

На правах рукописи

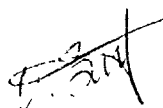
Зилова Ольга Сергеевна

ИССЛЕДОВАНИЕ И ИНЖЕНЕРИЯ ПОВЕРХНОСТИ СОРБЕНТОВ
(УГЛИ, ГЕТТЕРЫ, КРИОСЛОИ), ТРЕКОВЫХ МЕМБРАН И ПЛЕНОК

Специальность 05.04.03 – Машины и аппараты, процессы холодильной
и криогенной техники, систем кондиционирования и жизнеобеспечения

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

A handwritten signature in black ink, appearing to be 'О. Зилова', is written over the text of the dissertation title.

Москва-2003

Работа выполнена на кафедре низких температур Московского энергетического института (технического университета).

Научный руководитель – доктор технических наук профессор
Нестеров Сергей Борисович

Официальные оппоненты – доктор технических наук профессор
Слепцов Владимир Владимирович

– кандидат технических наук
Кряковкин Вячеслав Петрович

Ведущая организация – Федеральное государственное уни-
тарное предприятие «Научно-
исследовательский институт электро-
физической аппаратуры им. Д.В. Еф-
ремова»


Защита состоится « 17 » декабря 2003 г. в 14:00 часов на заседании диссертационного совета Д 212.157.04 при Московском энергетическом институте (техническом университете) по адресу: 111250, Москва, Красноказарменная ул., 14, в Малом актовом зале.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке МЭИ (ТУ).

Отзывы на автореферат, заверенные печатью учреждения, просим направлять по адресу: 111250, Москва, Красноказарменная ул., 14, Ученый совет МЭИ (ТУ).

Автореферат разослан « 14 » ноября 2003 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета
кандидат физико-математических наук
доцент



Мика В. И.

2003-A

17514

3

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность работы. В таких системах, как установки управляемого термоядерного синтеза, имитаторы космоса, установки физики твердого тела, системы микроэлектроники, ускорительно-накопительные комплексы, для создания и поддержания сверхвысокого безмасляного вакуума используются криосорбенты. Свойства сорбентов будут определять откачные характеристики криовакуумной системы, обеспечивающей проведение технологического процесса.

В установках управляемого термоядерного синтеза применяются три основных вида сорбентов: активированные угли, геттеры и криослой легкоконденсируемых газов.

Активированный уголь считается одним из лучших сорбентов. Он используется в системе первичной откачки ИТЭР. В процессе эксплуатации на слой криосорбента действуют различные деструктивные факторы, такие, например, как циклическое термомеханическое воздействие в режимах откачки – регенерация (типичное для криосорбционных насосов), возможно также существование специфического деструктивного влияния T_2 , которое связано с β -облучением сорбента и накоплением в нем радиогенного ^3He . В связи с жесткими требованиями к ресурсу криосорбционных панелей и стабильности их вакуумно-физических характеристик, большое значение имеет изучение влияния этих воздействий на свойства криосорбентов из активированного угля, в том числе на структуру его поверхности. Помимо активированного угля в вакуумной системе ИТЭР используются также нераспыляемые геттеры для откачки H_2 .

Альтернативным видом сорбентов в области термоядерного синтеза являются криослой десублимированных газов. Сорбционные характеристики криослоев в значительной мере зависят от условий формирования. Таким образом, для получения сорбентов, обладающих наилучшими сорбционными характеристиками, необходимо уметь предсказывать форму поверхности и изменение ее в зависимости от условий осаждения криослоев.

Сорбенты являются объектами со сложной структурой поверхности, данные о которой приходится получать по косвенным данным – из экспериментов по сорбции. Однако проведение таких экспериментов сложная, энергоемкая и дорогостоящая задача. В связи с чем, в определенных случаях (например, для оценки действия эксплуатационных факторов) возможным путем упрощения решения задачи является изучение свойств сорбентов по состоянию внешней поверхности, данные о которой можно получать методами микроскопии. Это вполне приме-

РОС. НАЦИОНАЛЬНАЯ
БИБЛИОТЕКА
С.Петербург
09 008 ак 401

нимо для твердых сорбентов, таких как активированный уголь и нераспыляемые геттеры, однако не подходит для криослоев, поскольку низкая температура (около 4 К) криповерхности, совместно с малой толщиной и хрупкостью криослоя, делает подобную задачу крайне сложной в реализации. В связи с чем, актуальным является проведение моделирования возможной структуры криослоев с помощью метода пробной частицы Монте-Карло для анализа влияния на криослой различных условий осаждения, таких как тип источника, структура подложки и т.д.

Определение влияния на вид поверхности условий осаждения требуется не только при анализе структуры криослоев. Схожие задачи существуют также в области вакуумного нанесения покрытий. При этом изучение структуры поверхности необходимо при решении самых различных проблем, таких, например, как улучшение рабочих характеристик полимерных трековых мембран, создание наноглеродных пленок на полимерных подложках, обладающих заданными свойствами (электрофизическими и бактерицидными), диагностика работы серийно выпускаемого оборудования по нанесению тонкопленочных покрытий. При этом помимо определения вида поверхности, требуется количественная ее характеристика. Параметров для описания топографии поверхности имеется достаточно много, проводить сопоставление различных поверхностей по всем ним неудобно.

