. Из-за разности температуры и концентрации между поверхностями подложки и пленки частицы сульфида палладия формируются на поверхности пленки, а сама пленка  $\text{WSe}_2$  кристаллизуется в процессе диффузии палладия от поверхности подложки. Кристаллиты  $\text{PdSe}_x$  еще не обладают совершенной кристаллографической огранкой. Однако, учитывая результаты СЭМ (рис.6.17б), можно полагать, что на данной стадии формирования и кристаллизации  $\text{PdSe}_x$  для его кристаллитов больше характерна кубическая форма. При увеличении температуры и совершенствовании структуры наблюдаются преобразования формы кристаллитов от кубической к тригональной и далее к гексагональной, при этом начало данного процесса прослеживается уже при  $340^{\circ}\text{C}$ , когда на кубическом основании начинает расти (перекристаллизовываться) кристаллит с гексагональной формой (шляпка «грибка» на рисунке 6.19). Исследование указанной области пленки с помощью ПЭМ высокого разрешения (рис. 6.19) показало, что она состоит из кристаллитов  $\text{WSe}_2$ , образующих при коалесценции пленку, кристаллизованную в плоскости (001) и характеризующую заметными нарушениями сплошности. Впрочем, следует отметить, что поликристаллиты расположены вдоль плоскости (001) неравномерно, о чем свидетельствует отклонение оси  $c$  кристаллитов относительно нормали к поверхности подложки и подтверждается данными, полученными методом качания пленки (рис. 6.16). Размеры кристаллитов вдоль оси  $c$  не больше 30 нм (рис.6.20), и это сопоставимо с размером областей когерентного рассеяния пленки (рис. 6.20).

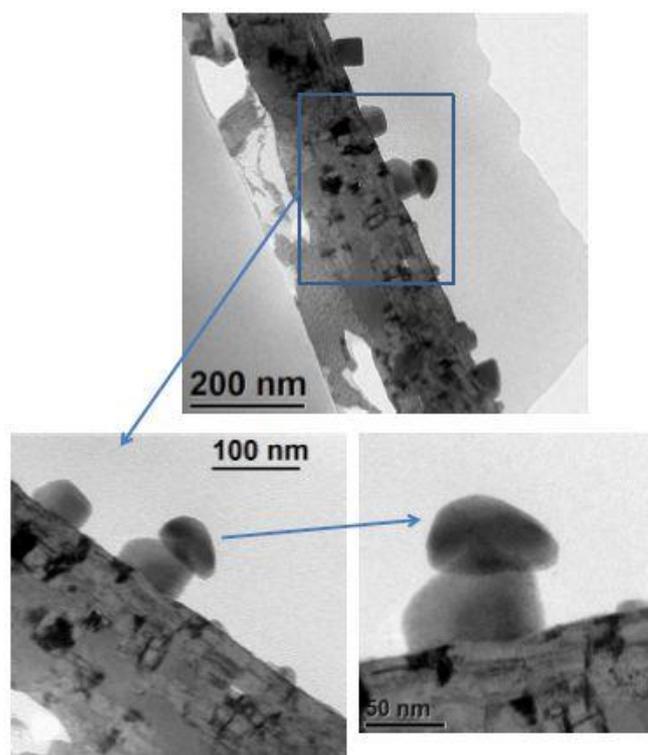


Рисунок 6.19 ПЭМ-фотографии поперечного среза пленки  $WSe_2$ , кристаллизованной с участием Pd при  $340\text{ }^\circ\text{C}$ .

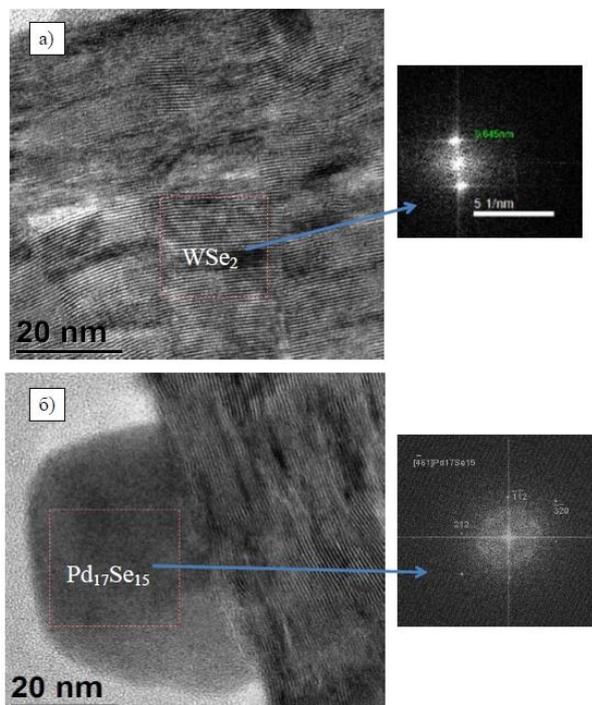


Рисунок 6.20 ПЭМ-фотографии и электронограммы: а - слоистой структуры пленки  $WSe_2$ , кристаллизованной с участием Pd при  $340\text{ }^\circ\text{C}$  в плоскости  $(002)$ , б - промотора  $Pd_{17}Se_{15}$  в плоскости  $(\bar{4}61)$  (б)

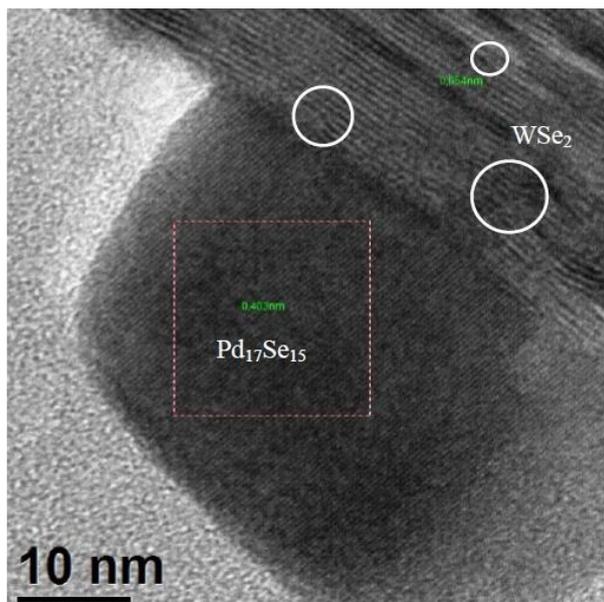


Рисунок 6.21 ПЭМ-фотография границы между промоутером  $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$  и  $\text{WSe}_2$  на поверхности пленки

Методом электронной дифракции исследовалась структура пленки дисульфида вольфрама и промоутера селенида палладия. Результаты анализа по дифракции электронов на кристаллитах  $\text{WSe}_2$  и  $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$  в обратном пространстве представлены на рисунке 6.20. Структурные параметры кристаллитов рассчитывались, исходя из расстояния между узлами дифракции в обратном пространстве. Расчеты показали, что параметр  $c$  гексагональной решетки  $\text{WSe}_2$  равен  $12,9 \text{ \AA}$ , тогда как для кубической модификации  $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$  -  $8,06 \text{ \AA}$ , что сравнимо со значениями, указанными в [156]. Для структуры кристаллита  $\text{Pd}_{17}\text{Se}_{15}$  не характерны кристаллографические дефекты (рис. 6.21), при этом дефекты упаковки и дислокации в достаточной мере свойственны для  $\text{WSe}_2$ . Для локальной области пленки  $\text{WSe}_2$  параметр решетки сравним с эталонным образцом -  $12,937 \text{ \AA}$  (JCPDS 38-1388). Пленка  $\text{WSe}_2$  на кварцевой подложке представлена слоистой структурой, при этом отдельный слой представляет тройной слой атомов Se-W-Se, где связь внутри химическая, а между слоями – ван-дер-ваальсова (рис. 6.21 и 6.22), типичная для дихалькогенидов

металлов [158,159]. На поверхностных неоднородностях подложки ориентация кристаллитов  $WSe_2$  изменяется (показано стрелками), при этом наблюдаются плоскости двойникования. В конечном итоге, на эпитаксиальный рост пленки при кристаллизации решетки  $WSe_2$  влияют углубления (канавки) и неоднородности поверхности, имеющиеся на кварцевой подложке.

С увеличением разрешения (рис.6.21) обнаруживается, что кристаллографические плоскости в кристаллитах  $Pd_{17}Se_{15}$  формируются в направлении перпендикулярном поверхности пленки (плоскостям 001  $WSe_2$ ). Межплоскостное расстояние, рассчитанное по изображению на рисунке 6.21, по значению близко к значениям, измеренным методом электронографии.

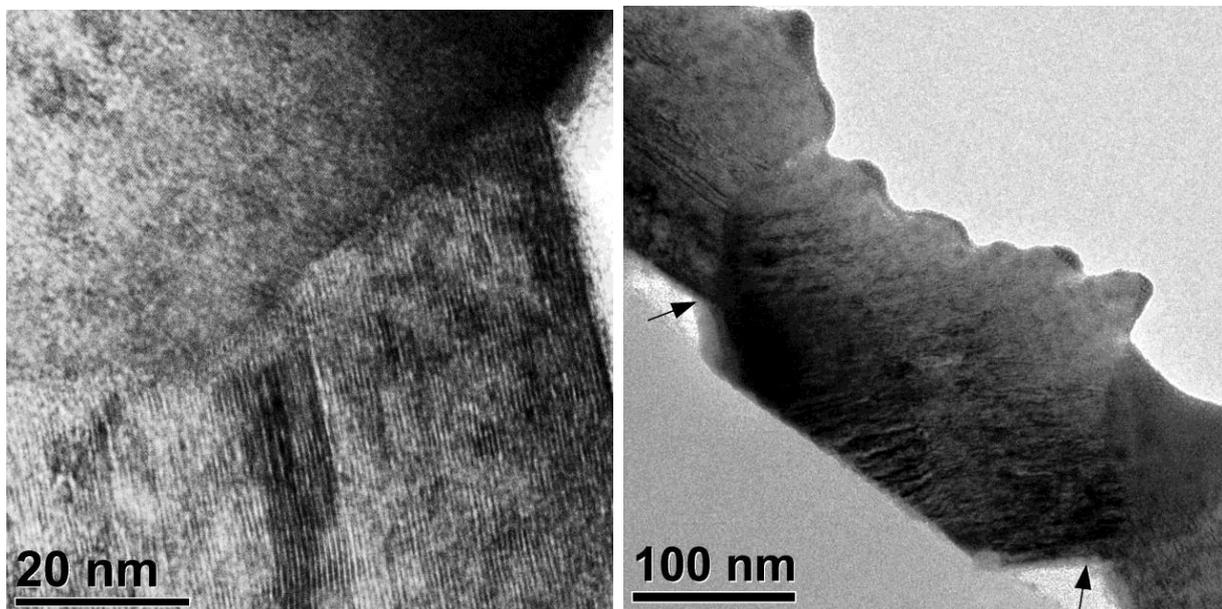


Рисунок 6.22 ПЭМ-фотографии пленки  $WSe_2$ , кристаллизованной с Pd-промоутером при  $550^\circ C$  на границе с кварцевой подложкой

### 6.3.7 Оптические свойства пленок $WSe_2: Pd$

Изменение коэффициента поглощения падающего света в зависимости от энергии фотона (длины волны) для пленок  $WSe_2$ , кристаллизованных с участием промоутера Pd при различных температурах, показано на рисунке 6.23а. Коэффициент поглощения уменьшается с увеличением температуры,

что обусловлено совершенствованием кристаллической структуры пленки и повышением ее пропускания. Соответствующий экситону А пик сужается при температурах выше 380°C. Этот пик относится к переходу электрона из расщепленной валентной зоны в зону проводимости [160-162]. В зависимости от температуры коэффициент поглощения изменяется в диапазоне  $1 \cdot 10^5 - 3 \cdot 10^5 \text{ см}^{-1}$ . Частицы промоутера в структуре пленки, по-видимому, и обуславливают медленный спад коэффициента поглощения ниже 1,5 эВ, так как они имеют ширину запрещенной зоны меньше, чем для  $\text{WSe}_2$  - 0,4 эВ для  $\text{PdSe}_2$  и 0,2 эВ для  $\text{PdSe}$ , соответственно [163, 164]. На рисунке 6.23а пунктирная линия согласуется с информацией для пленки  $\text{WSe}_2$ , полученной селенизацией пленки вольфрама в работе Ягер-Валдау [164]. Экспериментальные результаты, опубликованные в [165] и представленные на рисунке 6.23, также хорошо согласуются с литературными данными.

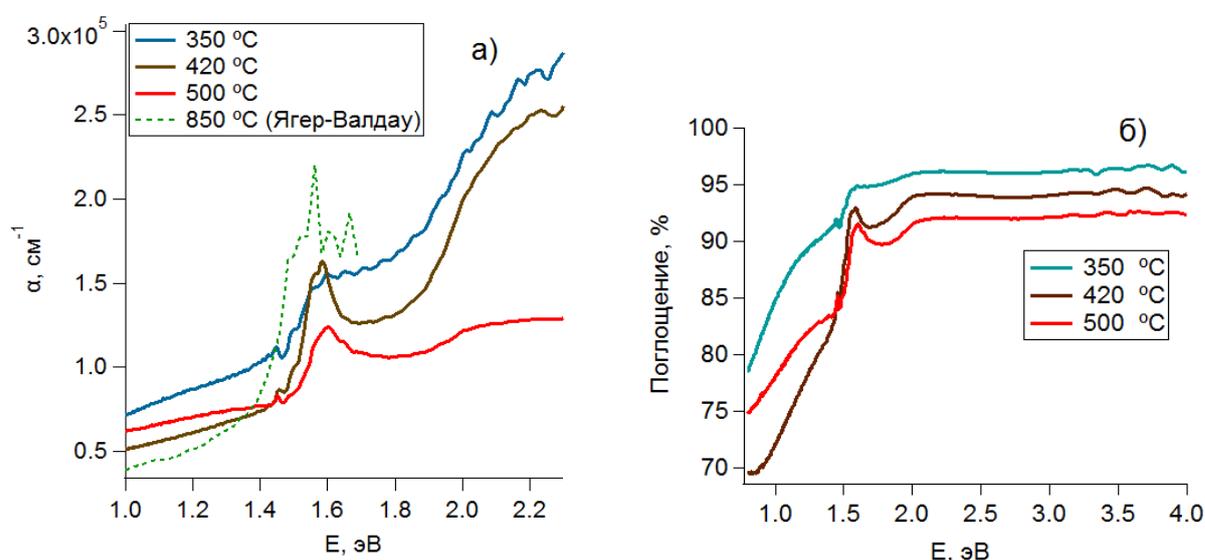


Рисунок 6.23 Зависимость а) коэффициента поглощения  $\alpha$  и б) поглощения (%) пленки  $\text{WSe}_2:\text{Pd}$  от энергии падающего фотона

Зависимость поглощения пленок  $\text{WSe}_2$  от энергии падающих на пленку квантов (рис. 6.23б) вычислялась по формуле  $\Pi = 1 - (T + R)$ , где  $T$  - пропускание

и R- отражение в процентах. Величина поглощения с увеличением энергии квантов изменяется образом, сходным с коэффициентом поглощения (рис.6.23а). О высокой поглощающей способности тонких пленок WSe<sub>2</sub> также свидетельствует повышение энергии падающих квантов с 0,8 эВ до 2 эВ, которое приводит к значительному усилению поглощения фотонов до 92-96 % для пленок WSe<sub>2</sub>:Pd, кристаллизованных при 350 °С, 420 °С и 500 °С.

### 6.3.8 Исследование фотоактивных свойств пленок WSe<sub>2</sub>

Метод измерения микроволновой проводимости с временным разрешением использовался для исследования фотоактивных свойств пленок WSe<sub>2</sub> на кварцевой подложке без металлического обратного контакта. Суммарная подвижность электронов и дырок  $\Sigma\mu=\mu_h+\mu_e$ , умноженная на квантовый выход  $\phi$ , представлена на рисунке 6.24. Согласно данным работы [166] для различных пленок она может быть представлена выражением  $\phi\Sigma\mu$ . Исследования показали, что для пленок WSe<sub>2</sub>:Ni характерна подвижность порядка  $5 \cdot 10^{-2} \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , а для пленок WSe<sub>2</sub>:Pd -  $1 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при температуре 500 °С и выше. Данные результаты хорошо коррелируют с кристаллографическими свойствами пленок при высоких температурах, когда лучше кристаллизуется Pd, чем Ni (рис.6.16). Наличие значительного количества центров рекомбинации носителей заряда объясняет факт, что пленки WSe<sub>2</sub>:Pd, кристаллизованные при 450°С и ниже, не проявляют фотоактивность, несмотря на хорошие кристаллографические свойства.

