

- [2] Брюнеткин Б.А., Дякин В.М., Скобелев И.Ю., Фаенов А.Я., Хахалин С.Я. // Квантовая электроника. 1989. Т. 16. № 3. С. 407-409.
- [3] Сивухин Д.В. Кулоновские столкновения в полностью ионизованной плазме. В кн.: Вопросы теории плазмы. М.: Энергоатомиздат, 1984. В. 4.
- [4] Ананьин О.Б., Ступицкий Е.Л. // Физика плазмы. 1981. Т. 7. № 6. С. 1382-1388.

Поступило в Редакцию
1 апреля 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 18

26 сентября 1990 г.

03

© 1990

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ТЕМПЕРАТУРЫ НАД ПОВЕРХНОСТЬЮ ОСАЖДЕНИЯ ПОКРЫТИЯ ИЗ УГЛЕВОДОРОДОСОДЕРЖАЩИХ ГАЗОВЫХ СМЕСЕЙ

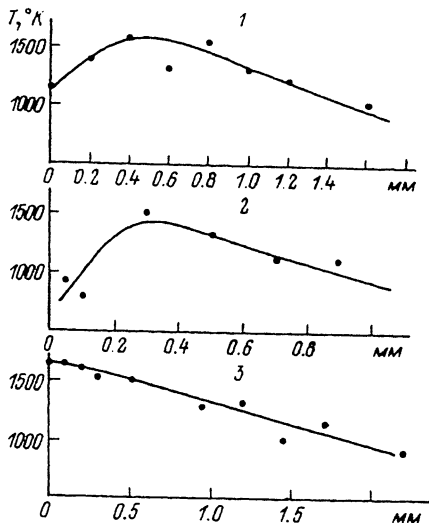
С.Ю. Волков, В.В. Смирнов,
В.П. Язан

При высоких температурах при атмосферном давлении из любых углеводородов происходит сажеобразование. В зависимости от концентрации углеводорода и температуры нагретой поверхности образуются пироуглеродные (RuC) покрытия различной плотности и степени анизотропии (в том числе изотропные с плотностью менее 1 г/см^3). Осаждение анизотропных RuC покрытий обусловлено в основном зарождением и ростом твердой фазы на поверхности (гетерогенно). В нанесении изотропных покрытий значительную роль должен играть рост за счет осаждения углеродных образований, зародившихся в газовом объеме (гомогенно) у нагретой поверхности. Зародившиеся в объеме углеродные частицы являются аэрозольными и основным фактором, определяющим их движение в ламинарном потоке газа, является термофорез, приводящий к выталкиванию частиц из области высоких температур в область более низких [1].

Экспериментально измеренные профили температуры в относительно удаленных от поверхности областях характеризуются монотонным спадом температуры при удалении от поверхности независимо от того, разлагается углеводород экзо- либо эндотермически [2]. Это казалось бы должно исключать осаждение гомогенно зародившихся частиц на нагретую поверхность, так как силы термофореза являются непреодолимым препятствием для них.

Однако следует отметить, что при экзотермическом разложении углеводорода можно предполагать (за счет общего выделения энер-

Распределение температуры вблизи нагретой поверхности для газовых смесей (полное давление 0,3 атм): 1 - $\text{CH}_4:\text{N}_2$ (1:3), 2 - $\text{C}_2\text{H}_2:\text{N}_2$ (1:3), 3 - чистый N_2 .



гии) существование на малом расстоянии от поверхности температурного максимума (термофоретического барьера, до сих пор не наблюдавшегося экспериментально), наличие которого могло бы объяснить движение зародившихся в объеме частиц как от поверхности, так и в направлении к ней. В этом случае рост RuC покрытий будет осуществляться как за счет гетерогенного, так и гомогенного зарождения.

В случае эндотермического разложения монотонное возрастание температуры при приближении к нагретой поверхности должно вообще исключить возможность роста RuC за счет гомогенного зарождения. Можно ожидать в этом случае образования покрытий с монотонным увеличением степени анизотропии и плотности по мере роста температуры. Однако в экспериментах этого не наблюдается. Зависимости плотности и степени анизотропии RuC покрытий от температуры как для эндотермически, так и для экзотермически разлагающихся углеводородов носят одинаковый характер [2].

С целью уточнения существующих представлений о механизмах образования RuC покрытий нами были проведены прямые измерения температуры в тепловом погранслое над нагретой поверхностью осаждения. При этом использовались смеси метана (разлагающегося эндотермически) и ацетилена (разлагающегося экзотермически) с азотом, практически нейтральным в условиях эксперимента. Измерения проводились при температурах, превосходящих начало сажеобразования из метана и ацетилена. Было принято во внимание, что толщина теплового погранслоя при атмосферном давлении составляет около 100 мкм и увеличивается с уменьшением давления. Это позволяет изменять в некоторых пределах толщину погранслоя для согласования с пространственным разрешением аппаратуры.