Цель работы. С учетом вышеперечисленных проблем, требующих решения и характеризующих актуальность работы, можно определить ее цели:

1. проведение анализа микроструктуры поверхности материалов криогенной и вакуумной техники (криосорбентов, тонкопленочных покрытий, трековых мембран) для ее описания и определения влияния на микрорельеф факторов различного рода, таких как:

– условия формирования поверхности (криослой Ar и N_2 , нераспыляемые геттеры, полимерные трековые мембраны, наноглеродные пленки на полимерных подложках, покрытия Al и Ti , полученные на установках УВН-4М и УВН-4ЭД);

– воздействие эксплуатационных факторов (активированный уголь);

2. выработка на примере криосорбентов (криослой Ar и N_2 , активированный уголь типа *Chemviron*, нераспыляемые геттеры на основе Ti), полимерных трековых мембран (толщиной 23 мкм и 3 мкм и исходным размером пор 0,2 и 1,8 мкм, модифицированных покрытиями Al и Si), углеродных пленок (толщиной от 100 до 1200 Å, нанесенных на полиэтилентерефталат и тетрафторэтилен) и покрытий Al и Ti на

стекле (полученных на установках УВН-4М и УВН-4ЭД) подходов к сопоставлению поверхностей материалов криогенной и вакуумной техники в случае их модификации, а также выработка рекомендаций (и методик) по определению отдельных их характеристик (для криослоев).

Научная новизна. На основе фрактального анализа поверхностей, различающихся по различным параметрам (марке, материалу, методу и режиму создания рельефа поверхности, воздействию в процессе эксплуатации), была показана применимость фрактальной размерности для диагностики изменений, произошедших в структуре поверхности в результате инженерии (модификации с целью придания ей заданных свойств) или же в процессе эксплуатации.

На основе комплексного анализа топографии поверхности образцов активированного угля, подвергнутого различным воздействиям (экспозиции в T_2 , D_2 , термоциклированию, прогреванию при откачке), проведенного в диапазоне размеров от 80 нм до 100 мкм, было показано, что данным методом влияние деструктивных факторов на активированный уголь не обнаружено.

Впервые была проанализирована применимость 7 основных уравнений изотерм адсорбции к процессу сорбции ^4He на криослоях Ar и N_2 и обоснован выбор уравнений Дубинина-Радушкевича-Каганера и теории объемного заполнения микропор при $n=1$, как наилучших для данных сорбентов.

Разработан алгоритм на базе метода статистических испытаний пробной частицы, позволяющий моделировать структуру криослоев и определять характер изменения их основных характеристик (плотности, удельной поверхности, размеров кристаллитов) в зависимости от толщины криослоя для разных условий осаждения.

Для полимерных трековых мембран на основе данных микроскопического исследования образцов с размерами пор 0,2 и 1,8 мкм и толщиной 23 и 3 мкм соответственно, была показана возможность инженерии поверхности нанесением тонкопленочных покрытий на основе Si и Al .

На основе микроскопического анализа поверхности углеродных пленок (толщиной от 100 до 1200 Å), нанесенных на полиэтилентерефталат и политетрафторэтилен, а также исходных подложек, подвергнутых различной обработке, была показана возможность наноструктурирования поверхности и получения полимеров с заданными рельефными характеристиками поверхности.

Исследование поверхности тонкопленочных покрытий, полученных с помощью установок УВН-4М и УВН-4ЭД, показало возможность применения методов сканирующей зондовой микроскопии для диагностики режимов работы промышленного оборудования.

Практическая ценность. Изучение структуры поверхности активированного угля, подвергнутого экспозиции в T_2 , проводилось в рамках международной программы НИОКР в поддержку проекта ИТЭР. Полученные выводы об отсутствии значительных изменений в микроструктуре поверхности активированных углей после экспозиции в T_2 и термоциклирования являются положительным результатом с точки зрения использования данного рода сорбентов.

Результаты работы по анализу топографии поверхности полимерных трековых мембран после их модификации тонкопленочными покрытиями предполагается использовать для улучшения характеристик трековых мембран, производимых ЛЯР им. Г.Н. Флерова (ОИЯИ).

Данные о характере микрорельефа поверхности углеродных пленок на полимерных подложках, полученных при различных условиях, предполагается использовать при разработке материалов, обладающих заданными электрофизическими свойствами и бактерицидностью, и создании на их основе изделий с улучшенными характеристиками для использования в технологиях РЭС и медико-биологических областях.

Рекомендации по применению уравнения Дубинина-Радушкевича-Каганера для случая адсорбции ${}^4\text{He}$ на криослоях Ar и N_2 могут быть полезны инженерам-проектировщикам криосорбционных насосов.

Полученные в работе результаты используются в учебном процессе в Московском энергетическом институте (техническом университете) в курсах «Криовакуумная техника», «Расчет сложных вакуумных систем», «Основы нанотехнологии».

Автор защищает

– Результаты микроскопического исследования (в диапазоне от 0,1 мкм до 100 мкм) поверхности: активированного угля после различного рода воздействия (экспозиции в T_2 , D_2 , термоциклирования, прогрева при откачке); трековых мембран, подвергнутых модификации тонкопленочными покрытиями; углеродных пленок на полимерных подложках, полученных при различных условиях;

– Применимость фрактальной размерности для диагностики изменений, произошедших в структуре поверхности в результате инженерии или же в процессе эксплуатации;

– Для сорбции ${}^4\text{He}$ на криослоях аргона и азота в диапазоне температур и давлений наилучшим для использования является уравнение Дубинина-Радушкевича-Каганера.

– Компьютерную модель роста фрактальных структур, применительно к криослоям, для определения характера изменения основных параметров криослоев в зависимости от толщины покрытия.

Достоверность полученных результатов. Достоверность полученных результатов обеспечивалась применением аттестованных измерительных средств, апробированных методик измерения и расчетов, хорошей повторяемостью полученных результатов сканирования поверхности материалов и сравнением с данными, полученными разными методами.