Экспериментальное определение активных центров рекомбинации в таких пленках затруднено вследствие недостаточной инструментальной точности рентгеновской дифрактометрии. Экспериментально подтверждено влияние дефектности структуры пленки на ее фотоактивность. Пленка, не обладающая фотоактивностью и кристаллизованная с Pd-промоутером при 380 °С, была кристаллизована повторно при температуре 550 °С. При

измерении фотоактивности эта пленка показала эффективную подвижность зарядов более  $7 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ , что вызвано снижением концентрации активных центров рекомбинации в решетке. Более совершенная структура, чем при однократном нагреве до  $550 \text{ }^\circ\text{С}$ , может быть сформирована путем термоциклирования в режиме  $20 \text{ }^\circ\text{С} \rightarrow 380 \text{ }^\circ\text{С} \rightarrow 20 \text{ }^\circ\text{С} \rightarrow 550 \text{ }^\circ\text{С} \rightarrow 20 \text{ }^\circ\text{С}$  с двадцатиминутными выдержками при  $380 \text{ }^\circ\text{С}$  и  $550 \text{ }^\circ\text{С}$ . При повторном нагреве конечная структура может образовываться не из аморфной, а из мелкозернистой структуры, где часть дефектов была отожжена при первом отжиге или была вытеснена на границы кристаллитов. Слияние кристаллитов при рекристаллизации облегчалось стеканием дефектов или же вытеснением в диэдральные углы по границам уже сформировавшихся кристаллитов.

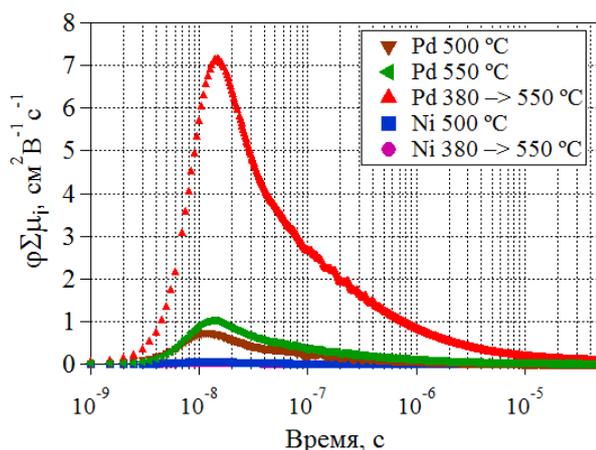


Рисунок 6.24 Микроволновая проводимость с временным разрешением пленок  $\text{WSe}_2$ , кристаллизованных при различных температурах с Ni- и Pd-промоутером на кварцевой подложке

Значительное увеличение фотоактивности при дополнительном отжиге  $\text{WSe}_2:\text{Ni}$  пленки при  $550 \text{ }^\circ\text{С}$  не наблюдалось. Значительная роль здесь отводится промоутеру (селениду металла), являющемуся частью пленки. В полученной пленке PdSe является полупроводником p-типа, а  $\text{NiSe}_2$  относится к узкозонным полупроводникам. По-видимому, образующиеся островки в пленке, полученные с промоутером Ni и имеющие

металлоподобные свойства, обуславливает скоростную рекомбинацию генерированных электрон-дырочных пар при измерении фотоактивных свойств. Вне зависимости от максимума эффективной подвижности время протекания рекомбинации составляет 100 нс.

### 6.3.9 Подвижность и концентрация носителей заряда пленок $\text{WSe}_2:\text{Pd}$

Результаты определения подвижности и концентрации носителей заряда от температуры по методу Холла представлены в таблице 6.2. С увеличением температуры кристаллизации от 420 °С к 500 °С знак подвижности носителей заряда в пленке  $\text{WSe}_2:\text{Pd}$  меняется от -0,51 к 3,91  $\text{см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$ , а полупроводник из n-типа трансформируется в p-тип. Это обуславливается тем, что скорость диффузии селенида вольфрама через расплав эвтектики Pd-Se увеличивается с увеличением температуры, при этом после охлаждения крупные кристаллиты диселенида вольфрама формируются с более совершенной кристаллической структурой. Наиболее оптимальная текстура вдоль плоскости (001) характерна для пленки, полученной при 500 °С и выше (кривые качания, рис. 6.17). Это хорошо согласуется с результатами определения фотоактивных свойств пленки  $\text{WSe}_2:\text{Pd}$ , полученной при 500 °С (рис. 6.24).

Данные анализа методом резерфордовского обратного рассеяния (РОР) показывают, что при температурах ниже 500 °С кристаллизуются пленки с избытком селена (рис. 6.11), что приводит к возникновению электронной проводимости. Испарение селена из пленки при 500°С и выше ведет к формированию пленки, состав которой близок к стехиометрическому с небольшим недостатком селена, что приводит к p-типу проводимости. Возникновение в пленке селенида вольфрама проводимости p-типа связано с испарением анионов селена  $\text{Se}^{-2}$  и формированием дырок на их местах в

кристаллической решетке. Иными словами, существует взаимосвязь между концентрацией селена в пленке  $WSe_2$  и типом ее проводимости.

Таблица 6.2 Подвижность и концентрация носителей заряда  $WSe_2:Pd$  на кварцевой подложке, измеренные методом Холла и четырехконтактным методом Ван-дер-Пау

| T, °C | n, см <sup>-3</sup>  | μ, см <sup>2</sup> ·В <sup>-1</sup> ·с <sup>-1</sup> | σ, Ом <sup>-1</sup> ·см <sup>-1</sup> | ρ, Ом·см |
|-------|----------------------|--|---------------------------------------|----------|
| 280   | $3 \cdot 10^{20}$    | -5,41  | 260,10                                | 0,0038   |
| 350   | $4,74 \cdot 10^{20}$ | -5,54  | 420,93                                | 0,0023   |
| 420   | $9,91 \cdot 10^{20}$ | -0,52  | 83,27                                 | 0,0120   |
| 500   | $1,87 \cdot 10^{19}$ | 3,91   | 11,74                                 | 0,0853   |

#### 6.4 Получение тонких пленок сульфида меди $Cu_2S$ магнетронным распылением наноструктурных мишеней и исследование их свойств

##### 6.4.1 Получение тонких пленок сульфида меди $Cu_2S$ магнетронным распылением наноструктурных мишеней

Наноструктурную мишень сульфида меди готовили из наноструктурного порошка  $Cu_2S$ , полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из стехиометрических смесей элементарной серы и нанодисперсного порошка меди (по пп. 2.3). Нанодисперсный порошок меди получали методом электрического взрыва проводников и электроискровым методом по пп. 2.1. Методика приготовления мишени заключается в просеве через сито, размер отверстий которого  $< 63$  мкм порошка сульфида меди в специальную стальную пресс форму для прессования, представленную на рисунке 6.25. Прессование проводили на гидравлическом прессе П-50 (усиление

прессования  $P_{\text{пресс.}} = 10$  т.) После этого, мишень помещалась в распылительную камеру и устанавливалась в держатель.

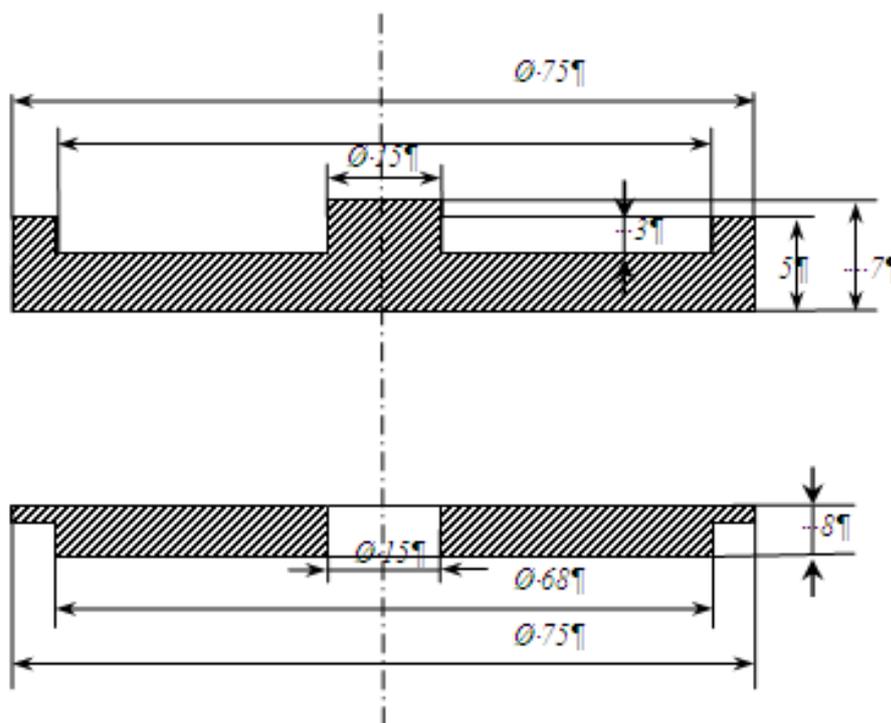


Рисунок 6.25 Схема пресс-формы мишени

Тонкие пленки получались путем магнетронного распыления мишени  $\text{Cu}_2\text{S}$  на подложку. Распыление мишени  $\text{Cu}_2\text{S}$  осуществлялось с использованием лабораторной установки, сконструированной на основе серийной установки ННВ-6 «Булат». Перед напылением проводилась очистка подложек ионным пучком, создаваемым ионным источником с замкнутым дрейфом электронов. Время очистки 5 мин, ток пучка составляет 10 мА при напряжении 1000 В. При этом расстояние между мишенью и подложкой составляет 3 см.

Перед этим стеклянные подложки проходили очистку в ультразвуковой ванне, а затем протирались спиртом для лучшей адгезии напыляемого вещества с подложкой. Также для улучшения адгезии напыляемых пленок подложки нагревались до  $230^\circ\text{C}$  с помощью нихромового нагревателя, расположенного над подложкой. Известно [167],

что, кроме адгезионных свойств, температура подложки, на которую производится напыление, может повлиять как на кристаллическую структуру получаемой пленки (полиморфная фаза, аморфность), так и на размер ее зерен.

Магнетронное распыление проходило при рабочем давлении аргона в 0,12 Па, мощность распыления от 100 Вт до 150 Вт, скорость роста покрытия 33 нм/мин. Параметры представлены в таблице 6.3

Таблица 6.3 Параметры магнетронного распыления

| № образца | Режим | t, мин | Мишень            | Подложка | Обработка | I, мА | U, В | P, Вт |
|-----------|-------|--------|-------------------|----------|-----------|-------|------|-------|
| 1         | DC    | 2      | Ag                | Стекло   | ионная    | 256   | 388  | 100   |
|           |       | 5      | Cu <sub>2</sub> S |          | -         | 162   | 608  |       |
|           |       | 5      | ZnO               |          | -         | 308   | 322  |       |
| 2         | DC    | 2      | Ag                | Стекло   | ионная    | 277   | 392  | 110   |
|           |       | 5      | Cu <sub>2</sub> S |          | -         | 176   | 622  |       |
|           |       | 5      | ZnO               |          | -         | 339   | 322  |       |
| 3         | DC    | 2      | Ag                | Стекло   | ионная    | 256   | 389  | 125   |
|           |       | 5      | Cu <sub>2</sub> S |          | -         | 192   | 644  |       |
|           |       | 5      | ZnO               |          | -         | 381   | 327  |       |
| 4         | DC    | 2      | Ag                | Стекло   | ионная    | 259   | 282  | 140   |
|           |       | 5      | Cu <sub>2</sub> S |          | -         | 210   | 664  |       |
|           |       | 5      | ZnO               |          | -         | 411   | 330  |       |
| 5         | DC    | 2      | Ag                | Стекло   | ионная    | 253   | 390  | 150   |
|           |       | 5      | Cu <sub>2</sub> S |          | -         | 219   | 683  |       |
|           |       | 5      | ZnO               |          | -         | 442   | 388  |       |

В камере установлен планарный магнетрон с мишенью диаметром 75 мм, а также многоапертурный ионный источник с замкнутым дрейфом электронов.

## 6.4.2 Исследование морфологии и текстуры тонких пленок методом АСМ и СЭМ

Исследование поверхности тонких пленок, полученных магнетронным распылением мишени  $\text{Cu}_2\text{S}$  на подложку при  $T=230^\circ\text{C}$ , проводилось с помощью атомно-силового и сканирующего электронного микроскопа. Двумерные и трехмерные изображения сканируемой области представлены на рисунке 6.26.

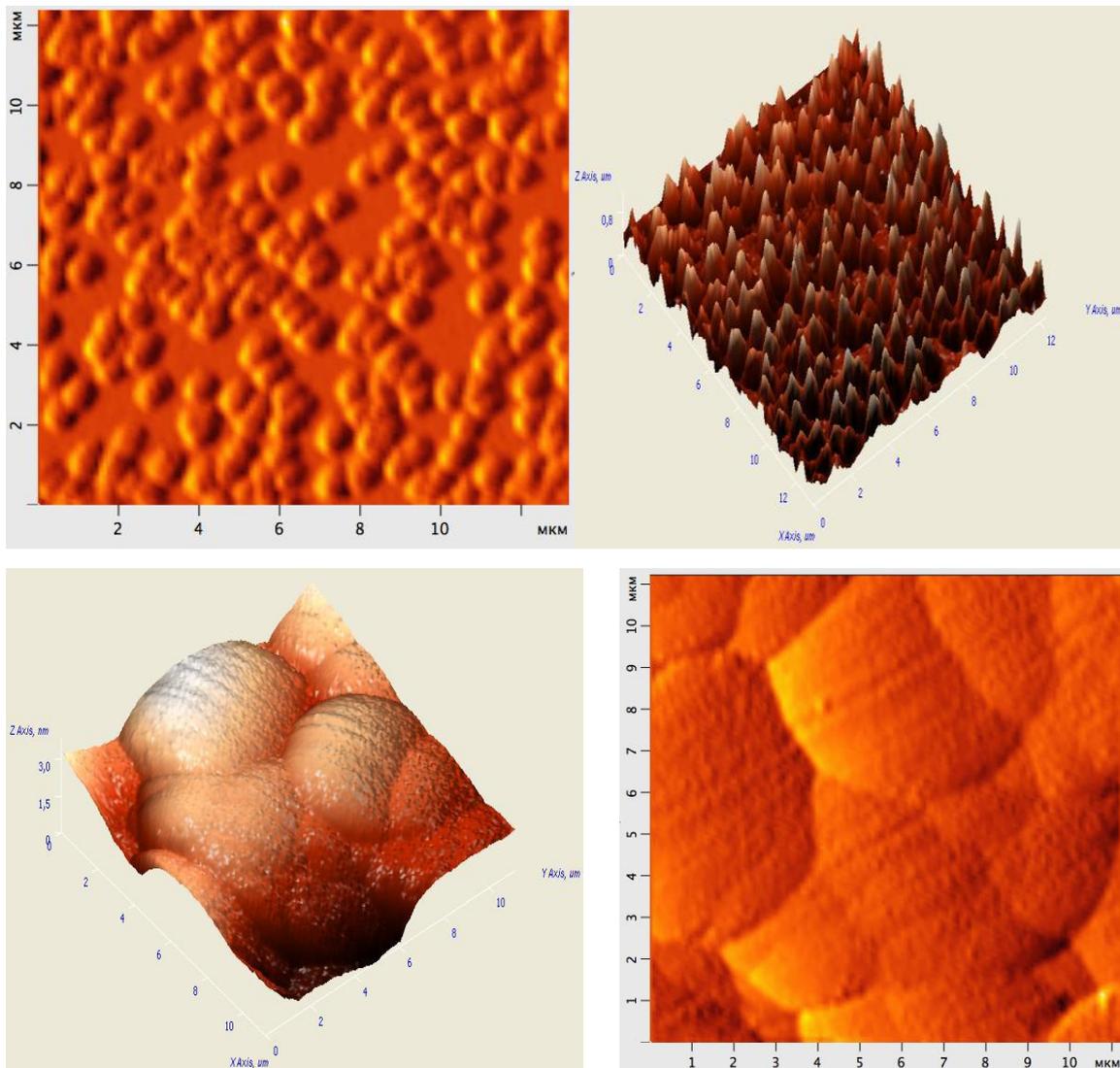


Рисунок 6.26 АСМ-изображения поверхности тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученных магнетронным распылением.