Для локальных измерений температур газа нами применялась методика спектроскопии КАРС [3]. Регистрировались спектры колебательно-вращательных переходов O-ветвей ($\Delta V = 1, \Delta J = 0$) молекул N_2 . Используемый в экспериментах КАРС-спектрометр обладал спектральным разрешением $0,2 \text{ см}^{-1}$, при этом пространственное разрешение определялось областью перекрытия неколлинеарно взаимодействующих сфокусированных пучков накачки и составляло

20 x 20 x 600 мкм. В каждой пространственной точке регистрировался спектр, интенсивности вращательных компонент которого несут информацию о локальной температуре. Качество спектров обеспечивало точность определения температуры 5%. Результаты измерения профиля температуры в направлении, перпендикулярном нагретой поверхности (пространственное разрешение в этом направлении составляло 20 мкм), представлены на рис. 1. Эксперименты проводились в смесях $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{N}_2 = 1:3$ (зависимость 1) и $\text{C}_2\text{H}_2 : \text{N}_2 = 1:3$ (зависимость 2), а также в чистом азоте (зависимость 3), при этом поддерживалось давление 0,3 атм.

Полученные результаты приводят к совершенно новым представлениям о распределении температуры над поверхностью осаждения RuC (см. рис. 1). Независимо от того, является ли реакция разложения углеводорода эндотермической или экзотермической, в области до 200–500 мкм от поверхности в распределении температуры отчетливо наблюдается локальный максимум (термофоретический барьер), в то время как в химически нейтральном газе он отсутствует (рис. 1).

Полученные результаты могут служить существенным элементом в понимании единства процессов осаждения покрытий при термическом разложении различных углеводородов в рамках следующей феноменологической модели.

В установившемся поле температур происходит разложение молекул исходного углеводорода, вследствие чего его концентрация уменьшается в направлении к поверхности, в то время как концентрация углеводородов, обедненных водородом (также как и степень обеднения), увеличивается. Наряду с этим происходит образование молекул водорода и их диффузия из зоны разложения.

В небольшой приповерхностной области (размеры ее могут быть меньше области, в которой происходит разложение углеводорода) создаются условия для интенсивной гомогенной конденсации. Этот процесс сопровождается выделением энергии конденсации и приводит к локальному дополнительному разогреву газа и экспериментально наблюдаемому температурному максимуму (термофоретический барьер), который в свою очередь может отталкивать возникающие углеводородные образования как от поверхности, так и в направлении к ней.

Результаты данной работы позволяют по-новому взглянуть на различные процессы газофазного осаждения (особенно с использованием углеводородов) и на возможность регулирования вклада гомогенного зарождения в рост твердых фаз на поверхности. Нам представляется, что наряду с известными параметрами, контролирующими технологические процессы газофазного осаждения покрытий, необходимо учитывать наблюдаемые особенности в распределении температуры над поверхностью осаждения – важного фактора, способного влиять на свойства и структуру покрытий.

С п и с о к л и т е р а т у р ы

- [1] В л о с к J.R. // J. Colloid Sci. 1962. V. 17. P. 768–780; J. Phys. Chem., 1962, v. 66, p. 17–93.

- [2] Т е с н е р П.А. Образование углерода из углеводородов газовой фазы. М.: Химия, 1972.
- [3] Лазерная спектроскопия комбинационного рассеяния в кристаллах и газах. (Тр. ИОФАН, Т. 2). М.: Наука, 1986.

Институт общей физики
АН СССР,
Москва

Поступило в Редакцию
1 марта 1990 г.

Письма в ЖТФ, том 16, вып. 18

26 сентября 1990 г.

05.2; 05.4

© 1990

ОСОБЕННОСТИ КР-СПЕКТРОВ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНЫХ
СВЕРХПРОВОДЯЩИХ КЕРАМИК $YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7-\delta}$

Я.О. Д о в г и й, И.В. К и т ы к,
Р.В. Л у ц и в, С.З. М а л и н и ч,
А.В. Н о с а н, В.В. Т к а ч у к

До сих пор исследования по высокотемпературным сверхпроводникам (ВТСП), содержащим лантан [1-4], проводились на соединениях, в которых лантан замещает иттрий. В то же время осуществить замещение барий-лантан не удавалось. Такое замещение представляется очень интересным как в плане более глубокого понимания возникновения сверхпроводимости, так и для направленного изменения свойств ВТСП. Дело в том, что в данном случае мы имеем дело с различными зарядовыми состояниями.

Керамики $YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7-\delta}$ ($x = 0, 0.1, 0.2, 0.4, 0.6, 0.8$) синтезированы из стехиометрических количеств Y_2O_3 , $BaCO_3$, La_2O_3 и CuO при температуре 1010 К в потоке кислорода. Методом порошка, с использованием дифрактометров ДРОН-2, 0 $FeK\alpha$ -излучение и $HZD-4\alpha(CuK\alpha)$ установлено образование непрерывного ряда твердых растворов замещения. Наблюдается переход от орторомбической решетки ($x < 0.4$) в тетрагональную ($x > 0.4$) без образования других фаз. Параметр δ определялся с помощью иодометрического титрования и для исследованных образцов находился в пределах $0.07 \leq \delta \leq 0.09$. Отметим, что добавление лантана в $YBa_{2-x}La_xCu_3O_{7-\delta}$ снижает температуру перехода в сверхпроводящее состояние. Так, для керамик с $x = 0.1, 0.2, 0.4$ температуры перехода T_c составили 90, 70 и 45 К соответственно. При $x = 0.5$ переход в сверхпроводящее состояние отсутствует.

Спектры комбинационного рассеяния (СКР) регистрировались в геометрии на отражение в течение нескольких часов. В качестве спектрального прибора использовался двойной монохроматор ДФС-24,