Апробация работы. Основные положения и результаты работы доложены на VI, VII, VIII, IX научно-технических конференциях «Вакуумная наука и техника» (Гурзуф, 1999 г. и Судак 2000, 2001, 2002, 2003 г.г.), VIII и IX Международных студенческих школах-семинарах «Новые информационные технологии» (Судак, 1999 и 2000 г.г.), VII, VIII и IX Международных научно-технических конференциях студентов и аспирантов «Радиоэлектроника, электротехника и энергетика» (Москва, 2001, 2002, 2003 г.г.), 20-м и 23-м заседаниях научно-технического семинара «Электровacuумная техника и технология» (Москва, 2002 и 2003 г.г.), 7-й Международной конференции по инженерным проблемам термоядерных реакторов (С.-Петербург, 2002), XXVII и XXIX Международных молодежных научных конференциях «Гагаринские чтения» (Москва, 2001 и 2003 г.г.), 5-й Международной конференции и выставке «Цифровая обработка сигналов и ее применение» (Москва, 2003 г.), V и VI Международных симпозиумах «Вакуумные технологии и оборудование» (Харьков, 2002 и 2003 г.г.), Международном научно-практическом симпозиуме «Функциональные покрытия на стеклах» (Харьков, 2003 г.), XI Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России» (Москва, 2003 г.г.).

Публикации. По теме диссертации имеется 32 печатных работы, в том числе 15 статей и материалов в трудах конференций, 17 тезисов докладов.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 5 глав и заключения и имеет объем 244 стр., включая 118 рисунков и 43 таблицы. Библиография включает 141 наименование.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность выбранной темы диссертационной работы, определены цели и поставлены задачи. Показана научная новизна и практическая значимость работы. Сформулированы основные научные положения, выносимые на защиту.

В первой главе рассматриваются современные методы определения микроструктуры поверхности твердого тела и дальнейшего ее опи-

сания. В настоящее время насчитываются десятки методов микроскопического исследования поверхности твердых тел. Поскольку необходимым является количественное описание структуры поверхности объектов, то подробно рассмотрены сканирующие зондовые микроскопы, которые позволяют получать трехмерные изображения поверхности. Для описания топографии поверхности, на данный момент, используются более 20 параметров (по *ISO 4287/1*, *ANSI B.46.1*, *DIN 4776* и т.д.). Подробно рассмотрены метрические параметры (амплитудные, функциональные и пространственные), а также методы определения фрактальной размерности. Исходя из целей исследования, были выбраны методы исследования:

- сканирующая зондовая микроскопия;
- фрактальный анализ;
- обработка экспериментальных данных и метод Монте-Карло для моделирования структуры криослоев (рассматриваются в главе 3).

Во второй главе описываются сканирующие зондовые микроскопы (АСМ и СТМ), примененные для определения микроструктуры поверхности материалов криогенной и вакуумной техники (активированных углей, геттеров, трековых мембран и тонких пленок):

- ТМХ-2100 «Accurex» (пр. компании «TopoMetric», США);
- СММ-2000 (пр. ЗАО «КПД», г. Зеленоград);
- «ФемтоСкан» (пр. «Центр перспективных технологий», МГУ);
- нанотехнологическая установка «Луч-2» (институт нанотехнологий Международного фонда конверсии).

Данные микроскопы позволяют проводить исследования топографии поверхности в диапазоне размеров от 100 до 0,05 мкм с разрешением от 200 до 1000 точек (по X и Y). Достоверность результатов сканирования обеспечивается применением стандартных зондов, наличием сертификатов соответствия на микроскопы, тестированием на стандартных образцах, хорошей повторяемостью рельефа поверхности при сканировании, а также сравнением с данными, получаемыми на различном оборудовании (например, с помощью СЗМ и РЭМ).

В третьей главе на основе экспериментальных данных и с помощью методов моделирования рассматривается структура криослоев Ar и N_2 , применяемых для откачки 4He , 3He . Основной метод получения информации о структуре поверхности всех пористых сорбентов – обработка экспериментальных данных по сорбции. По ним, с помощью уравнений изотерм сорбции, оценивают сорбционные характеристики сорбентов. Уравнения изотерм сорбции используют также для оценки максимального количества газа, которое может поглотить данный сор-

бент в тех или иных условиях. Теорий сорбции существует много, и каждая из них содержит свои допущения и потому справедлива только для определенных веществ и в определенной области изменения параметров, из-за чего при выборе уравнения сорбции возникает вопрос об обоснованности его применения.

В связи с этим, для большого набора экспериментальных данных по криосорбции ${}^4\text{He}$ на криослоях Ar и N_2 , полученных на кафедре НТ МЭИ, проводился анализ основных применяемых уравнений изотерм сорбции для определения уравнения, наилучшего для использования. Рассматривались уравнения: Генри, Фрейндлиха, Ленгмюра, полимолекулярной адсорбции БЭТ, теория Поляни, теория объемного заполнения микропор (ТОЗМ), уравнение Дубинина–Радушкевича–Каганера (ДРК). Области изменения параметров в использованных экспериментах по криосорбции ${}^4\text{He}$ на Ar следующие: $C=0,1\div 9,04\%$ (определялось как отношение числа частиц адсорбата к числу частиц адсорбента); $p=8,87\cdot 10^{-11}\div 0,12$ Па; $T=2,857\div 4,2$ К, $\theta=6\cdot 10^{21}\div 3,75\cdot 10^{23}$ частиц/м²; для адсорбции на N_2 : $C=0,025\div 2,5\%$; $p=3\cdot 10^{-10}\div 4$ Па; $T=2,5\div 4,2$ К, $\theta=1,125\cdot 10^{22}\div 6\cdot 10^{24}$ частиц/м². В результате обработки экспериментальных данных находились константы анализируемых уравнений, оценивалась погрешность аппроксимации.