По результатам обработки данных снимков с помощью программного модуля ImageJ Analyze были определены статистические параметры, такие как шероховатость поверхности, средний размер зерен. Результаты аналитической обработки приведены в таблице 6.4.

Таблица 6.4 Результаты аналитической обработки АСМ-изображений поверхности тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$

|  |                         |
|--|-------------------------|
| Среднее значение площади сечения зерна                                     | 0,181 мкм <sup>2</sup>  |
| Средний размер зерна   | 0,388 мкм               |
| Средний размер объема зерна  | 0,0281 мкм <sup>3</sup> |
| Среднее значение максимальных расстояний между двумя точками сечения зерна | 0,814 мкм               |
| Среднее значение периметра сечения   | 1,652 мкм               |
| Среднее значение максимального размера зерна по Y                          | 0,784 мкм               |
| Среднее значение максимального размера зерна по X                          | 0,357 мкм               |
| Общее количество зерен   | 142 шт.                 |

Определение параметров шероховатости необходимо для оценки влияния на коэффициент отражения, а также на угол падения луча света. Значения параметров шероховатости поверхности приведены в таблице 6.5.

Таблица 6.5 Параметры шероховатости поверхности тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$

|   |           |
|---|-----------|
| Среднеарифметическая шероховатость          | 0,151 мкм |
| Асимметрия (несимметричность распределения) | 0,786     |
| Средняя квадратическая                      | 0,2 мкм   |

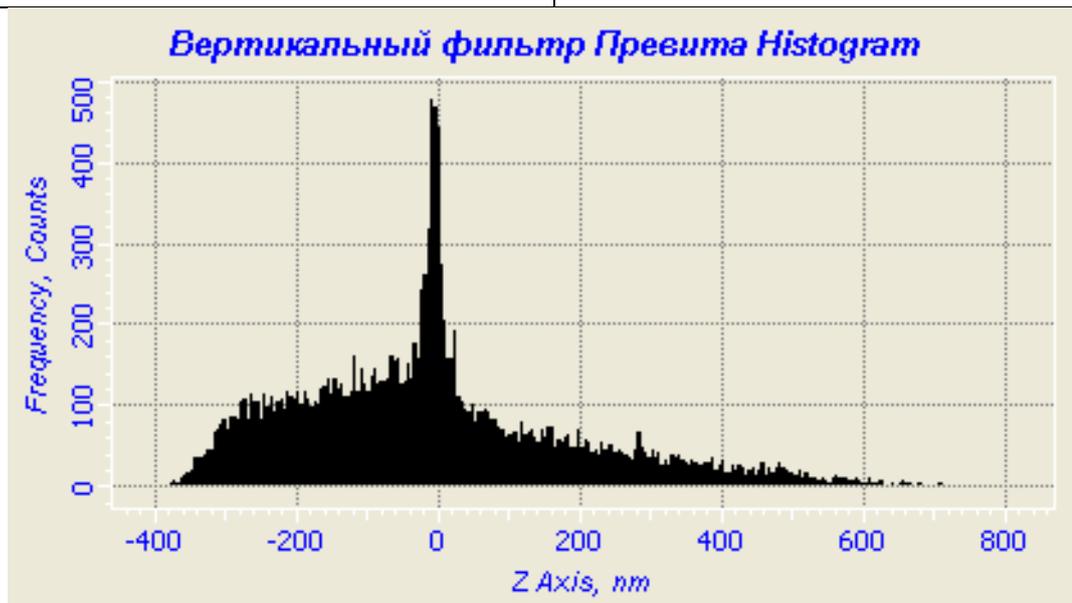


Рисунок 6.27 Гистограмма шероховатости поверхности

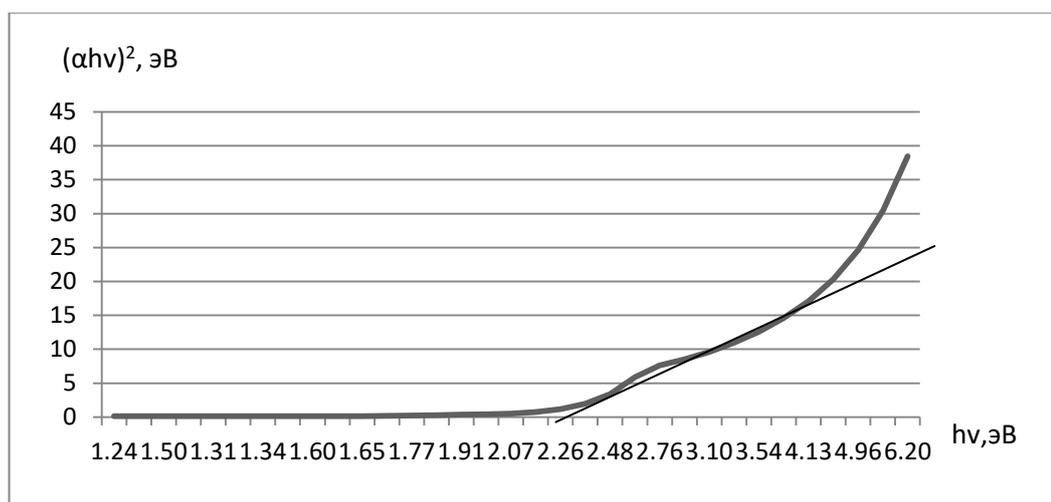
Шероховатости с высотами, большими определенной, дают одинаковый вклад в уменьшение коэффициента отражения. В то же время реальное среднеквадратичное отклонение высоты шероховатостей увеличивается с ростом высоты пиков.

#### 6.4.3 Определение ширины запрещенной зоны полученных тонких пленок сульфидов металлов

Исследовались образцы, полученные при различных параметрах напряжения и тока. На рисунке 6.28 приведена спектральная характеристика пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной в режиме магнетронного распыления.



Рисунок 6.28 Спектральная характеристика пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной при следующем режиме магнетронного распыления:  $t= 5$  мин;  $U= 608$  В;  $I= 162$  мА;  $P= 100$  Вт



$$E= 1.92 \text{ эВ}$$

Рисунок 6.29 Край поглощения при комнатной температуре для пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной при следующем режиме магнетронного распыления:  $t= 5$  мин;  $U= 608$  В;  $I= 162$  мА;  $P= 100$  Вт

Результаты исследования спектральных характеристик и вычисления величин ширины запрещенной зоны полученных тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$  представлены в табл.6.6 и Приложении 1.

Таблица 6.6. Результаты анализа спектральных характеристик тонких пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$ .

| № образца | Параметры магнетронного распыления |      |       |       | $E_g$ , эВ |
|-----------|------------------------------------|------|-------|-------|------------|
|           | t, мин                             | U, В | I, мА | P, Вт |            |
| 1         | 5                                  | 608  | 162   | 100   | 1,92       |
| 2         | 5                                  | 622  | 176   | 110   | 1,90       |
| 3         | 5                                  | 644  | 192   | 125   | 1,60       |
| 4         | 5                                  | 664  | 210   | 140   | 1,55       |
| 5         | 5                                  | 664  | 210   | 140   | 1,60       |

Исследовали диапазон длин волн от 200 до 900 нм с шагом в 25 нм. По графикам видно, что коэффициент поглощения достигает наибольшего значения в диапазоне длин волн от 200 до 500 нм. Анализ спектральных характеристик полученных пленок показал, что пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$  обладают хорошими абсорбционными свойствами в диапазоне от 200 до 500 нм, а ширина запрещенной зоны находится в диапазоне 1,55 до 1,92 эВ. Авторы [168] сообщали, что тонкопленочный сульфид меди имеет непрямую ширину запрещенной зоны 1,2 эВ и прямую ширину запрещенной зоны 1,3 и 1,8 эВ.

Исследования фото-эдс полученных фотоэлементов n-ZnO/p- $\text{Cu}_2\text{S}$ , проведенные с помощью цифрового мультиметра Agilent в наиболее солнечный день в середине июня на широте г. Томска, и ориентировочные оценки показали, что при падении прямых лучей солнечного света вырабатывается фототок, плотность которого в режиме короткого замыкания составила порядка 1,9 мА/см<sup>2</sup>. При оптимальной нагрузке порядка 0,35 В смоделированный фотоэлемент площадью 32 см<sup>2</sup> может вырабатывать удельную мощность на 1 см<sup>2</sup> поверхности  $P_{\text{max}}$  порядка 0,67 мВт. Принимая во внимание, что средняя мощность потока солнечного света, падающего на 1 см<sup>2</sup> поверхности, составляет порядка 10 мВт, можно оценить приблизительный к.п.д. преобразования данным фотоэлементом солнечной

энергии в электрическую по формуле  $\eta = P_{\max}/P_{\text{ф}}$ , где  $P_{\text{ф}}$  – мощность светового потока, падающего на рабочую поверхность фотоэлемента. Оценочный к.п.д. полученного фотоэлемента n-ZnO/p- Cu<sub>2</sub>S составляет 6,7 %. Это несколько меньше, нежели обычные значения среднего к.п.д. кремниевых солнечных панелей – 12-16%, однако, принимая во внимание относительно невысокие затраты на производство таких фотоэлементов, целесообразны дальнейшие работы по улучшению их характеристик.

Таким образом, полученные результаты вполне коррелируют с литературными данными, подтверждая хороший потенциал тонких пленок сульфида меди в качестве слоев-абсорберов p-типа для фотовольтаических элементов.

#### 6.5 Получение тонких пленок сульфида олова SnS магнетронным распылением наноструктурных мишеней

Тонкие пленки сульфида олова были синтезированы методом магнетронного распыления в среде аргона. Полученные пленки были проанализированы с помощью атомно-силового микроскопа, оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего СВЧ-разряда и спектрофотометра. Толщина, шероховатость и пористость поверхности определялись с использованием программного обеспечения для визуализации АСМ-данных и анализа Gwyddion. На основе анализа изображений, полученных с помощью атомно-силового микроскопа, был определен механизм роста пленок.

Научный интерес к топографии и свойствам тонких пленок сульфида олова (SnS) определяет перспективность для фотовольтаики в качестве полупроводника p-типа [169]. В литературе большинство сообщений фокусируется на методах получения тонких пленок сульфида олова, таких как электроимпульсное осаждение [170], электронно-лучевое испарение [171], термическое испарение [172], спрей-пиролиз [173]. Наряду с

отмеченными методами, магнетронное распыление в DC-режиме также активно развивалось в последние десятилетия, однако отсутствуют научные работы в случае пленок SnS, несмотря на простое оборудование, низкую себестоимость и высокую скорость напыления для получения высококачественных пленок [174].

В случае данного исследования, пленка SnS *p*-типа была получена с помощью магнетронного распыления в DC-режиме. Мы акцентируем внимание на структурных параметрах, элементном составе и оптических свойствах *p*-SnS, полученных магнетронным распылением в DC-режиме.

Мишень SnS для магнетронного распыления была изготовлена из наноструктурного порошка сульфида олова, полученного методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза, описанного в [102,175,176]. Образцы были напылены на керамические и стеклянные подложки в режиме постоянного тока при мощности магнетронного распыления 40 Вт. Время напыления составляло 3 минуты. В качестве рабочего газа использовался аргон при давлении 2–2,5 Па. Расстояние между подложкой и мишенью составляло около 55 мм. В распылительной камере воздух откачивался до давления  $6 \cdot 10^{-3}$  Па. Микроструктура поверхности образцов анализировалась с помощью атомного силового микроскопа (АСМ) «Ntegra-Aura» в полуконтактном режиме.

Элементный состав полученных образцов пленок SnS определялся методом оптической эмиссионной спектроскопии тлеющего СВЧ-разряда с помощью прибора GD Profiler2 с полихроматором  $f=0,5$  м. В качестве разрядного газа был использован аргон. Спектры пропускания пленки SnS были получены с использованием спектрофотометра APEL PD-303UV в ультрафиолетовом и видимом диапазонах.

На рисунке 6.30 представлены АСМ-изображения и 3D-визуализация тонкой пленки сульфида олова. Результаты исследований с помощью атомно-силовой микроскопии позволили предложить механизм роста пленок SnS островкового типа (механизм роста Фолмера-Вебера).

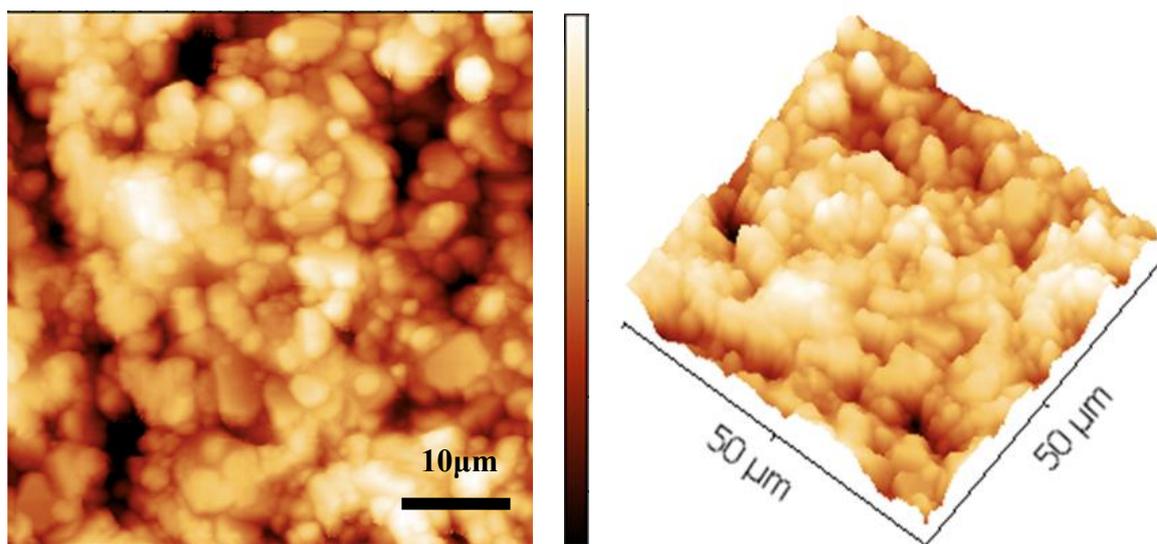


Рис.6.30 Двумерные и трехмерные АСМ-изображения пленки SnS

Адаптация АСМ-изображений и их последующая оценка осуществлялись с использованием модульной программы Gwyddion. Основываясь на функциональных возможностях программы Gwyddion, определялись следующие параметры: средняя шероховатость  $R_q$ , пористость поверхности  $P_{пов.}$  и средний размер пор  $D_{пор.}$ . Согласно [177], пористость поверхности определяется по формуле:

$$P_{пов.} = \frac{S_{пор}}{S_{скан}}, \quad (6.3)$$

где  $S_{пор}$  – площадь изображения пор,  $S_{скан}$  – размер сканируемого изображения.

Средний профиль  $R_z$ , средняя шероховатость  $R_q$ , поверхностная пористость  $P_{пов.}$  и средний размер пор  $D_{пор.}$  пленок определялись с использованием модульной программы и представлены в таблице 6.6.

Таблица 6.7 Характеристики пленки SnS, рассчитанные по данным АСМ

| Параметр                                   | Образец         |
|--|-----------------|
| Средний профиль $R_z$                      | $\approx 40$ нм |
| Средняя шероховатость $R_q$                | 56 нм           |
| Поверхностная пористость $P_{\text{пов.}}$ | 18%             |
| Средний размер пор $D_{\text{пор}}$        | 1,85 мкм        |

Модульная программа Gwyddion позволяет оценивать толщину образцов, величина которой равна приблизительно 40 нм. Также 2D и 3D-топографические изображения образцов в зоне 50 мкм × 50 мкм характеризуются наличием небольших холмов на вершине поверхности. Этот факт связан с неровностями керамической подложки. Согласно анализу АСМ-изображения, пленки сульфида олова характеризуются небольшой шероховатостью порядка 56 нм. Средний размер пор SnS – 1,85 мкм, поверхностная пористость - 18%.

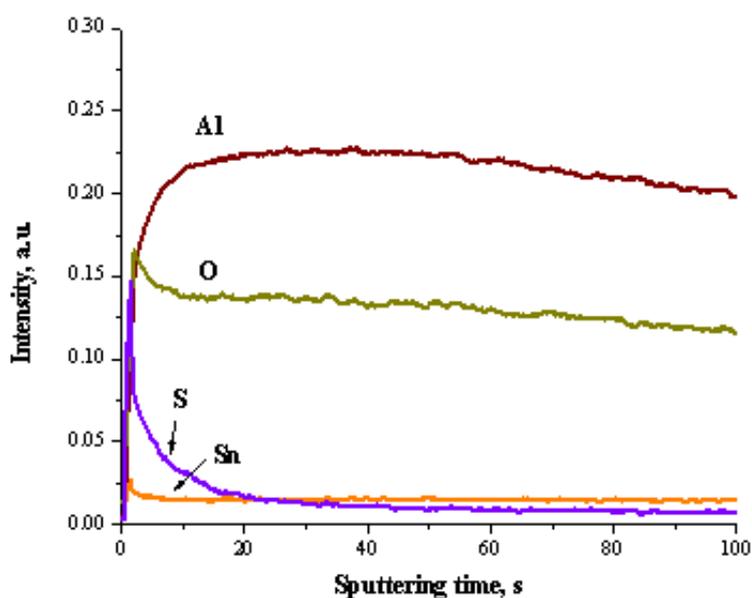


Рисунок 6.31 Качественный элементный профиль пленки сульфида олова на керамической подложке

Качественный профиль пленки сульфида олова представлен на рисунке 6.31, согласно которому, хорошо сформированная оболочка позволяет нам предположить об образовании фазы  $\text{Sn}_x\text{S}_y$ . Интенсивность кривых для Al и O, являющимися элементами подложки, увеличивается с увеличением времени распыления в аргоне с проникновением в область среза образцов. Низкая интенсивность линий для элементов Sn и S может быть связана с малой толщиной образцов, которая определялась из АСМ изображений AFM в модульной программе Gwyddion.

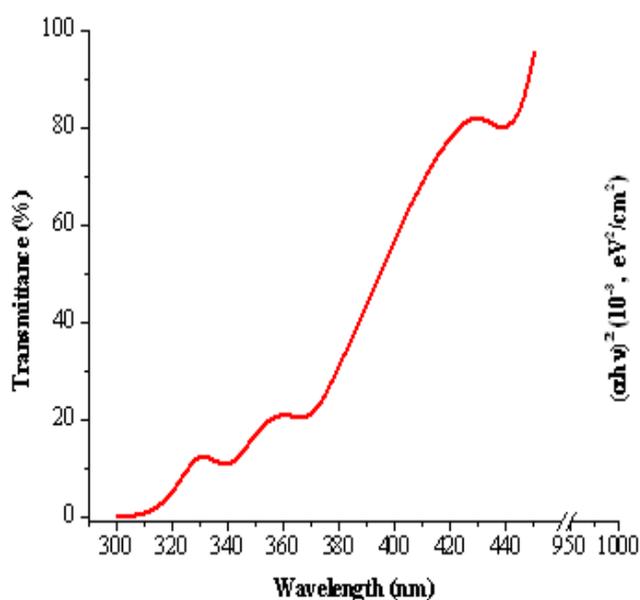


Рис.6.32. Спектр пропускания пленки SnS

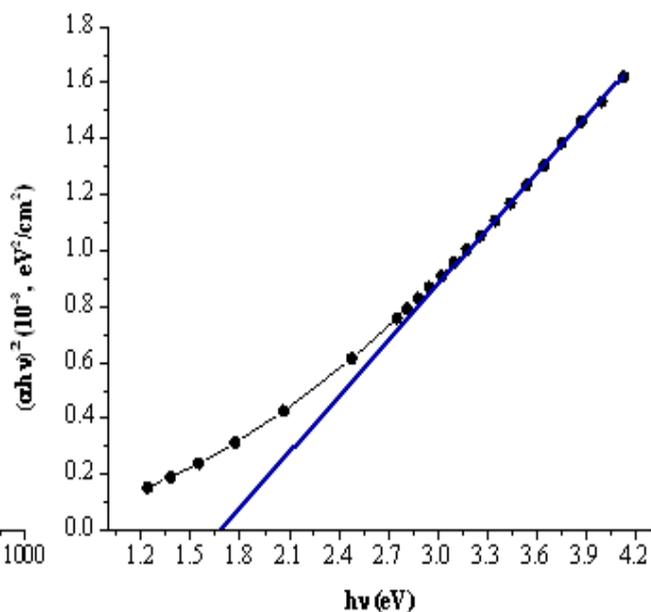


Рис.6.33 Спектральная зависимость величины  $(\alpha h\nu)^2$  от энергии фотона  $h\nu$  для пленок SnS

На рис.6.32 представлен спектр пропускания света для полученной пленки SnS в диапазоне длин волн 300–1000 нм. Коэффициент пропускания образца мал вплоть до значения длины волны 370 нм. В диапазоне 370–450 нм коэффициент пропускания быстро возрастает и достигает 95%.

Согласно результатам, график имеет прямолинейный участок (рис.6.33), указывающий на прямой оптический переход вблизи края поглощения [178]. Ширина запрещенной зоны была рассчитана путем экстраполяции прямолинейного участка зависимости величины  $(\alpha h\nu)^2$  энергии фотона  $h\nu$  с осью абсциссы. В данном исследовании величина ширины запрещенной зоны  $E_g$  составляет 1.65 эВ, что хорошо согласуется с данными, представленными в других работах [179, 180].

Исследования фотоэдс полученных фотоэлементов n-ZnO/p-SnS, проведенные с помощью цифрового мультиметра Agilent в наиболее солнечный день в середине июня на широте г. Томска, и ориентировочные оценки показали, что при падении прямых лучей солнечного света вырабатывается фототок, плотность которого в режиме короткого замыкания составила порядка 3,8 мА/см<sup>2</sup>. При оптимальной нагрузке порядка 0,35 В смоделированный фотоэлемент площадью 32 см<sup>2</sup> может вырабатывать удельную мощность на 1 см<sup>2</sup> поверхности  $P_{max}$  порядка 1,33 мВт. Принимая во внимание, что средняя мощность потока солнечного света, падающего на 1 см<sup>2</sup> поверхности, составляет порядка 10 мВт, можно оценить приблизительный к.п.д. преобразования данным фотоэлементом солнечной энергии в электрическую по формуле  $\eta = P_{max}/P_{\phi}$ , где  $P_{\phi}$  – мощность светового потока, падающего на рабочую поверхность фотоэлемента. Оценочный к.п.д. полученного фотоэлемента n-ZnO/p-SnS составляет 11,3 %. Это несколько меньше, нежели обычные значения среднего к.п.д. кремниевых солнечных панелей 12-16%. Однако, учитывая, что в данной работе не проводились эксперименты по мерам уменьшения потерь на отражение солнечного света, то можно предположить, что данный гетеропереход имеет хороший потенциал для дальнейшего использования в солнечной энергетике.

## 6.6 ВЫВОДЫ ПО ГЛАВЕ 6

1. Пленки, полученные магнетронным распылением как коммерческой микроструктурной мишени из  $WS_2$ , так и наноструктурной мишени, состоят из гексагонального  $WS_2$  и имеют столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно поверхности подложки с размером агломератов порядка 1 мкм, при этом наблюдаются различные плоскости ориентации роста пленки для разных типов мишеней – при распылении микроструктурной мишени наблюдается разупорядоченность и преимущественный рост в направлении кристаллографической оси (101), в то время как при распылении наноструктурной мишени для пленки характерна четкая ориентация в плоскости 002, то есть в направлении строго перпендикулярном плоскости подложки.
2. Совершенствование структуры пленки  $WS_2$ , полученной реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени в среде смеси аргона и сероводорода, возможно в результате кристаллизационного отжига, при этом температура отжига и формирующиеся свойства пленки зависят от вида применяемого промотора кристаллизации. Рост кристаллов и совершенствование структуры пленки наиболее интенсивно протекают по механизму растворения-кристаллизации с участием жидкой фазы, поэтому температуры рекристаллизационного отжига должны быть выше температуры образования эвтектического расплава состава  $WS_2 - MeS_x$ . В случае использования в качестве промотора никеля повышение температуры от 700°C, когда на поверхности пленки наряду с мелкими кристаллами  $WS_2$  наблюдаются распределенные по всей поверхности частицы  $NiS_x$ , до 800 °C, приводит к образованию сплошности слоистых вытянутых кристаллов  $WS_2$ , на поверхности которых расположены мелкие частицы  $NiS_x$ .
3. Пленки  $WS_2$  с промотором Pd кристаллизуются в плоскости (002) при температуре выше точки эвтектики бинарной системы Pd-S (625°C), при

этом лучшими кристаллическими свойствами обладают пленки  $WS_2$ , полученные при температурах более  $800\text{ }^\circ\text{C}$ . Изучение фотопроводимости показало, что фотоактивность проявляют пленки, кристаллизованные при температуре  $800\text{ }^\circ\text{C}$  и выше, при этом подвижности и концентрации носителей заряда для  $WS_2:\text{Ni}$  выше чем для  $WS_2:\text{Pd}$ .

4. Реактивное распыление вольфрамовой мишени в среде селеноводорода приводит к образованию аморфной пленки  $WSe_{2+x}$  со значительным превышением содержания селена относительно стехиометрии. При нагреве наблюдается постепенное испарение селена и при температуре  $350\text{ }^\circ\text{C}$  состав пленки селенида вольфрама  $[\text{Se}/\text{W}]=2,3$  близок к стехиометрическому диселениду вольфрама  $[\text{Se}/\text{W}]=2$ , а при  $500\text{ }^\circ\text{C}$  достигается соотношение  $[\text{Se}/\text{W}]=1,99$ . Тип проводимости пленок зависит от соотношения  $\text{Se}/\text{W}$ . В пленках с избытком селена, кристаллизованных при температурах ниже  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , наблюдается электронная проводимость, в то время как пленки, имеющие состав близкий к стехиометрическому с небольшим недостатком селена, кристаллизованные выше  $500\text{ }^\circ\text{C}$ , имеют проводимость p-типа.
5. Фотоактивность пленки селенида вольфрама связана с дефектностью структуры и повышается при ее формировании в режиме термоциклирования, при этом эффективная подвижность зарядов зависит от вида применяемого промотора кристаллизации и достигает  $7\text{ см}^2\cdot\text{В}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$  при использовании Pd, в то время как в случае Ni-промотора имеющие металлоподобные свойства кластеры  $\text{NiSe}_2$  обуславливает скоростную рекомбинацию генерированных электрон-дырочных пар и пленка  $WSe_2$  проявляет слабую фотоактивность.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ ПО РАБОТЕ

В работе проведены теоретические и экспериментальные исследования композиционных материалов на основе наноструктурных сульфидов и оксидов металлов для их последующего применения в триботехнике и фотовольтаике. Были рассмотрены теоретические аспекты и предложены механизмы и модель формирования наноструктурных сульфидов металлов, получаемых методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза из стехиометрических смесей элементарной серы и нанодисперсных порошков соответствующих металлов.

Экспериментальные исследования показали, что твердые и консистентные смазочные материалы, приготовленные на основе наноструктурных дисульфидов молибдена и вольфрама проявляют прекрасные антифрикционные и противоизносные свойства. Морфология наноструктурных  $\text{MoS}_2$  и  $\text{WS}_2$ , представляющих собой легкоразрушаемые при трении агломераты частиц с наноразмерными слоями, позволяет с высокой степенью эффективности использовать чрезвычайно низкий коэффициент трения между слоями в сэндвичевой структуре дисульфидов. Такая их структура позволяет очень быстро и эффективно образовываться тонкой трибопленке дисульфида между поверхностями тел трения, выступая в роли третьего тела, обеспечивающего минимальное трение в пространстве между трущимися поверхностями, заполненном трибопленкой из нанослоев сульфида.

В ходе выполнения диссертационного исследования было установлено, что с использованием полученных наноструктурных сульфидов металлов и мишеней, сформированных на их основе, можно успешно получать тонкопленочные гетеропереходные фотовольтаические элементы. Достаточно эффективным оказался выбор пар полупроводниковых слоев в гетеропереходах –  $\text{P-Me}_x\text{S}_y(\text{Me}=\text{Cu, Sn, W})/\text{n-ZnO}$ .

Автор выражает глубокую признательность научному консультанту – заведующему кафедрой технологии силикатов и наноматериалов, доктору технических наук В.М. Погребенкову, заведующему лабораторией 12 Томского политехнического университета, кандидату технических наук Н.А. Яворовскому за обсуждение теоретических и прикладных аспектов представляемой диссертационной работы, за научные и технические советы, а также за постоянную моральную поддержку при подготовке работы. Автор считает необходимым выразить свою искреннюю благодарность сотрудникам лаборатории 12 ТПУ за помощь в проведении экспериментов, в том числе проектировании и сборке экспериментальной установки по получению наноструктурных сульфидов металлов. Отдельную благодарность автор хотел бы выразить А.В. Пустовалову и Н.Я. Лемачко за помощь в работах по синтезу нанодispersных порошков металлов, оксидов и сульфидов металлов. Автор также хотел бы выразить огромную благодарность научному сотруднику Лаборатории прикладной электроники Института сильноточной электроники ТНЦ СО РАН, кандидату технических наук А.Н. Захарову за помощь в планировании и организации эксперимента по магнетронному напылению тонких пленок сульфидов и оксидов металлов, доктору технических наук, профессору Верещагину В.И за оказание методической помощи по структуризации разделов диссертационной работы.

## ВЫВОДЫ ПО РАБОТЕ

1. Наноразмерность исходных металлических порошков обуславливает высокую скорость протекания процессов СВС при получении сульфидов металлов, при этом, ввиду большой скорости распространения фронта горения и быстрого снижения температуры после его прохождения по образцу, рост частиц сульфидов ограничивается размером наночастицы металла.
2. Определяющую роль при получении наноразмерных сульфидов в режиме СВС с использованием нанопорошков металлов играет как дефектность наночастиц металла и малый локальный объем реагирования в пределах частицы, так и переход серы в газообразное состояние с увеличением объема в 1400 раз, что в условиях ограниченного локального объема равносильно многократному увеличению давления паров серы в этом объеме, а это позволяет атомам серы достигать не только открытой поверхности наночастиц металла, но и проникать в любые дефекты структуры этих наночастиц, имеющие размеры, сравнимые с размерами атомов серы. Выраженная многослойная структура свидетельствует о послойном механизме образования дисульфидов в ходе СВ-синтеза из нанопорошков металлов и серы, что характерно для реакций с участием газовой фазы.
3. В конечных продуктах горения в режиме СВС стехиометрических смесей нанодисперсных порошков вольфрама и молибдена с серой фиксируются только сульфиды металлов, однако, с целью получения более совершенной структуры дисульфидов вольфрама и молибдена, рекомендуется использование избытка серы до 15 мас. %, при этом выход дисульфидов составляет 96 – 97 %. Оптимальным давлением аргона при проведении СВС является 3 МПа.
4. Протекание СВС – процесса в смесях нанопорошков цинка и серы характеризуется различным индукционным периодом зажигания и

температурой протекания процесса в зависимости от соотношения компонентов. В смесях со стехиометрией по сере и с ее избытком до 10% индукционный период составляет 10-15 секунд, в то время как в смеси с недостатком серы 10% он увеличивается до 40 секунд, что связано с большей теплоемкостью смеси с избытком цинка.

5. Фазовый состав продуктов СВС смесей нанопорошков цинка и серы со стехиометрией по сере и с ее избытком до 10% представлен гексагональным ZnS с размером агломератов 75-150 нм, при этом диапазон размеров составляющих их частиц изменяется от 5 до 30 нм. В продуктах горения смесей с недостатком серы 10% наряду с ZnS фиксируются следы Zn и кубического ZnS.
6. Проведение электроискрового синтеза оксида цинка при добавлении в реакционный объем нанодисперсного ZnS в присутствии пероксида водорода позволяет получать нанокпозиционные гетероструктуры ZnS/ZnO, при этом кристаллизующийся на поверхности частиц оксида цинка ZnS имеет, как и добавляемый ZnS, гексагональную сингонию.
7. Наноструктурный дисульфид молибдена при комнатной температуре показывает более устойчивый во времени и наименьший коэффициент трения ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,028$ ) в сравнении с промышленным дисульфидом молибдена ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,064$ ) и наноструктурным дисульфидом вольфрама ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,051$ ), для которого характерны неустойчивые осциллирующие значения коэффициента трения, что связано с более сильными ван-дер-ваальсовыми взаимодействиями между слоями серы и вольфрама в сравнении с наноструктурным дисульфидом молибдена.

Повышение температуры до 400°C приводит к увеличению коэффициента трения как для дисульфида молибдена ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,274$ ), так и для дисульфида вольфрама ( $\mu_{\text{ср.}} = 0,068$ ), однако при повышенных температурах более устойчивый во времени и меньший по величине коэффициент трения наблюдается для дисульфида вольфрама. Наноструктурный дисульфид молибдена при нагревании выше 400°C

проявляет меньшую устойчивость и разлагается на металл и серу интенсивнее, чем дисульфид вольфрама, что приводит к существенному увеличению коэффициента трения смазки, вызванного увеличением ее твердости.