Проведенный анализ показал, что применение для расчетов уравнений Ленгмюра, БЭТ, а также теории Поляни будет давать большую погрешность (более 30 %), поскольку первые два дают вид изотерм, качественно отличающийся от экспериментального, а теория Поляни не дает изменения наклона изотерм при изменении температуры, которое наблюдается в эксперименте. Что касается уравнения Фрейндлиха, то оно неплохо описывает экспериментальные данные (погрешность аппроксимации от 3,9 до 30 % максимум для N_2 и от 1,6 до 48,7 % максимум для Ar , для большинства изотерм погрешность около 10%). Погрешность аппроксимации здесь в основном обусловлена округлением константы n до целого числа. Самая большая погрешность соответствует случаям, когда $n=2\div 4$. Для всех изотерм $n>1$, что говорит о неприменимости уравнения Генри в данной области изменения параметров, т.к. уравнение Фрейндлиха переходит в уравнение Генри при $n=1$.

Уравнение ДРК по сравнению с уравнением Фрейндлиха лучше описывает экспериментальные данные (погрешность аппроксимации колеблется для N_2 от 2,7 до 10,5 % и для Ar от 1,4 до 30,2 % максимум, а в основном она составляет 5–10 %). Кроме того, данное уравнение позволяет определить емкость монослоя a_0 , зная которую можно оценить удельную площадь поверхности сорбента F [м²/г] и размеры кри-

сталлитов δ . Полученные размеры кристаллитов и значения удельной площади поверхности в зависимости от толщины покрытия приведены на рис. 1. Как можно видеть, с увеличением толщины криослоя размер кристаллитов увеличивается, а удельная поверхность уменьшается, т. е. сорбционные характеристики ухудшаются.

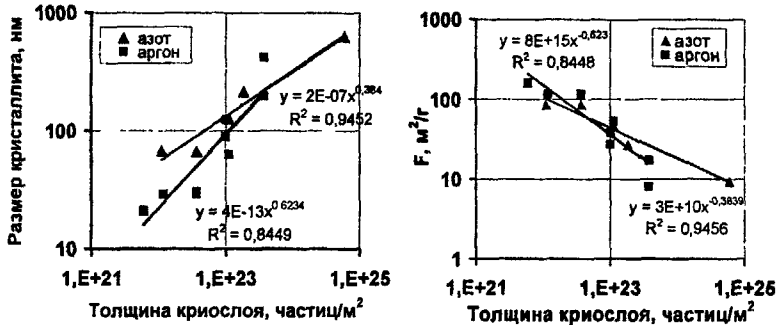


Рис. 1. Характеристики криослоев аргона и азота различной толщины

По сравнению с уравнением ДРК, ТОЗМ при $n=1$ дает улучшение максимум на 4 %, т.е. незначительное, а в некоторых случаях она даже хуже. Константы уравнения (предельная адсорбционная способность a_0 и характеристическая энергия E) с увеличением толщины покрытия уменьшаются. Увеличение константы E при уменьшении толщины криослоя говорит об уменьшении размеров пор, так как между размером пор и характеристической энергией E существует строгая зависимость: чем мельче поры в адсорбенте, тем больше значение E .

Поскольку экспериментальное изучение адсорбционных кривых позволяет определять средние характеристики криослоя, с помощью которых можно сравнивать различные сорбенты, но не позволяет получить внутреннюю структуру криослоя, то в связи с этим проводилось моделирование роста криослоя на основе метода пробной частицы Монте-Карло, по аналогии с методами построения фрактальных кластеров. Стандартный алгоритм построения фрактальных кластеров следующий: задается область построения, в этой области вводится затравка, после чего случайным образом задаются условия вылета частиц, при попадании частиц на растущий кластер и выполнении условий прилипания частицы фиксируются. При применении данного алгоритма конкретно к криослоям необходимо введение в общий алгоритм модификаций и дополнений, учитывающих особенности рассматриваемой задачи (условий формирования криослоя в эксперименте и необходимости определения характеристик, аналогичных находимым из изотерм

сорбции). Исходя из всего этого, был выработан алгоритм моделирования внутренней структуры криослоя, позволяющий определять характер изменения параметров криослоя (таких как размер кристаллита, относительная плотность и удельная площадь поверхности) в зависимости от его толщины и изучать влияние на вид и характеристики криослоя таких факторов, как:

- тип источника (рассматривался точечный и плоский, на расстоянии до подложки $H=20\div 60$ масштабных единиц (м.е.));
- структура подложки (бралась гладкая, с отражающей стенкой, высотой $h_0=0\div 10$ м.е., и шероховатая, получаемая оцифровкой данных сканирования на СЗМ поверхности образцов меди марки М1, а также других материалов, рассматриваемых в работе);
- условия прилипания на подложке (для гладкой поверхности рассматривался рост на зародышах, при этом на зародышах $\alpha_{\text{прил}}=1$, а на остальной поверхности - $\alpha_{\text{прил}}=0$, и для шероховатой поверхности рассматривались случаи, когда на поверхности $\alpha_{\text{прил}}=1$ и $\alpha_{\text{прил}}=\text{var}$);

Задача решалась в трехмерной постановке. Размер области построения криослоя составлял $240\times 240\times 240$ ячеек или $10\times 10\times 10$ м.е.³; траектории осаждаемых частиц брались прямые; коэффициент прилипания $\alpha_{\text{прил}}$ на поверхности криослоя брался равным 1; считалось также, что при вылете из источника и при отражении от подложки молекулы подчиняются диффузному закону распределения.

На рис. 2-6 приведены некоторые результаты, полученные с помощью моделирования, в частности, сечения криослоя, полученные в процессе моделирования для различных случаев и зависимости характеристик от толщины криослоя. На основе результатов моделирования было показано, что приближение источника вылета частиц к поверхности приводит к увеличению рыхлости образующейся структуры. Изменение расстояния от поверхности до источника может служить способом изменения закона распределения для частиц при «влете» в область построения криослоя. Сравнение формы криослоя, получаемой при росте на затравках на гладкой поверхности и росте на шероховатой поверхности без ввода затравок, показывает, что при достижении определенной толщины покрытие имеет схожую структуру поверхности. При коэффициенте прилипания на поверхности равном 1, удельная площадь поверхности криослоя различается незначительно для различных поверхностей (при одинаковой толщине покрытия), т.е. степень шероховатости влияет мало.