8. Седиментационная устойчивость определяется как размером частиц твердой фазы, так и количеством используемой твердой антифрикционной добавки. Оптимальная концентрация добавки дисульфидов вольфрама или молибдена с наноразмерными частицами в диапазоне 10-50 нм в смазочном материале составляет 5 мас.%. Дополнительная импульсная электроразрядная обработка допированных наноструктурными дисульфидами вольфрама и молибдена супензиальных масел приводит к увеличению до 24 % кинематической вязкости при пониженных температурах и повышению седиментационной устойчивости системы вне зависимости от вида дисульфида – MoS<sub>2</sub> или WS<sub>2</sub>.
9. Наноструктурные дисульфиды вольфрама и молибдена в составе консистентных смазок по коэффициенту трения, времени приработки и износу тел трения превосходят промышленный дисульфид молибдена и благодаря агрегативному строению не уступают микронным порошкам дисульфидов в стабильности при нагревании на воздухе. Применение 5 мас. % добавки дисульфида молибдена с наноразмерными слоями в консистентной смазке снижает коэффициент трения до  $\mu_{\text{сред.}} = 0,08$ , а дисульфида вольфрама до  $\mu_{\text{сред.}} = 0,11$ , по сравнению с промышленным порошком дисульфида молибдена ( $\mu_{\text{сред.}} = 0,14$ ) и консистентной смазкой без добавок ( $\mu_{\text{сред.}} = 0,16$ ). По сравнению с промышленным порошком дисульфида молибдена, порошок MoS<sub>2</sub> с наноразмерными слоями снижает износ на порядок эффективнее ( $4,8 \text{ мкм}^3 \cdot 10^{-5}/\text{ч}$  против  $59,6 \text{ мкм}^3 \cdot 10^{-5}/\text{ч}$ ).
10. Допирование MoS<sub>2</sub> добавкой нанопорошка меди существенно уменьшает износ поверхности тела трения, при этом коэффициент

трения нанослоистого  $\text{MoS}_2$ , допированного наночастицами меди, в 1,5 раза ниже, чем для допированного медью промышленного порошка  $\text{MoS}_2$ . Оптимальным содержанием добавки нанопорошка меди в  $\text{MoS}_2$  является 7 мас. %. Уменьшение износа поверхности при введении добавок нанопорошка меди связано с эффектом металлоплакирования трека износа композиционной трибопленкой, образованной наночастицами меди с участием нанослоистого дисульфида молибдена. Введение 5% добавки ( $\text{n-MoS}_2 + 7\% \text{ n-Cu}$ ) и 5% ( $\text{n-MoS}_2 + 7\% \text{ n-Ag}$ ) в состав консистентных смазок на основе Литол-24 и смазки ВНИИНП уменьшает коэффициент трения ( $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,09$ ) и также сопровождается эффектом металлоплакирования.

11. Композиционные составы на основе наноструктурных дисульфидов вольфрама и молибдена с добавками наночастиц оксида цинка обладают улучшенными трибологическими свойствами ( $\mu_{\text{ср.}} \sim 0,12$ ) и повышенной трибоокислительной устойчивостью переходных пленок при умеренных температурах. Для экстремальных условий эксплуатации при повышенных температурах ( $> 400 \text{ }^\circ\text{C}$ ) большой потенциал имеют нанокompозитные пленки  $\text{WS}_2\text{-ZnO}$ , которые образуют трибологические покрытия более устойчивые к окислению, при этом при скольжении многослойных тонких пленок  $\text{ZnO}$  и  $\text{WS}_2$  составляющие нанокompозит фазы реагируют с образованием адаптивного смазочного материала, включающего устойчивый к окислению вольфрамат цинка.
12. Пленки, полученные магнетронным распылением как коммерческой микроструктурной мишени из  $\text{WS}_2$ , так и наноструктурной мишени, состоят из гексагонального  $\text{WS}_2$  и имеют столбчатую структуру, ориентированную перпендикулярно поверхности подложки с размером агломератов порядка 1 мкм, при этом наблюдаются различные плоскости ориентации роста пленки для разных типов мишеней – при распылении микроструктурной мишени наблюдается разупорядоченность и преимущественный рост в направлении

кристаллографической оси (101), в то время как при распылении наноструктурной мишени для пленки характерна четкая ориентация в плоскости 002, то есть в направлении строго перпендикулярном плоскости подложки.

13. Совершенствование структуры пленки  $WS_2$ , полученной реактивным магнетронным распылением вольфрамовой мишени в среде смеси аргона и сероводорода, возможно в результате кристаллизационного отжига, при этом температура отжига и формирующиеся свойства пленки зависят от вида применяемого промотора кристаллизации. Рост кристаллов и совершенствование структуры пленки наиболее интенсивно протекают по механизму растворения-кристаллизации с участием жидкой фазы, поэтому температуры рекристаллизационного отжига должны быть выше температуры образования эвтектического расплава состава  $WS_2 - MeS_x$ . В случае использования в качестве промотора никеля повышение температуры от 700°C, когда на поверхности пленки наряду с мелкими кристаллами  $WS_2$  наблюдаются распределенные по всей поверхности частицы  $NiS_x$ , до 800 °C, приводит к образованию сплошной слоистой вытянутой кристаллов  $WS_2$ , на поверхности которых расположены мелкие частицы  $NiS_x$ .
14. Пленки  $WS_2$  с промотором Pd кристаллизуются в плоскости (002) при температуре выше точки эвтектики бинарной системы Pd-S (625°C), при этом лучшими кристаллическими свойствами обладают пленки  $WS_2$ , полученные при температурах более 800 °C. Изучение фотопроводимости показало, что фотоактивность проявляют пленки, кристаллизованные при температуре 800 °C и выше, при этом подвижности и концентрации носителей заряда для  $WS_2:Ni$  выше чем для  $WS_2:Pd$ .
15. Реактивное распыление вольфрамовой мишени в среде селеноводорода приводит к образованию аморфной пленки  $WSe_{2+x}$  со значительным превышением содержания селена относительно стехиометрии. При

нагреве наблюдается постепенное испарение селена и при температуре 350 °С состав пленки селенида вольфрама  $[Se/W]=2,3$  близок к стехиометрическому диселениду вольфрама  $[Se/W]=2$ , а при 500 °С достигается соотношение  $[Se/W]=1,99$ . Тип проводимости пленок зависит от соотношения Se/W. В пленках с избытком селена, кристаллизованных при температурах ниже 500 °С, наблюдается электронная проводимость, в то время как пленки, имеющие состав близкий к стехиометрическому с небольшим недостатком селена, кристаллизованные выше 500 °С, имеют проводимость p-типа.

16. Фотоактивность пленки селенида вольфрама связана с дефектностью структуры и повышается при ее формировании в режиме термоциклирования, при этом эффективная подвижность зарядов зависит от вида применяемого промотора кристаллизации и достигает  $7 \text{ см}^2 \cdot \text{В}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$  при использовании Pd, в то время как в случае Ni-промотора имеющие металлоподобные свойства кластеры  $NiSe_2$  обуславливают скоростную рекомбинацию генерированных электрон-дырочных пар и пленка  $WSe_2$  проявляет слабую фотоактивность.
17. Пленки  $Cu_2S$  и  $SnS$  обладают хорошими абсорбционными свойствами в диапазоне от 200 до 500 нм, при этом ширина запрещенной зоны равна соответственно 1,92 и 1,65 эВ. Плотность фототока в режиме короткого замыкания составила порядка  $1,9 \text{ мА/см}^2$  для полученного фотоэлемента n-ZnO/p- $Cu_2S$  и  $3,8 \text{ мА/см}^2$  для фотоэлемента n-ZnO/p- $Cu_2S$ , при этом оценочный к.п.д. полученных фотоэлементов составляет 6,7 % и 11,3 % соответственно.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Klingshirn C. F., Meyer B.K., Waag A., Hoffmann A., Geurts J. Zinc Oxide From Fundamental Properties Towards Novel Applications, Springer Series in Materials Science, 2010.
2. Wide Bandgap Semiconductors. Fundamental Properties and Modern Photonic and Electronic Devices Editors: Kiyoshi Takahashi, Akihiko Yoshikawa, Adarsh Sandhu ISBN: 978-3-540-47234-6 (Print) 978-3-540-47235-3 (Online).
3. Jagadish C., Pearton S. J. (ed.). Zinc oxide bulk, thin films and nanostructures: processing, properties, and applications. Elsevier, 2011.
4. Norton D. P, Pearton S. J., Hebard A. F., Theodoropoulou N., Boatner L. A., Wilson R.G. Ferromagnetism in Mn-implanted ZnO: Sn single crystals //Applied Physics Letters. 2003. Vol. 82. No.2. pp. 239-241.
5. Самсонов Г.В. Сульфиды. Киев: «Наукова думка», 1976.
6. Salavati-Niasari M., Esmaili E., Sabet M. Synthesis and Characterization of Cu<sub>2</sub>S Nanostructures Via Hydrothermal Method by a Polymeric Precursor // Journal of Cluster Science. 2013. Vol. 24. No.3. pp. 799-809.
7. Sohila S., Rajalakshmi M., Ghosh C., Arora A.K., Muthamizhchelvan C. Optical and Raman scattering studies on SnS nanoparticles // Journal of Alloys and Compounds. 2011. Vol. 509. No. 19. pp. 5843-5847.
8. Arya S. K., Saha S., Ramirez-Vick J. E., Gupta V., Bhansali S., Singh S.P. Recent advances in ZnO nanostructures and thin films for biosensor applications: review // Analytica chimica acta. 2012. Vol. 737. pp. 1-21.
9. Sreenivas K., Kumar S., Choudhary J., Gupta V. Growth of zinc oxide nanostructures // Pramana Journal of Physics, Indian Academy of Sciences, 2005Vol. 65, No. 5.
10. Meulenkamp E. A. Synthesis and growth of ZnO nanoparticles // The Journal of Physical Chemistry B. 1998. Vol. 102. No. 29. pp. 5566-5572.
11. Лернер М.И. Электровзрывные нанопорошки неорганических материалов: технология производства, характеристики, области применения. Дис. ...доктора технических наук. Томск, 2007, 370 с.

12. Лернер М. И., Шаманский В. В. Формирование наночастиц при воздействии на металлический проводник импульса тока большой мощности // Журнал структурной химии. 2004. Т. 45. С. 112-115.
13. Назаренко О.М. Процессы получения нанодисперсных тугоплавких неметаллических соединений и металлов метом электрического взрыва проводников: дис. ... док. тех. наук. Томск, 2006. 275 с.
14. Патент РФ № 2048278 от 20.11.95 г. – Н.А. Яворовский, В.И.Давыдович, Б.А. Биль / Устройство для получения высокодисперсных порошков неорганических материалов электрическим взрывом и реактор для взрыва металлической заготовки.
15. Ильин А.П. Особенности энергонасыщенной структуры малых металлических частиц, сформированных в сильнонеравновесных условиях // ФХОМ. 1997. № 4. С. 93-97.
16. Яворовский Н.А. Получение ультрадисперсных порошков методом электрического взрыва // Известия вузов. Физика. 1996, №4, С. 114-136.
17. Ильин А.П. Развитие электровзрывной технологии получения нанопорошков в НИИ высоких напряжений при Томском политехническом университете // Известия Томского политехнического университета. 2003. Т.306. №1, С. 133-139.
18. Ильин А. П., Назаренко О. Б., Рихерт С. В. Влияние суспензии" моторное масло+ смесь нанопорошков меди и никеля" на трибологические свойства пары трения" углеродистая сталь низколегированная сталь" // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2004. Т. 307. №. 3.
19. Ильин А. П., Назаренко О. Б., Тихонов Д. В., Яблуновский Г. В. Получение нанопорошков вольфрама методом электрического взрыва проводников // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2005. Т. 308. №. 4, С. 68-70.

20. Давыдович В.И. Разработка технологического процесса и оборудования для электровзрывного получения порошков металлов с низкой электропроводностью: дис. ... канд. тех. наук. Томск, 1986. 254 с.
21. Глазунов Г.П. Некоторые свойства дисперсных порошков, полученных электрическим взрывом проводников в газе высокого давления / Глазунов.
22. Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Домашенко В.В. Зависимость дисперсных характеристик нанопорошков металлов от условий электрического взрыва проводников // Нанотехника. 2009. №1. С. 57-60.
23. Ильин А.П., Коршунов А.В., Толбанова Л.О.. Структура, свойства и проблемы аттестации нанопорошков металлов // Известия Томского политехнического университета. 2009. Т. 314, № 3: Химия. С. 35-40.
24. Berkowitz A.E., Walter J.L. Spark erosion: A method for producing rapidly quenched fine powders // J. Mater. Res., 1987, v. 2, no. 2, pp. 277 – 288.
25. Даниленко Н.Б., Галанов А.И., Корнев Я.И. и др. Применение импульсных электрических разрядов в водных растворах для получения наноматериалов и их использование для очистки воды // Нанотехника. 2006, № 4 (8), С. 81 - 91.
26. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А., Юрмазова Т.А., Галанов А.И., Балухтин П.В. Изучение состава и кинетики образования продуктов эрозии металлической загрузки электроразрядного реактора // Журнал прикладной химии. 2005, т. 75, № 9, С. 1463 – 1468.
27. Descoeurdes A., Hollenstein C., Walder G., Perez R. Time resolved imaging and spatially-resolved spectroscopy of electrical discharge machining plasma // J. Phys. D: Appl.Phys. 2005, v. 38, no. 22, pp. 4066 – 4073.
28. Лунина М. А., Новожилов Ю.А. Электрический конденсационный способ получения органоэролей металлов // Коллоидный журнал. 1969. С. 467-470.

29. Писаренко О.И., Лунина М.А. Исследование состава высокодисперсных частиц железа и олова, полученных электроконденсационным методом // Коллоидный журнал. 1975. Т. 37. № 5. С. 1003.
30. Артемов А.В., Лунина М.А., Хачатурян А.А. // Журн. прикл. химии. 1985. № 3. С. 591.
31. Лернер М.И., Давыдович В.И., Сваровская Н.В., Домашенко В.В.. Зависимость дисперсных характеристик нанопорошков металлов от условий электрического взрыва проводников // Нанотехника. 2009. №1. С. 57-60.
32. Воюцкий С.С. Курс коллоидной химии. Изд. 2-е перераб. и доп. М., «Химия», 1975, 512 с.
33. Фролов Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы. Учебник для вузов. – 2-е изд, перераб. и доп. – М.: Химия, 1988. – 464 с.
34. Байрамов Р.К. Особенности электроискрового диспергирования некоторых металлов. // Журн. прикл. химии 2003. Т. 76. вып. 5. С. 771-773.
35. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Яворовский Н.А. и др. Очистка воды от As(V) электроимпульсной обработкой активной металлической загрузки // Журнал прикладной химии. – 2005. – Т. 78. – №10. – С. 1659-1663.
36. Даниленко Н.Б., Савельев Г.Г., Юрмазова Т.А., Яворовский Н.А. Химические реакции при действии импульсных электрических разрядов на активную металлическую загрузку в растворе солей хрома (VI) // Журнал прикладной химии. 2007. Т. 80. №1. С. 88-93.
37. Shcherba A.A., Podoltsev A.D., Zakharchenko S.N. Progress in spark-eroded particle production: Development of technological system for high-yield electrical-spark dispersion of metal granules in liquid // Техническая электродинамика. 2005. №6. pp. 3-13.
38. Shcherba A.A., Podoltsev A.D., Kucheryavaya I.N. Spark erosion of conducting granules in a liquid: analysis of electromagnetic, thermal and

hydrodynamic processes // Техническая электродинамика. – 2004. – №6. – С. 5-17.

39. Даниленко Н.Б. Реакции в разбавленных растворах солей протекающих при диспергировании металлов импульсными электрическими разрядами. Дис. ...канд. хим. наук. Томск, 2007. 172 с.
40. Васильева Е.С., Игнатъев М.Б., Ковалев Е.П., Ли Д.В. Газофазный синтез дисперсных частиц дисульфида вольфрама и их применение. Вестник новгородского государственного университета, 2008, 46, С. 7-10.
41. Camacho-Bragado G. A., Elechiguerra J. L., Yacamán M. J. Characterization of low dimensional molybdenum sulfide nanostructures //Materials Characterization. 2008. Vol. 59. No. 3. pp. 204-212.
42. Superlubricity. Ed. A.Erdemir and J.-P. Martin. Elsevier, 2001.
43. Yadgarov L., Petrone V., Rosentsveig R., Feldman Y., Tenne R., Senatore A. Tribological studies of rhenium doped fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles in boundary, mixed and elasto-hydrodynamic lubrication conditions // Wear. 2013. No. 297. pp. 1103–1110.
44. Bowden F.P., Tabor D. The Friction and Lubrication of Solids. Clarendon Press, Oxford, 1964. Part 1, pp.110–121, Part 2, pp. 158–185.
45. Miura K., Asai H., Kamyia S. Amontons–Coulomb law appearing at friction between MoS<sub>2</sub> surfaces // Europhys. Lett. 2002.
46. Martin J. M., Pascal H., Donnet C., Le Mogne T., Loubet J. L., Epicier T.. Superlubricity of MoS<sub>2</sub>: crystal orientation mechanisms //Surface and Coatings Technology. 1994. Vol. 68. pp. 427-432.
47. Lince J. R., Hilton M. R., Bommannavar A. S. EXAFS of sputter-deposited MoS<sub>2</sub> films // Thin Solid Films. 1995. Vol. 264. No. 1. pp. 120-134.
48. Sokoloff J. B. Theory of energy dissipation in sliding crystal surfaces // Physical Review B. 1990. Vol. 42. No. 1. p. 760.
49. Fleischauer, P.D., Lince, J.R. A comparison of oxidation and oxygen substitution in MoS<sub>2</sub> solid film lubricants // Tribol. Int. 1999. 32(11). pp. 627–636.

50. Брэйтуэйт Е.Р. Твердые смазочные материалы и антифрикционные покрытия. М.: Химия, 1967. 320 с.
51. Кулиев А.М. Химия и технология присадок к маслам и топливам. – 2-е изд., перераб. Л.: Химия, 1985. 312 с.
52. Deepthi V. Barshilia H.C., Rajam K.S., Konchady M.S., Pai D.M., Sankar J. Mechanical and tribological properties of sputter deposited nanostructured Cr–WS<sub>2</sub> solid lubricant coatings // Surface and Coatings Technology. 2010. Vol. 205. No 7. pp. 1937-1946.
53. Zhang Y., Huang B., Li P., Wang X., Zhang Y. Tribological performance of CuS–ZnO nanocomposite film: The effect of CuS doping // Tribology International. 2013. Vol. 58. pp. 7-11.
54. Cavaleiro A., De Hosson J. T. M. (ed.). Nanostructured coatings. – New York : Springer, 2006.
55. Ratoi M., Niste V. B., Walker J., Zekonyte J. Mechanism of action of WS<sub>2</sub> lubricant nanoadditives in high-pressure contacts // Tribology Letters. 2013. Vol. 52. No. 1. pp. 81-91.
56. Yadgarov L., Stroppa D. G., Rosentsveig R., Ron R., Enyashin A. N., Houben L., Tenne, R. Investigation of Rhenium-Doped MoS<sub>2</sub> Nanoparticles with Fullerene-Like Structure // Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie. 2012. Vol. 638. No. 15. pp. 2610-2616.
57. Colbert R. S., Sawyer W. G. Thermal dependence of the wear of molybdenum disulphide coatings // Wear. 2010. Vol. 269. No. 11. pp. 719-723.
58. Гусев Е. Ю., Гамалеев В. А., Мироненко О. О. Исследование режимов нанесения нанокристаллических пленок оксида цинка методом высокочастотного реактивного магнетронного распыления // Фундаментальные исследования. 2012. №. 11-2.
59. Ren X., Zi W., Ma Q., Xiao F., Gao F., Hu S., Zhou Y., Liu S. F.. Topology and texture controlled ZnO thin film electrodeposition for superior solar cell efficiency // Solar Energy Materials and Solar Cells. 2015. Vol. 134. pp. 54-59.

60. Vora-ud A., Seetawan T., Somkhuntho, W., Pimpabute N., Burinprakhon T. Investigation on the Enhancement of the Thermoelectric Power Factor of ZnO Thin Films by Al-doping using Asymmetric Bipolar Pulsed-DC Magnetron Sputtering Technology //Energy Procedia. 2014. Vol. 61. pp. 2355-2358.
61. Xu L., Zheng G., Zhao L., Pei S. Two different mechanisms on UV emission enhancement in Ag-doped ZnO thin films // Journal of Luminescence. 2015. Vol. 158. pp. 396–400.
62. Zhuge F., Li X., Gao X., Gan X., Zhou F. Synthesis of stable amorphous Cu<sub>2</sub>S thin film by successive ion layer adsorption and reaction method // Materials Letters. 2009. Vol. 63. No. 8. pp. 652-654.
63. Allouche N. K., Nasr T. B., Guasch C., Turki N. K. Optimization of the synthesis and characterizations of chemical bath deposited Cu<sub>2</sub>S thin films // Comptes Rendus Chimie. 2010. Vol. 13. No. 11. pp. 1364-1369.
64. Gatensby R., McEvoy N., Lee K., Hallam T., Berner N. C., Rezvani E., Duesberg G. S.. Controlled synthesis of transition metal dichalcogenide thin films for electronic applications // Applied Surface Science. 2014. Vol. 297. pp. 139-146.
65. Salitra G., Hodes G., Klein E., Tenne R. Highly oriented WSe<sub>2</sub> thin films prepared by selenization of evaporated WO<sub>3</sub> // Thin Solid Films. 1994. Vol. 245. p. 180.
66. Yu X., Prévot M. S., Guijarro N., Sivula, K. Self-assembled 2D WSe<sub>2</sub> thin films for photoelectrochemical hydrogen production // Nature communications. 2015. Vol. 6.
67. Biswas S., Drzal L. T. A novel approach to create a highly ordered monolayer film of graphene nanosheets at the liquid– liquid interface //Nano letters. 2008. Vol. 9. No. 1. pp. 167-172.
68. Tachibana H., Yamanuka Y., Kumai R., Asamitsu A., Matsumoto M., Tokura, Y. Electrical conductivity of hybrid langmuir-blodgett films of transition metal dichalcogenide and amphiphilic cations //Synthetic metals. 1999. Vol. 102. No. 1. pp. 1485-1486.

69. Tachibana H., Yamanaka Y., Sakai H., Abe M., Matsumoto M. Highly electrical conductivity of hybrid Langmuir-Blodgett films of transition metal dichalcogenide and amphiphilic compounds // *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2000. Vol. 341. No. 2. pp. 137-142.
70. Kim F., Cote L.J., Huang J. Graphene Oxide: Surface Activity and Two-Dimensional Assembly // *Advanced Materials*. 2010. Vol. 22. No. 17. pp. 1954-1958.
71. Hu L., Wu L., Liao M., Fang X. High-Performance NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> Nanofilm Photodetectors Fabricated by an Interfacial Self-Assembly Strategy // *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23. No. 17. pp. 1988-1992.
72. Reincke, F., Hickey, S. G., Kegel, W. K., Vanmaekelbergh, D. Spontaneous assembly of a monolayer of charged gold nanocrystals at the water/oil interface // *Angewandte Chemie International Edition*. 2004. Vol. 43. No. 4. pp. 458-462.
73. Jia B., Wang Q., Zhang W., Lin B., Yuan N., Ding J., Chu F. A new oil/water interfacial assembly of sulphonated graphene into ultrathin films // *RSC Advances*. 2014. Vol. 4. No. 65. pp. 34566-34571.
74. Hartman K., Johnson J. L., Bertoni M. I., Recht D., Aziz M.J., Scarpulla M.A., Buonassisi T. SnS thin-films by RF sputtering at room temperature // *Thin Solid Films*. 2011. Vol. 519. No. 21. pp. 7421-7424.
75. Sinsermsuksakul P., Sun L., Lee S. W., Park H. H., Kim S. B., Yang C., Gordon R. G. Overcoming Efficiency Limitations of SnS-Based Solar Cells // *Advanced Energy Materials*. 2014. Vol. 4. No. 15, 1400496.
66. Sinsermsuksakul P., Chakraborty R., Kim S. B., Heald S. M., Buonassisi T., Gordon R. G. Antimony-Doped Tin (II) Sulfide Thin Films // *Chemistry of Materials*. 2012. Vol. 24. No. 23. pp. 4556-4562.
77. Sousa M. G., da Cunha A. F., Fernandes P. A. Annealing of RF-magnetron sputtered SnS<sub>2</sub> precursors as a new route for single phase SnS thin films // *Journal of Alloys and Compounds*. 2014. T. 592. C. 80-85.

78. R. Bube. Photovoltaic materials. - 203 Electrical Engineering Building Imperial College London SW7 2BT: World Scientific Publishing Company, 1998. –281 p.
79. Ж.И. Алфёров, В.М. Андреев, В.Д. Румянцев. Тенденции и перспективы развития солнечной фотоэнергетики // Физика и техника полупроводников, 2004, том 38, вып. 8, С. 937-948.
80. M. Lee, K.Yong. Highly efficient visible light photocatalysis of novel CuS/ZnO heterostructure nanowire arrays, Nanotechnology 23 (2012) 194014 (6pp).
81. Liu Z., Han J., Han L., Guo K., Li Y., Cui T., Liang X. Fabrication of ZnO/CuS core/shell nanoarrays for inorganic–organic heterojunction solar cells // Materials Chemistry and Physics. 2013. Vol. 141. No. 2. pp. 804-809.
82. Dutta S., Basak S., Samanta P. K. Enhanced photoluminescence from ZnO/ZnS core-shell structure // Journal of Chemical Engineering and Materials Science. 2012. Vol. 3. No. 2. pp. 18-22.
83. Yu X. L., Ji H. M., Wang H. L., Sun J., Du X. W. Synthesis and sensing properties of ZnO/ZnS nanocages //Nanoscale research letters. 2010. Vol. 5. No. 3. pp. 644-648.
84. Романов Э. А. Нанокристаллические пленки сульфида и селенида цинка для тонкопленочных электролюминесцентных источников. Дис. ...канд. физ.-мат. наук. Ижевск, 2011.
85. Loferski J. J. Theoretical considerations governing the choice of the optimum semiconductor for photovoltaic solar energy conversion // Journal of Applied Physics. 1956. Vol. 27. No. 7. pp. 777-784.
86. Bashkirov S. A., Gremenok V. F., Ivanov V. A., Lazenka V. V., Bente K. Tin sulfide thin films and Mo/p-SnS/n-CdS/ZnO heterojunctions for photovoltaic applications // Thin Solid Films. 2012. Vol. 520. No. 17. pp. 5807-5810.
87. Sohila S., Ramesh R., Ramya S., Ponnusamy S., Muthamizhchelvan C. Synthesis and characterization of SnS/ZnO nanocomposite by chemical method

- //Journal of Materials Science: Materials in Electronics. 2013. Vol. 24. No. 12. pp. 4807-4811.
88. Chandrasekharan R. Numerical Modeling of Tin-Based Absorber Devices for Cost-Effective Solar Photovoltaics: thesis. – The Pennsylvania State University, 2012.
89. Ghosh B., Das M., Banerjee P., Das S. Fabrication of the SnS/ZnO heterojunction for PV applications using electrodeposited ZnO films //Semiconductor Science and Technology. 2009. Vol. 24. №. 2. P. 025024.
90. Tahir M. N., Yella A., Therese H. A., Mugnaioli E., Panthöfer M., Khan H.U., Tremel W. Synthesis of Hierarchically Grown ZnO@ NT-WS<sub>2</sub> Nanocomposites // Chemistry of Materials. 2009. Vol. 21. No. 22. pp. 5382-5387.
91. Unalan H. E., Yang Y., Zhang Y., Hiralal P., Kuo D., Dalal S., Lentaris G. ZnO Nanowire and Nanotube Electronics // Electron Devices, IEEE Transactions on. 2008. Vol. 55. No. 11. pp. 2988-3000.
92. Kotov Yu.A. Electric explosion of wires as a method for preparation of nanopowders // Journal of Nanoparticle Research. 2003. Vol.5. pp. 539-550.
93. Буланов В.Я., Кватер Л.И., Долгаль Т.В., Угольников Т.А., Акименко В.Б. Диагностика металлических порошков. – М.: Наука, 1983.
94. Иванов В.Г., Леонов С.Н., Гаврилюк О.В., Герасимова В.Н. СВЧ ультрадисперсного дисульфида молибдена // Физика горения и взрыва, 1994, т.30, №5, С. 54-58.
95. Ан В.В., Иртегов Ю.А., Яворовский Н.А., Галанов А.И., Погребенков В.М. Трибологические свойства нанослоистых дисульфидов вольфрама и молибдена // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. 2011. Т. 54. № 11. С. 326-331.
96. Иртегов Ю.А., Ан В.В., Яворовский Н.А. Получение наноструктурных сульфидов вольфрама, молибдена, железа, меди и исследование их свойств // Известия Высших Учебных Заведений. Физика. 2012. Т. 54. – № 11. С. 140-145.

97. Иртегов Ю.А., Ан В. В., Коробочкин В. В. Исследование влияния состава шихты на фазовый состав нанослоистого дисульфида молибдена, полученного методом СВС // *Фундаментальные исследования*. 2013. Т. 3. №. 8.
98. Tenne R., Wold A. Passivation of recombination centers in n-WSe<sub>2</sub> yields high efficiency (> 14%) photoelectrochemical cell // *Applied physics letters*. 1985. Vol. 47. No.7. pp. 707-709.
99. Prasad G., Srivastava O. N. The high-efficiency (17.1%) WSe<sub>2</sub> photoelectrochemical solar cell // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1988. Vol. 21. No. pp. 1028.
100. Ellmer K., Preparation routes based on magnetron sputtering for tungsten disulfide (WS<sub>2</sub>) films for thin-film solar cells // *Physica status solidi (b)*. 2008. 245. pp. 1745-1760.
101. Lignier O., Couturier G., Tedd J., Gonbeau D., Salardenne J. Photoactivity enhancement of WS<sub>2</sub> sputtered thin films by use of nickel // *Thin Solid Films*. 1997. 299. pp. 45-52.
102. Regula M., Ballif C., Moser J.H., Levy F. Structural, chemical, and electrical characterization of reactively sputtered WS<sub>x</sub> thin films // *Thin Solid Films*. 1996. 280. pp. 67-75.
103. Hirano M., Miyake S. Sliding life enhancement of a WS<sub>2</sub> sputtered film by ion beam mixing // *Applied Physics Letters*. 1985. 47. pp. 683-685.
104. Божеев Ф. Е., Ан В.В., Погребенков В.М.. Кристаллизация дисульфида вольфрама (WS<sub>2</sub>) из аморфного состояния // *Известия вузов. Физика*. 2014. Т. 57. № 9/3. С. 5-9.
105. Weber A., Mainz R., Schock H. W. On the Sn loss from thin films of the material system Cu–Zn–Sn–S in high vacuum // *Journal of Applied Physics*. 2010. Vol. 107. No. 1. p. 013516.
106. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.

107. Bezverkhyy I., Afanasiev P., Lacroix M. Promotion of highly loaded MoS<sub>2</sub>/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydrodesulfurization catalysts prepared in aqueous // Journal of Catalysis. 2005. Vol. 230. pp. 133-139.
108. Мержанов А.Г., Мукасян А.С. Твердопламенное горение. – М.: Торус Пресс, 2007. 336 с.
109. Амосов А. П., Боровинская И. П., Мержанов А. Г. Порошковая технология самораспространяющегося высокотемпературного синтеза материалов. – М.: Машиностроение-1, 2007. 567 с.
110. An V., Bozheyev F., Richesoeur F., Irtegov Y. Synthesis and characterization of nanolamellar tungsten and molybdenum disulfides // Mater. Lett. 2011. 65 p.2381.
111. Ludema K.C. Friction, wear, lubrication: a textbook in tribology / by K.C Ludema, CRC Press, Inc, 1996.
112. Kozitskii S. V., Pisarskii V. P., Ulanova O. O. Structure and phase composition of zinc sulfide produced by self-propagating high-temperature synthesis // Combustion, Explosion and Shock Waves. 1998. Vol. 34. No.1. p. 34.
113. Галанов А. И. Лобанова Г. Л., Журавков С. П., Сапрыкин Ф. Е., Корнев Я.И., Яворовский Н. А. Получение оксида и пероксида цинка электроискровым диспергированием цинковых гранул // Перспективные материалы. 2013. №. 4. С. 64-71.
114. Бабичев А.П., Андрющенко Ю.И. Повышение износостойкости деталей машин нанесением пленки методом виброобработки. // Прогрессивные методы отделоч. обработки деталей машин. Ростов-н/Д, НИИТМ,1968, С.2.
115. Bartz W.J. ASLE Proc. Int. Conf. Solid Lubrication (1971) 335.
116. Прокудина В.К., Калихман В.Л., Голубничая А.А., Боровинская И.П., Мержанов А.Г. Синтетические дисульфиды вольфрама и молибдена // Порошковая металлургия. 1987. №6. С. 48-52.