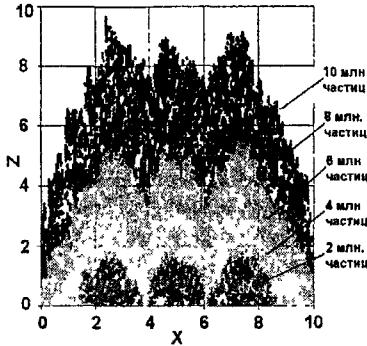


Рис. 2. Центральное сечение криослоя (плоский источник)

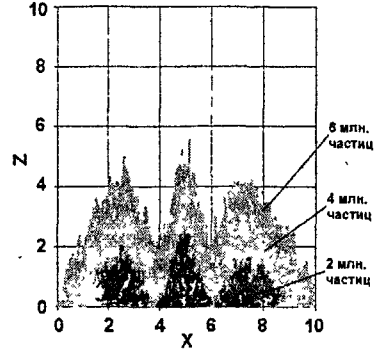


Рис. 3. Центральное сечение криослоя (точечный источник)

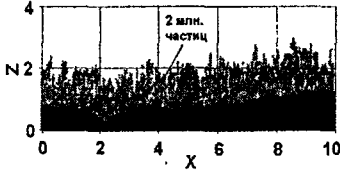


Рис. 4. Центральное сечение криослоя (поверхность - медь, скан 5,5x5,5 мкм²), $\alpha_{пр}=1$

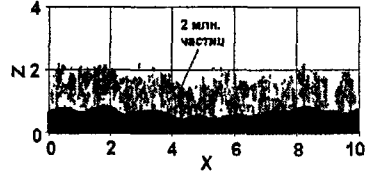
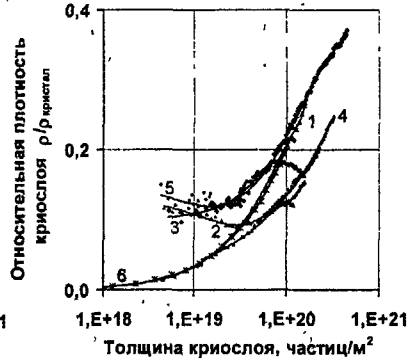
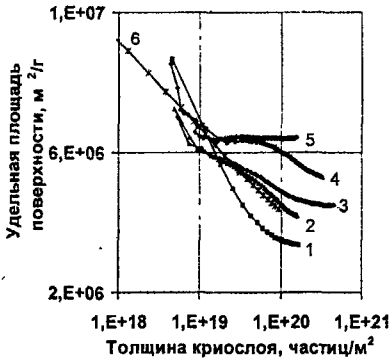


Рис. 5. Центральное сечение криослоя (подложка - покрытие SiO₂, скан 1,2x1,2 мкм²), $\alpha_{пр}=\text{вар}$



- | | |
|---|---|
| 1 - Cu, плоский источник, H=60 м.е.; | 4 - h ₀ =5 м.е., зародыш в центре и на высоте 2 м.е., плоский источник, H=60 м.е.; |
| 2 - h ₀ =0 м.е., точечный источник, H=60 м.е.; | 5 - h ₀ =0 м.е., плоский источник, H=20 м.е.; |
| 3 - h ₀ =0 м.е., плоский источник, H=60 м.е.; | 6 - покрытие SiO ₂ , $\alpha_{пр}=\text{вар}$, плоский источник, H=60 м.е. |

Рис. 6. Характеристики криослоев, полученные при различных параметрах моделирования

Уменьшение коэффициента прилипания на поверхности ведет к тому, что сращивание отдельных «кустов» происходит медленнее. Удельная площадь поверхности, полученная по результатам моделирования, с увеличением толщины криослоя уменьшается, как и при рассмотрении экспериментальных данных. Разница между зависимостями удельной площади поверхности от толщины криослоя, полученными при различных условиях, на начальном этапе невелика (удельная площадь поверхности уменьшается примерно с одинаковой скоростью для всех кривых), затем различие увеличивается (разница доходит до 48 %). Наибольшая удельная площадь поверхности получается при использовании плоского источника вылета частиц.

Четвертая глава работы посвящена рассмотрению топографии поверхности таких традиционных для криовакуумной техники сорбентов, как активированные угли типа *Chemviron* и нераспыляемые геттеры на основе *Ti*, используемые в системе первичной откачки ИТЭР. Для них, как и для криослоев важным является состояние поверхности сорбента. Однако, в отличие от криослоев, структуру внешней поверхности данных сорбентов вполне можно получить с помощью методов микроскопического исследования. Ее вид может содержать важные диагностические данные о влиянии на сорбент различных факторов.

В работе исследовалось 5 образцов активированного угля, подвергнутых различному воздействию, которое в процессе эксплуатации может вызывать деструкцию поверхности сорбента и привести к ухудшению его сорбционной емкости (в частности рассматривался вопрос о влиянии T_2 на поверхность активированного угля). Для сравнения использовался образец без обработки. Оценивалась возможность диагностировать изменения в структуре поверхности сорбентов по состоянию его внешней поверхности. Изучаемые образцы предоставлялись Исследовательским центром в Карлсруэ, выполняющим разработку системы первичной откачки ИТЭР. Основным оборудованием при проведении исследования являлся микроскоп *TMX-2100 «Accurex»*. В качестве вспомогательного оборудования, для получения изображения поверхности на масштабах менее 2 мкм использовались микроскопы «Фемто-Скан», СММ-2000 и нанотехнологическая установка «Луч-2». Для каждого образца получали от 1 до 5 сканов поверхности с размерами от 100×100 мкм до 2×2 мкм. Сканирование поверхности на максимальных размерах сканов позволяло получить обзорные изображения для получения общей информации о структуре рельефа (для этих целей использовался также оптический микроскоп *Axiover 25 CA*). Для выделения особенностей топографии поверхности уменьшали поле сканирования.

На основе каждого изображения проводился комплексный анализ топографии поверхности, который включал в себя анализ профиля линии, взятого в некотором направлении, измерение пиков и впадин, определение шероховатости и площади поверхности, оценку радиуса, характерного для данного рельефа поверхности, построение кривой покрытия и функции плотности спектра, а также фрактальный анализ и анализ «зерен». В результате, был получен комплекс характеристик поверхности для шести образцов активированных углей в зависимости от масштаба измерений в диапазоне размеров от 2 до 100 мкм. Среднеквадратическое отклонение R_q и угол характерных особенностей в зависимости от размера скана показаны на рис. 7. Фрактальная размерность поверхности образцов приведена в таблице 1.

Таблица 1. Фрактальная размерность поверхности образцов активированного угля

Образец	Описание образца	D_F
25	Экспозиция в D_2 при давлении 150 торр в течение 15 суток; $p \times t = 2,1 \cdot 10^{10}$ Па·с, $T=298$ К	2,0220
26	Обезгаживание, экспозиция в T_2 ; $p \times t = 6 \cdot 10^6$ Па·с, определение остаточного трития при $T=423$ К	2,0354
27	Экспозиция в D_2 при давлении 150 торр в течение 15 суток; $p \times t = 2,1 \cdot 10^{10}$ Па·с, $T=298$ К	2,0454
29	Экспозиция в T_2 при давлении 600 Па в течение 200 суток при температуре жидкого азота; термоциклирование	2,0341
32	Прогревание при откачке в течение 7,0 часов: $p \sim 10^{-1}$ торр, $T=423$ К	2,0236
78	Без обработки	2,0158

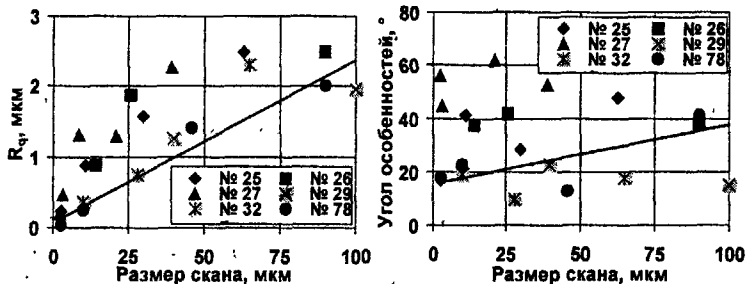


Рис. 7. Характеристики топографии поверхности образцов активированного угля

Анализ характеристик топографии поверхности показал, что максимальное различие по топографическим характеристикам между образцами составляет 60 % при разбросе значений в рамках образца до

$\pm 30\%$, при этом для образца № 78, высотные характеристики особенностей («зерен») меньше, чем для других образцов; для образца № 26 шероховатость, фрактальная размерность, а также угол и высота характерных особенностей больше, чем для образца № 29; образец № 32 по своим характеристикам наиболее близок к образцу № 29; образец № 27 обладает наиболее развитой поверхностью.

Поскольку различие между образцами (активированный уголь, подвергнутый экспозиции в D_2 и экспозиции в T_2) находится в пределах погрешности, то можно сделать вывод, что данными методами деструктивное воздействие T_2 на активированный уголь не обнаружено.

В данной главе также рассматривалась структура поверхности нераспыляемых геттеров различных марок (4T63, 5T55, T41, T44). Фрактальный анализ поверхности данных геттеров показал, что степень разветвленности рельефа поверхности у них примерно одинакова, поскольку значения фрактальной размерности близки ($D_F=2,023 \div 2,090$), в связи с чем, для сопоставления с сорбционными характеристиками требуются также другие данные о поверхности. Исходными данными при исследовании фрактальных свойств поверхностей нераспыляемых геттеров являлись трехмерные массивы точек, полученные с помощью туннельного микроскопа СММ-2000.

В пятой главе рассматривается использование методов сканирующей зондовой микроскопии и фрактального анализа, примененных при исследовании поверхностей твердых сорбентов, для решения других задач, существующих в области вакуумной техники, схожих по своим целям с теми, что существуют для рассмотренных криосорбентов (определение вида поверхности и количественное ее описание для изучения влияния на структуру поверхности различных факторов). Рассматривалось три практических задачи: определение изменений микрорельефа поверхности трековых мембран при нанесении на них тонкопленочных покрытий, исследование структуры поверхности наноуглеродных пленок на полимерных подложках и изучение качества тонкопленочных покрытий на стекле, полученных на установках магнетронного и вакуумного плазменно-дугового осаждения. При этом на данных примерах проверялась возможность применения фрактальной размерности в качестве обобщенной характеристики при сравнении поверхностей и оценке степени влияния на получаемую структуру различных факторов, таких как состояние исходной поверхности и методы и режимы нанесения покрытий.

Изучение влияния на структуру поверхности условий формирования для наноуглеродных пленок на полимерных подложках необходи-

мо для корреляции получаемого микрорельефа с электрофизическими и бактерицидными свойствами данных пленок и создания на основе этих пленок изделий с улучшенными характеристиками (для использования в технологиях РЭС и медико-биологических областях).