117. Cizaire L., Vacher B., Le Mogne T., Martin J.M., Rapoport L., Margolin A., Tenne R. Mechanisms of ultra-low friction by hollow inorganic fullerene-like MoS<sub>2</sub> nanoparticles // Surface and Coatings Technology. 2002. Vol. 160. pp. 282-2871.
118. Hopkins V., Campbell M., Friction and Wear-Life of Selected Solid Lubricant Films at -100F, R.T. and 400F // Lubric. Eng. 1969. 25, p. 430.
119. Lansdown A. R. Molybdenum disulphide lubrication. Elsevier, 1999. T. 35.
120. Gardos M.N. and McConnell B.D., Development of a High-Load, High-Temperature Self-Lubricating Composite - Parts I to IV, Proc. ASLE-ASME Lubrication Conference, New Orleans, LA, (5-7 October, 1981 1. ASLE SP-9.
121. Holmberg K., Matthews A. Coatings Tribology: Properties, Mechanisms, Techniques, and Applications in Surface Engineering, Tribology and Interface Engineering Series, 56. 2009.
122. Moser J., Levy F. Crystal reorientation and wear mechanisms in MoS<sub>2</sub> lubricating thin films investigated by TEM // Journal of materials research. 1993. Vol. 8. No. 01. pp. 206-213.
123. Tomoshige R., Niitsu K., Sekiguchi T., Oikawa K., Ishida K. Some tribological properties of SHS-produced chromium sulfide //International journal of self-propagating high-temperature synthesis. 2009. Vol. 18. No. 4. pp. 287-292.
124. Tarasov S., Kolubaev A., Belyaev S., Lerner M., Tepper F. Study of friction reduction by nanocopper additives to motor oil // Wear. 2002. Vol. 252. No. 1. pp. 63-69.
125. An V., Irtegov Y. Tribological properties of nanolamellar MoS<sub>2</sub> doped with copper nanoparticles // Journal of Nanomaterials. 2014. Vol. 2014. pp. 136.
126. Hu K.H., Hu X.G., Xu Y.F., Huang F., Liu J.S. The effect of morphology on the tribological properties of MoS<sub>2</sub> in liquid paraffin // Tribology Letters. 2010. Vol. 40. No. 1. pp. 155-165.

127. Prasad S. V., McDevitt N. T., Zabinski J. S. Tribology of tungsten disulfide–nanocrystalline zinc oxide adaptive lubricant films from ambient to 500 C // *Wear*. 2000. Vol. 237. No. 2. pp. 186-196.
128. Zabinski J.S., Donley M.S., McDevitt N.T. Mechanistic study of the synergism between  $Sb_2O_3$  and  $MoS_2$  lubricant systems using Raman spectroscopy // *Wear*. 1993. Vol. 165. No. 1. pp. 103-108.
129. Zhang W., Demydov D., Jahan M. P., Mistry K., Erdemir A., Malshe A.P. Fundamental understanding of the tribological and thermal behavior of Ag– $MoS_2$  nanoparticle-based multi-component lubricating system // *Wear*. 2012. Vol. 288. pp. 9-16.
130. Renevier N. M., Hampshire J., Fox V.C., Witts J., Allen T., Teer D.G. Advantages of using self-lubricating, hard, wear-resistant  $MoS_2$ -based coatings // *Surface and Coatings Technology*. 2001. Vol. 142. pp. 67-77.
131. Ilie F.I., Tita C. Tribological properties of solid lubricant nanocomposite coatings obtained by magnetron sputtered of  $MoS_2$ /metal (Ti, Mo) nanoparticles // *Proc. of the Romainan Academy, Series A. – 2007. – Vol. 8. – No. 3.*
132. Wang A.H., Zhang X.L., Zhang X.F., Qiao X.Y., Xu H.G., Xie C.S. Ni-based alloy/submicron  $WS_2$  self-lubricating composite coating synthesized by Nd: YAG laser cladding // *Materials Science and Engineering: A*. 2008. Vol. 475. No. 1. pp. 312-318.
133. Гаркунов Д. Н. Триботехника (износ и безызносность): Учебник.-4-е изд; перераб. и доп // М.:«Издательство МСХА. 2001.
134. Kolesnichenko L.F., Fushchich O.I., Yulyugin V.K., Tkachenko Y.G., Donets I.G. Tribotechnical characteristics of self-lubricating copper base powder materials at elevated temperatures // *Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics*, 1986. 25. p. 136.
135. Merstallinger A., Fink M., Neubauer E., Eder J., Holzapfel Ch., Seiler R., Gaillard L., Pambaguian L. Self lubricating copper composites for tribological

- applications at medium temperatures in space, Proceedings of 12th European Space Mechanisms & Tribology Symposium (ESMATs), 2007.
136. Kato H., Takama M., Iwai Y., Washida K., Sasaki Y. Wear and mechanical properties of sintered copper–tin composites containing graphite or molybdenum disulfide // *Wear*. 2003. Vol. 255. No. 1. pp. 573-578.
137. [http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/fa10/lectures/Lec\\_26.pdf](http://www-inst.eecs.berkeley.edu/~ee143/fa10/lectures/Lec_26.pdf).
138. Gray J. L. The physics of the solar cell // *Handbook of photovoltaic science and engineering*. 2003. Vol. 2. pp. 82-128.
139. Kuc A., Zibouche N., Heine T. Influence of quantum confinement on the electronic structure of the transition metal sulfide  $TS_2$  // *Physical Review B*. – 2011. Vol. 83. No. 24. Vol. 245213.
140. Liu G., Schulmeyer T., Brötz J., Klein A., Jaegermann W. Interface properties and band alignment of  $Cu_2S/CdS$  thin film solar cells // *Thin Solid Films*. 2003. Vol. 431. pp. 477-482.
141. Vidal J., Lany S., d’Avezac M., Zunger A., Zakutayev A., Francis J., Tate J. Band-structure, optical properties, and defect physics of the photovoltaic semiconductor  $SnS$  // *Applied Physics Letters*. 2012. Vol. 100. No. 3. pp. 032104.
142. Tenne R., Wold A. Passivation of recombination centers in n- $WSe_2$  yields high efficiency (> 14%) photoelectrochemical cell // *Applied physics letters*. – 1985. Vol. 47. No. 7. pp. 707-709.
143. Prasad G., Srivastava O. N. The high-efficiency (17.1%)  $WSe_2$  photoelectrochemical solar cell // *Journal of Physics D: Applied Physics*. 1988. Vol. 21. No. 6. p. 1028.
144. Ellmer K., Preparation routes based on magnetron sputtering for tungsten disulfide ( $WS_2$ ) films for thin-film solar cells, *Physica status solidi (b)*. 2008. 245. pp. 1745-1760.
145. Lignier O., Couturier G., Tedd J., Gonbeau D., Salardenne J. Photoactivity enhancement of  $WS_2$  sputtered thin films by use of nickel // *Thin Solid Films*. 1997. 299. pp. 45-52.

146. Hirano M., Miyake S. Sliding life enhancement of a WS<sub>2</sub> sputtered film by ion beam mixing // Applied Physics Letters. 1985. 47. pp. 683-685.
147. M. Regula, C. Ballif, J.H. Moser, F. Levy, Structural, chemical, and electrical characterization of reactively sputtered WS<sub>x</sub> thin films // Thin Solid Films. 1996. 280. pp. 67-75.
148. Божеев Ф. Е., Ан В. В., Погребенков В. М. Кристаллизация дисульфида вольфрама (WS<sub>2</sub>) из аморфного состояния // Известия вузов. Физика. 2014. Т. 57. № 9/3. С. 5-9.
149. Brunken S., Mientus R., Ellmer K. Photoactive tungsten disulfide (WS<sub>2</sub>) nanosheets, prepared by rapid crystallization from liquid sulfides // Materials of 24th European Conference in Germany: Photovoltaic Solar Energy. – Hamburg, 2009. pp. 363-365.
150. Moser L., Atynski K. Die Darstellung von Seleniden aus Selenwasserstoff und Metallsalzlösungen // Monatshefte für Chemie. 1925. Vol. 45. p. 235.
151. Wildervanck J. C., Jellinek F. Preparation and crystallinity of molybdenum and tungsten sulfides // Z. Anorg. Allg. Chem. 1964. Vol. 328. p. 309.
152. Okamoto H. The Pd-Se system // J. Phase Equilibria. 1992. Vol. 13. pp. 69-106.
153. Massalski T. B., Okamoto H., Subramanian P.R., Kacprzak L. Binary alloy phase diagrams. – Ohio: ASM Int. Materials Park, 1990.
154. Brunken S. The mechanism of nickel sulfide induced rapid crystallization of highly textured tungsten disulfide WS<sub>2</sub> thin films: An in situ real-time diffraction study / S. Brunken, R. Mientus, S. Seeger, K. Ellmer // J. Appl. Phys. 2008. Vol. 103. P. 063501.
155. Wagner R. S., Ellis W. C. The vapor-liquid-solid mechanism of crystal growth and its application to silicon // Trans. Metall. Soc. AIME. 1964. Vol. 233. p. 1053.
156. Geller S. The Crystal Structure of Pd<sub>17</sub>Se<sub>15</sub> // Acta Cryst. 1962. Vol. 15. p. 713.

157. Olsen T., Rost E., Gronvold F. Phase relationships of palladium selenides // Acta Chemica Scandinavica A. 1979. Vol. 33. pp. 251-256.
158. Brixner L. H. Preparation and properties of the single crystalline AB<sub>2</sub>-type selenides and tellurides of niobium, tantalum, molybdenum and tungsten // J. Inorg. Nucl. Chem. 1962. Vol. 24. p. 257.
159. El-Mahalawy S. H., Evans B.L. Temperature dependence of the electrical conductivity and hall coefficient in 2H-MoS<sub>2</sub>, MoSe<sub>2</sub>, WSe<sub>2</sub>, and MoTe<sub>2</sub> // J. Appl. Cryst. 1976. Vol. 9. P. 403.
160. Beal A. R., Liang W. Y. Excitons in 2H-WSe<sub>2</sub> and 3R-WSe<sub>2</sub> // J. Phys. C. 1976. Vol. 9. p. 2459.
161. Frindt R. F. The optical properties of single crystals of WSe<sub>2</sub> and MoTe<sub>2</sub> // Journal of Physics and Chemistry of Solids. 1963. Vol. 24. pp. 1107-1108.
162. Jakubowicz A., Mahal D., Wolf M., Wolf A., Tenne R. WSe<sub>2</sub>: Optical and electrical properties as related to surface passivation of recombination centers // Phys. Rev. B: Condens. Matter. 1989. Vol. 40. pp. 2992-3000.
163. Hulliger F. Electrical properties of some nickel-group chalcogenides // J. Phys. Chem. Solids. 1965. Vol. 26. p. 639.
164. A. Jäger-Waldau, E. Bucher. WSe<sub>2</sub> thin films prepared by soft selenization // Thin Solid Films. 1991. Vol. 200. p. 157.
165. Bozheyev F., Friedrich D., Nie M., Rengachari M., Ellmer K. Preparation of highly (001)-oriented, photoactive tungsten diselenide (WSe<sub>2</sub>) films by an amorphous solid-liquid-crystalline solid (aSLcS) rapid-crystallization process // Physica Status Solidi A. 2014. pp. 1-7.
166. Savenije T.J., Ferguson A.J., Kopidakis N., Rumbles G. Revealing the Dynamics of Charge Carriers in Polymer:Fullerene Blends Using Photoinduced Time-Resolved Microwave Conductivity // J. Phys. Chem. C. 2013. Vol. 117. pp. 24085-24103.
167. Ren B., Huang J., Wang L., Tang K., Qin K., Pan Z., Xia Y. Effects of substrate temperature on morphology, structure and chemical composition of Cu<sub>2</sub>S films // Eighth International Conference on Thin Film Physics and

- Applications (TFPA13). – International Society for Optics and Photonics, 2013. – C. 90680L-90680L-5.
168. Martinson A.B.F., Elam J.W., Pellin M.J., Atomic layer deposition of  $\text{Cu}_2\text{S}$  for future application in photovoltaics // *Applied Physics Letters*. 2009. 94. 123107.
  169. Gao Ch., Shen H., Sun L., Shen Zh., Chemical bath deposition of SnS films with different crystal structures // *Mater. Lett.* 2011. 65. p.1413.
  170. Cheng Sh., Chen Y., He Y., Chen G. The structure and properties of SnS thin films prepared by pulse electro-deposition // *Mater. Lett.*, 2007. 61. p. 1408.
  171. Tanuševski A., Poelman D. Optical and photoconductive properties of SnS thin films prepared by electron beam evaporation // *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*. 2003. 80 (3). p. 297.
  172. Nwofe P.A., Ramakrishna Reddy K.T., Tan J.K., Forbes I., Miles R.W. Thickness Dependent Optical Properties of Thermally Evaporated SnS Thin Films, *Physics Procedia*. 2012. 25. pp.150–157.
  173. Calixto-Rodriguez M., Martinez H., Sanchez-Juarez A. Structural, optical, and electrical properties of tin sulfide thin films grown by spray pyrolysis // *Thin Solid Films*. 2009. 517. pp. 2497–2499.
  174. Orava J., Kohoutek T., Wagner T. Deposition techniques for chalcogenide thin films // *Chalcogenide Glasses*. 2014, p. 278.
  175. Irtegov Y., An V. V., Vinatier P., Sochugov N., Zakharov A. Properties of  $\text{WS}_2$  Films Prepared by Magnetron Sputtering from a Nanostructured Target // *Advanced Materials Research*. 2014. 872. pp. 197-200.
  176. Bozheyev F., An V. V., Irtegov Y. Properties of Copper and Molybdenum Sulfide Powders Produced by Self-propagating High-temperature Synthesis, *Advanced Materials Research*. 2014. 872. pp. 191-196.
  177. Bolotov V.V., Stenkin Yu.A., Davletkildiev N.A., Krivozubov O.V., Ponomareva I.V. *Physics and techniques of semiconductors*, 2009. Vol. 43 (1), p.101.

178. Koteswara Reddy N., Devika M., Hahn Y.-B., Gunasekhar K.R. Impact of chemical treatment on the surface, structure, optical and electrical properties of SnS thin films // *Applied Surface Science*. 2013. 268. pp. 317–322.
179. Gómez A., Martínez H., Calixto-Rodríguez M., Avellaneda D., Reyes P.G., Flores O. Modification of optical and electrical properties of chemical bath deposited SnS using O<sub>2</sub> plasma treatments // *Applied Surface Science*. 2013. 275. pp. 273–277.
180. Minnam Reddy V.R., Gedi S., ChinhoPark, R.W. Miles, K.T. Ramakrishna Reddy. Development of sulphurized SnS thin film solar cells // *Current Applied Physics*. 2015. 15(5). pp. 588–598.

Спектральные характеристики пленок  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученных при различных режимах магнетронного распыления

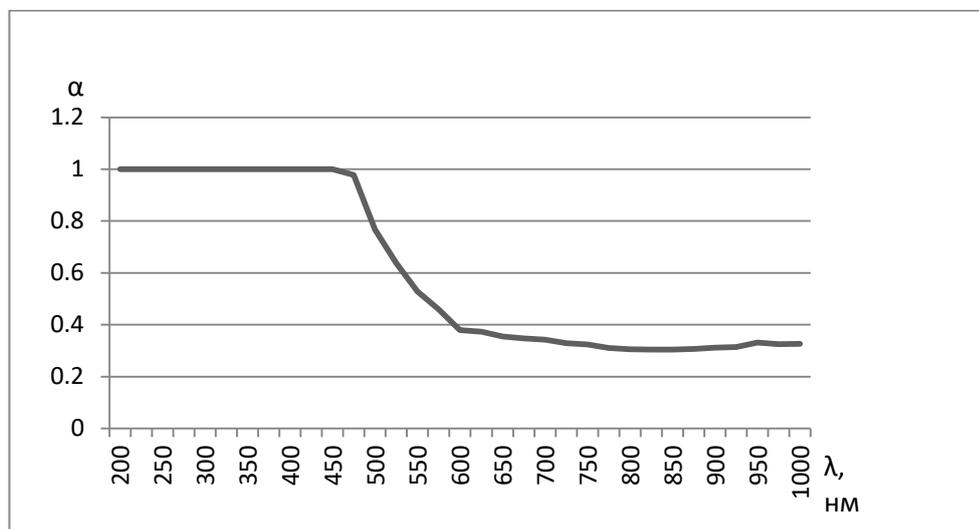


Рисунок П1.1 Спектральная характеристика пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной при следующем режиме магнетронного распыления:  $t= 5$  мин;  $U= 622$  В;  $I= 176$  мА;  $P= 110$  Вт

$E= 1.9$  эВ

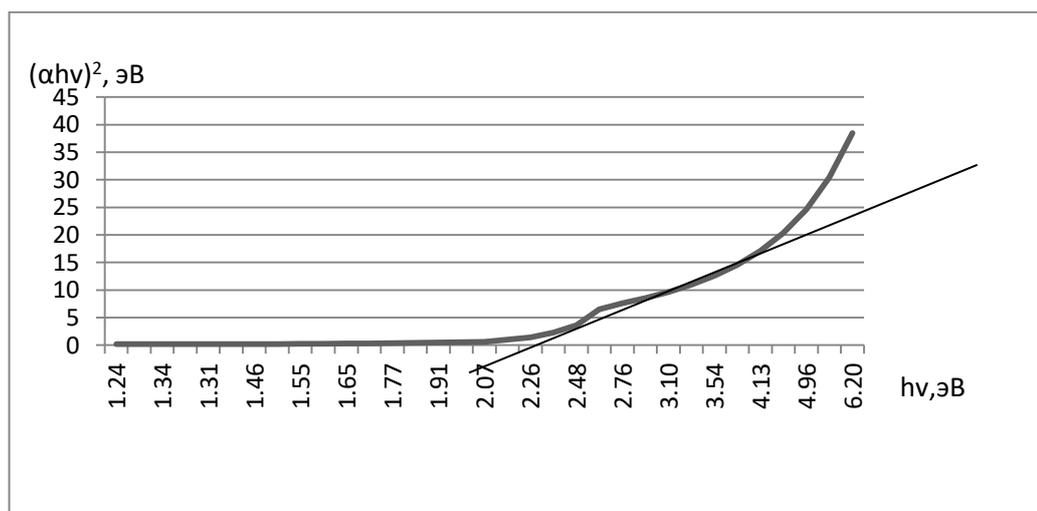


Рисунок П1.2 Край поглощения при комнатной температуре для пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной при следующем режиме магнетронного распыления:  $t= 5$  мин;  $U= 622$  В;  $I= 176$  мА;  $P= 110$  Вт

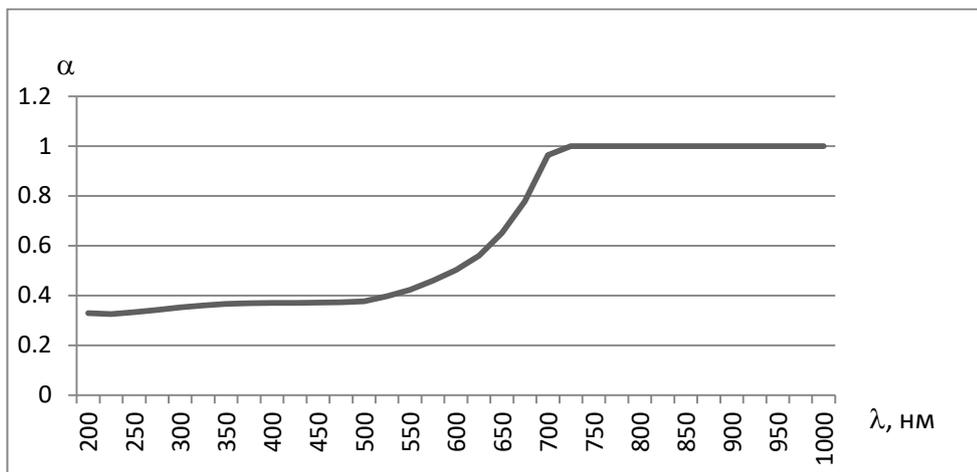


Рисунок П1.3 Спектральная характеристика пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной при следующем режиме магнетронного распыления:  $t= 5$  мин;  $U= 644$  В;  $I= 192$  мА;  $P= 125$  Вт

$E=1.6$  эВ

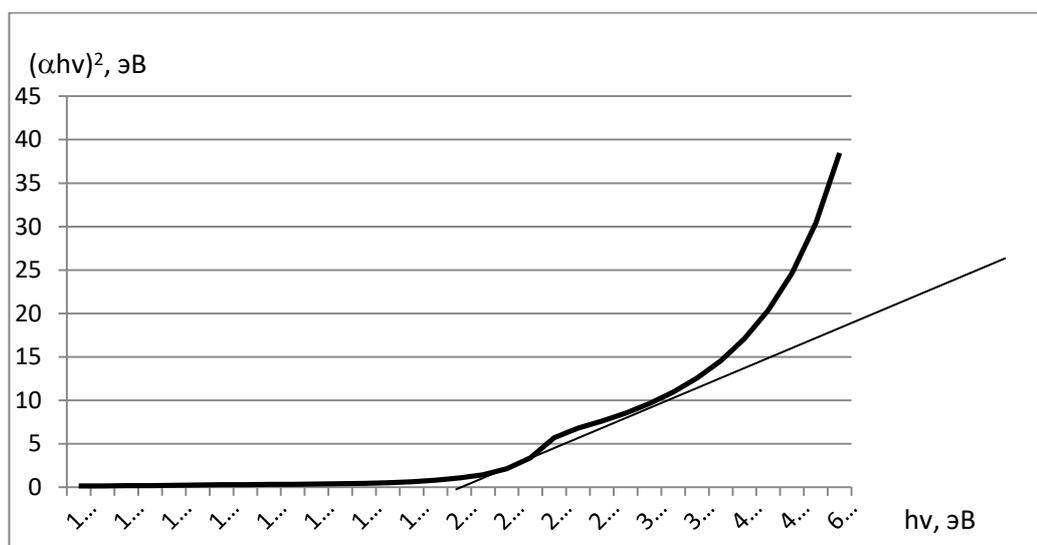


Рисунок П1.4 Край поглощения при комнатной температуре для пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной при следующем режиме магнетронного распыления:  $t= 5$  мин;  $U= 644$  В;  $I= 192$  мА;  $P= 125$  Вт

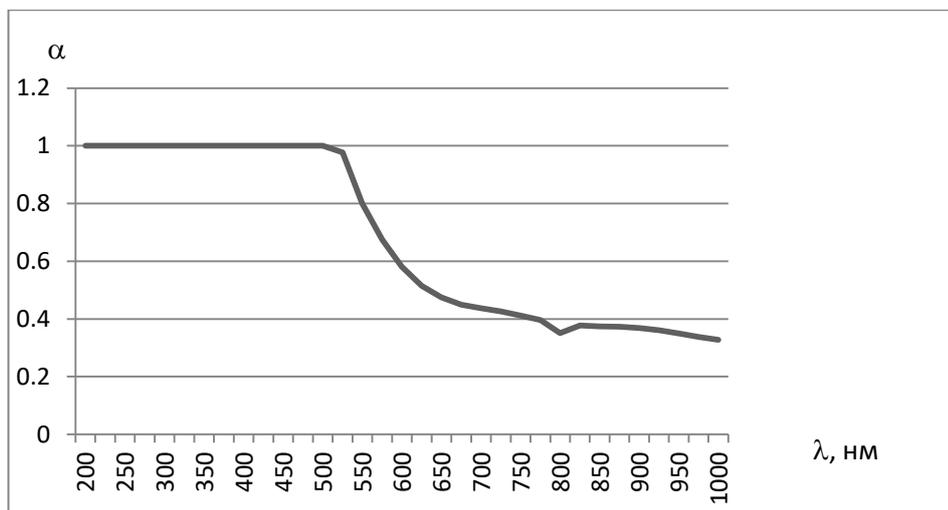


Рисунок П1.5 Спектральная характеристика пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной при следующем режиме магнетронного распыления:  $t= 5$  мин;  $U= 664$  В;  $I= 210$  мА;  $P= 140$  Вт

$E= 1.55$  эВ

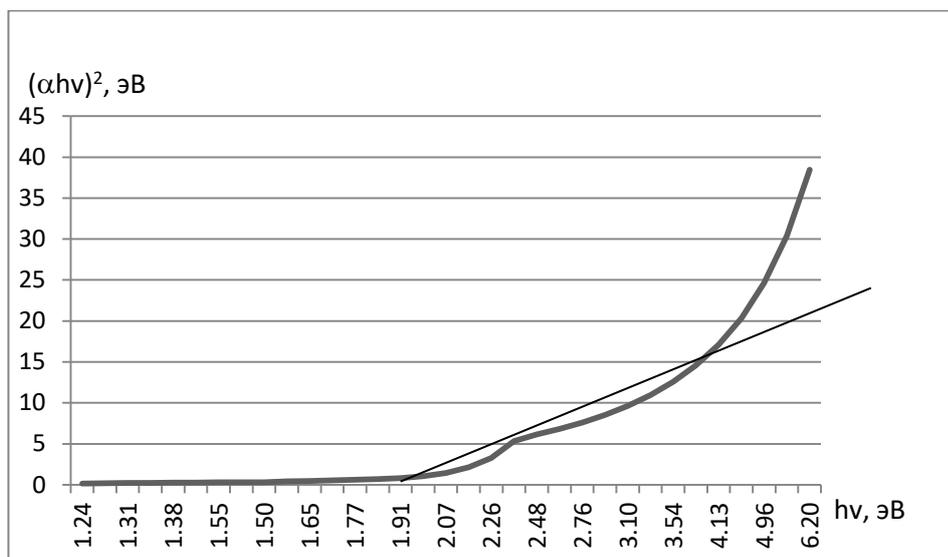


Рисунок П1.6 Край поглощения при комнатной температуре для пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной при следующем режиме магнетронного распыления:  $t= 5$  мин;  $U= 664$  В;  $I= 210$  мА;  $P= 140$  Вт

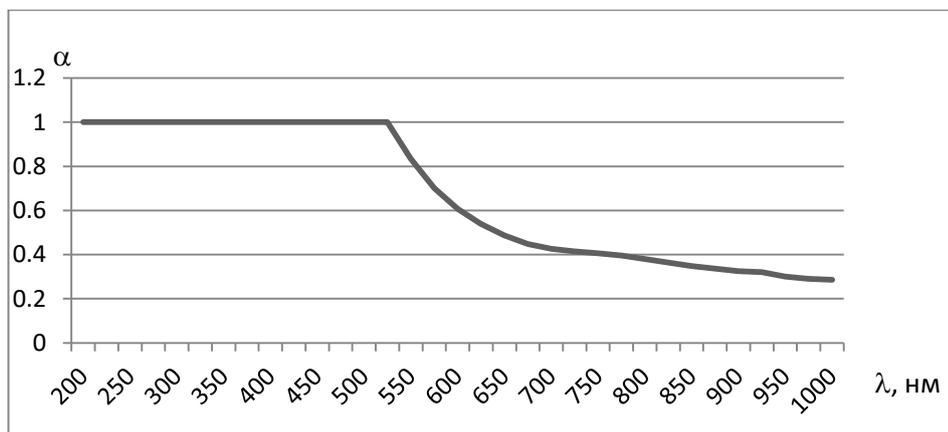


Рисунок П1.7 Спектральная характеристика пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной при следующем режиме магнетронного распыления:  $t= 5$  мин;  $U= 664$  В;  $I= 210$  мА;  $P= 140$  Вт

$E= 1.6$  эВ

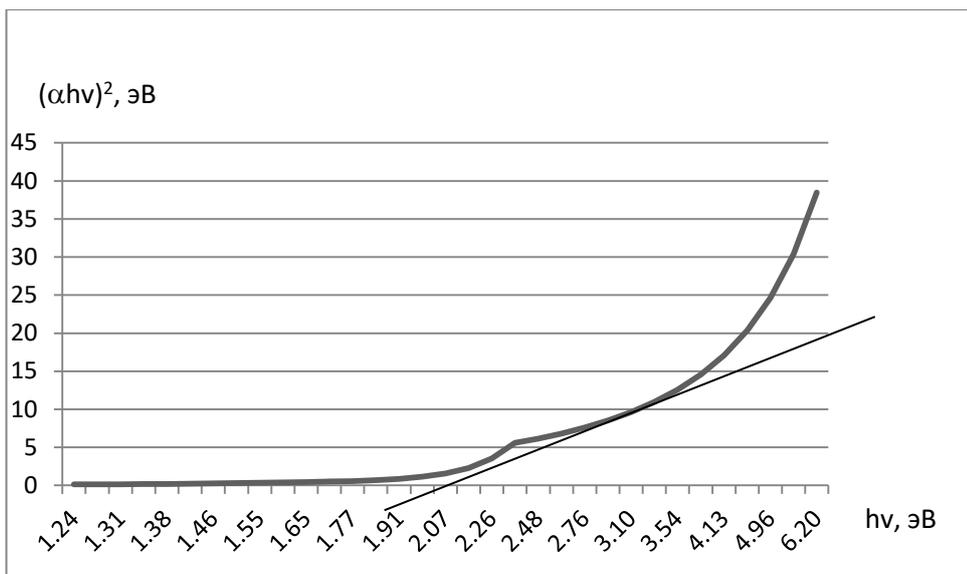


Рисунок П1.8 Край поглощения при комнатной температуре для пленки  $\text{Cu}_2\text{S}$ , полученной при следующем режиме магнетронного распыления:  $t= 5$  мин;  $U= 664$  В;  $I= 210$  мА;  $P= 140$  Вт

Копия акта о внедрении результатов исследования в практическую  
деятельность ОАО «ТЭМЗ»



*Открытое акционерное общество  
“Томский электромеханический завод  
им. В.В.Вахрушева”*

Россия, 634050, г.Томск, пр. Ленина, 28  
тел. (3822) 42-08-56, 42-08-60, 42-08-25, 42-08-53, факс 42-40-56  
E-mail: [spt7@temz.tomsk.ru](mailto:spt7@temz.tomsk.ru) Internet: <http://www.temz.tomsk.ru>

АКТ О ВНЕДРЕНИИ

Выдан В. В. Ану для предоставления в диссертационный Совет, свидетельствующий о том, что результаты исследования смазывающей способности наноструктурного дисульфида вольфрама внедрены в практическую деятельность ОАО «ТЭМЗ». При сравнительных исследованиях наноструктурного дисульфида вольфрама было обнаружено, что при высоких нагрузках он позволяет достичь более высокого КПД. При стендовых испытаниях силовых редукторов электроприводов типа ЗЭП1 и ЗЭПН с максимальным рабочим крутящим моментом 525 000 Нм экспериментально подтверждено увеличение КПД до значений 83-85% против расчетных значений 78,5%, полученных при применении других, в том числе твердых, смазок. Также при применении наноструктурного дисульфида вольфрама выявлено увеличение допустимого контактного напряжения в парах трения редуктора, эксплуатируемого при экстремально высоких нагрузках.

Полученные результаты позволяют рекомендовать предложенный В. В. Аном наноструктурный дисульфид вольфрама в качестве, как твердой смазки, так и компонента консистентной смазки в машинах и механизмах, эксплуатируемых при повышенных, высоких и экстремально высоких нагрузках.

Директор по науке  
и развитию новых направлений  
ОАО «ТЭМЗ», к.т.н.



*К. Ф. Матвеев*

Копия акта о внедрении результатов диссертационной работы в учебный процесс Томского политехнического университета



«Утверждаю»

Директор ИШХИТ ТПУ

А.Н. Яковлев

«    »    2019 г.

АКТ ВНЕДРЕНИЯ

результатов диссертационной работы В.В. Ана на тему «Закономерности получения наноструктурных оксидов и халькогенидов металлов (Cu, Zn, Sn, Mo, W) и материалы на их основе для триботехники и фотовольтаики»

Материалы диссертационной работы В.В. Ана включены в магистерскую программу «Химическая технология керамики и композиционных материалов», в курс лекций и практических занятий по дисциплине «Физическая химия тугоплавких неметаллических и силикатных материалов».

В учебном процессе используются примеры из диссертационной работы В.В. Ана, касающиеся получения композиционных наноструктурных материалов на основе оксидов и халькогенидов переходных металлов. Также применяются некоторые методологические приемы по физико-химической характеристике наноструктурных материалов, предложенных в диссертационной работе.

Руководитель ООП «Химическая технология керамики и композиционных материалов»

О.В. Казьмина