Исследование с помощью атомно-силового микроскопа «Фемто-Скан» различных образцов углеродных пленок (толщиной от 100 до 1200 Å), нанесенных на полиэтилентерефталат (ПЭТФ) и политетрафторэтилен (ПТФЭ), а также исходных подложек, подвергнутых различной обработке показало, что нанесение покрытия, в первый момент времени, приводит к сглаживанию микронеровностей поверхности (шероховатость уменьшается), а далее, с ростом толщины пленки, высота неровностей начинает увеличиваться, причем диаметр конгломератов почти не изменяется, однако, при достижении некоторой толщины размер зерна увеличивается. Предварительная обработка поверхности подложки с помощью CF_4 приводит к различному действию: уменьшению шероховатости исходной поверхности для ПЭТФ и увеличению шероховатости для ПТФЭ. При этом при достаточно длительной обработке поверхность после нанесения покрытия имеет большую шероховатость, чем без предварительной обработки. Увеличение длительности предварительной обработки увеличивает шероховатость поверхности, получаемой после осаждения покрытия. Предварительное нанесение на подложку слоя Al_2O_3 позволяет получать поверхность с сильно развитым рельефом. Шероховатость поверхности при этом увеличивается почти в 100 раз по сравнению с пленкой, наносимой непосредственно на поверхность. Все эти изменения в структуре поверхности вызывают однозначное изменение фрактальной размерности. При чем показатель $\alpha = D_F - 2$ показывает, насколько поверхность сглаживается или наоборот разрыхляется в процессе воздействия. При осаждении углеродного слоя (до 700 Å) показатель $\alpha = D_F - 2$ по сравнению с исходной поверхностью без обработки увеличивается в 11,6 раза; при предварительной обработке в CF_4 показатель α для исходной подложки увеличивается в 2,7-6,1 раза (в зависимости от времени обработки), совместное действие осаждения и обработки приводит к увеличению показателя α до 17,2 раза (при толщине углеродного слоя в 700 Å и времени обработки - 10 мин), предварительное осаждение слоя Al_2O_3 увеличивает значение α более чем в 300 раз (при толщине углеродного слоя в 700 Å). Таким образом, несмотря на то, что абсолютное значение α невелико, его удобно использовать для сопоставления вида поверхности до и после проведенной модификации. А сочетание фрактальной размерности со среднеквадратичным отклонением, дающим характер-

ную высоту деталей на поверхности, позволяет достаточно полно представить происходящие изменения.

Вторая рассмотренная задача связана с проблемой уменьшения размера пор трековых мембран нанесением на их поверхность тонкопленочных покрытий для увеличения селективности разделения, решение которой также требует изучения изменений структуры поверхности, происходящих при модификации. Проведенное с помощью микроскопа «ФемтоСкан» исследование поверхности трековых мембран, модифицированных покрытиями на основе Si и Al , показало уменьшение размеров пор от 1,5 раз и до полного их зарастивания (для различных образцов), что доказывает возможность инженерии поверхности нанесением тонкопленочных покрытий. Рассмотрение непосредственно структуры поверхности покрытий, показало, что покрытие из Al имеет меньшую фрактальную размерность (показатель $\alpha = D_F - 2$ в 1,4-7,4 раза меньше), нежели покрытие на основе Si , что свидетельствует о большей гладкости покрытия из Al (при этом уровень шероховатости у сравниваемых поверхностей примерно одинаков). Кроме того, размер зерна для Al больше, нежели для Si (в 1,2-2,9 раза при одинаковой толщине покрытий). Если сравнивать с исходной поверхностью, то осаждение на поверхности исходной мембраны покрытия увеличивает разветвленность поверхности (т. е. увеличивает удельную площадь поверхности), о чем свидетельствует рост фрактальной размерности (показатель $\alpha = D_F - 2$ после осаждения покрытия увеличивается в 1,9-5,3 раза, если сравнивать стороны с покрытием и без покрытия модифицированной пленки, и в 51-69 раз, если сравнивать с исходной трековой мембраной). Таким образом, в данном случае α также можно использовать для сопоставления вида поверхности до и после модификации.

Еще одной группой объектов исследования являлись покрытия из Al и Ti на стекле, полученные на серийно выпускаемых в ОАО «Вакууммаш» (г. Казань) установках УВН-4М и УВН-4ЭД. Необходимость определения топографии поверхности в данном случае связано с высокими требованиями, предъявляемыми к качеству готовых изделий, косвенным критерием которого является структура покрытия. Исследование с помощью микроскопа «ФемтоСкан» топографии поверхности покрытий Al и Ti на стекле, полученных на оборудовании магнетронного распыления УВН-4М с протяженным источником ионов, показало ухудшение качества покрытия по мере удаления поверхности подложки от источника подачи рабочего газа (Ar). Сопоставление структуры поверхности покрытий, полученных при разных режимах, показало, что увеличение времени напыления дает увеличение высоты зерен в 1,3-2

раза, горизонтальные размеры изменяются незначительно; зернистость покрытия из Al значительно больше, нежели у покрытия из Ti , при этом шероховатость покрытия из Ti в 4-6 раз меньше шероховатости покрытия из Al . Сравнение покрытий, полученных на установках УВН-4М и УВН-4ЭД, показало структурную разницу покрытий, при этом покрытия, наносимые с помощью установки УВН-4ЭД отличаются значительно более высоким уровнем шероховатости (значения шероховатости выше более чем 40 раз) из-за наличия в структуре покрытий атомарной капельной составляющей продуктов эрозии дугового испарителя. Размеры капель (горизонтальные) при этом составляли от 100 нм до 1-2 мкм, а максимальная высота микронеровностей – 290 нм.

ОСНОВНЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ВЫВОДЫ

Применение СЗМ (АСМ и СТМ) и фрактального анализа к образцам криосорбентов (таких как активированный уголь типа *Chemviron*, нераспыляемые геттеры на основе Ti), трековых мембран (толщиной 23 мкм и 3 мкм и исходным размером пор 0,2 и 1,8 мкм соответственно, модифицированных покрытиями Al и Si), углеродных пленок (толщиной от 100 до 1200 Å нанесенных на ПЭТФ и ПТФЭ) и покрытий Al и Ti на стекле показало, что сочетание этих методов позволяет проводить количественный экспресс-анализ состояния поверхности и изменений в рельефе поверхности, происходящих после воздействия на нее.

С помощью метода статистических испытаний пробной частицы, модифицированного для случая криослоев, получены вид возможной внутренней структуры криослоя и зависимости основных характеристик криослоев (плотности, удельной площади поверхности) от толщины покрытия для разных условий осаждения (тип источника, вид поверхности осаждения, коэффициент прилипания на поверхности). Показано уменьшение удельной площади поверхности при увеличении толщины криослоя, различие в удельной площади по разным моделям составляет максимум 48 %.

Показано, что для криосорбции 4He на криослоях Ar и N_2 уравнение ДРК является наилучшим для использования (погрешность менее 10 %), хорошо описывает экспериментальные данные также уравнение ТОЗМ при степени $n=1$ и уравнение Фрейндлиха.

Изучение внешней поверхности активированного угля (проведенное на масштабах от 80 нм до 100 мкм) показало отсутствие значительных изменений в ее структуре (максимальное различие по топографическим характеристикам между образцами составляет 60 % при

разбросе значений до $\pm 30\%$) после экспозиции в T_2 , термоциклирования и действия других деструктивных факторов, возможных при эксплуатации (по крайней мере, в течение 200 суток).

Применение СЗМ в сочетании с фрактальным анализом показало возможность использования тонкопленочных покрытий для инженерии поверхности в случае полимерных трековых мембран (с исходными размерами пор 0,2 и 1,8 мкм и толщиной 23 и 3 мкм, при этом уменьшение размеров пор происходит от 1,5 раз до полного зарастивания для разных образцов) и углеродных пленок на полимерных подложках (развитость рельефа поверхности при нанесении покрытия, а также проведении предварительной обработки подложки и нанесении вспомогательного покрытия, может увеличиваться от 2 до 50 раз).

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ ДИССЕРТАЦИИ ИЗЛОЖЕНО В СЛЕДУЮЩИХ РАБОТАХ:

1. Нестеров С. Б., Зилова О. С. Об уравнении изотерм сорбции гелия на криослоях азота и аргона. // Материалы Седьмой научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». – М.: МГИЭМ. – 2000. – С. 128-134.
2. Нестеров С. Б., Зилова О. С. Изотермы сорбции гелия-4 на криослоях азота и аргона. Сборник докладов 5-ой Международной конференции «Вакуумные технологии и оборудование» (ICVTE-5). – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ «Контраст». - 2002. – С. 35-42.
3. Нестеров С.Б., Зилова О. С., Андросов А.В. Моделирование роста криослоев. // Сборник докладов 6-ой Международной конференции «Вакуумные технологии и оборудование» (ICVTE-6). – Харьков: ННЦ ХФТИ, «Констаната». - 2003. – С.26-29.
4. Хомутов А.В., Андросов А.В., Зилова О. С., Нестеров С.Б. Анализ роста криослоев. // Материалы X научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». – М.: МГИЭМ. – 2003. – Т. 1. – С. 161-164.
5. Нестеров С. Б., Зилова О. С. Определение фрактальной размерности поверхностей сорбентов. // Материалы VIII Научно-технической конференции с участием зарубежных специалистов «Вакуумная наука и техника». – М.: МГИЭМ. – 2001. – С. 30-36.
6. Нестеров С. Б., Кеменов В. Н., Зилова О. С., Ануфриева И. В. Изучение топографии поверхности сорбентов с помощью методов сканирующей зондовой микроскопии. // Сборник докладов 5-ой Международной конференции «Вакуумные технологии и оборудование» (ICVTE-5). – Харьков: ННЦ ХФТИ, ИПЦ «Контраст». - 2002. – С. 29-34.

7. Нестеров С. Б., Зилова О. С., Елинсон В. М. Исследование метрологических характеристик поверхности тонкопленочных покрытий методом АСМ. // Доклады 5-й Международной конференции и выставки «Цифровая обработка сигналов и ее применение». – М: ИПРЖР. – 2003. – Т. 2. – С. 489-491.
8. Елинсон В.М., Нестеров С.Б., Цибенко С.С., Драчев А.И., Зилова О. С. Электрофизические свойства и топография поверхностных углерод-полимерных наноструктур. // Материалы IX научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». – М.: МГИЭМ. – 2002. – С. 384-389.
9. Елинсон В.М., Кузнецов Р.И., Нестеров С.Б., Зилова О. С. Исследование рельефа поверхности полиэтилентерефталата и политетрафторэтилена при различных условиях предварительной обработки поверхности и различной толщине пленки углерода. // Материалы X научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». – М.: МГИЭМ. – 2003. – Т. 1. – С. 236-242.
10. Кеменов В.Н., Нестеров С.Б., Капустин Е.Н., Зилова О. С. Исследование структуры поверхности тонкопленочных покрытий методом сканирующей зондовой микроскопии. // Материалы IX научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». – М.: МГИЭМ. – 2002. – С. 153-158.
11. Кеменов В.Н., Нестеров С.Б., Зилова О. С., Капустин Е.Н. Исследование качества тонкопленочных покрытий, полученных на установках магнетронного и вакуумного плазменно-дугового осаждения, с использованием метода СЗМ. // Сборник докладов Международного научно-практического симпозиума «Функциональные покрытия на стеклах» (FCG-1). – Харьков: ННЦ ХФТИ, «Константа». – 2003. – С.113-117.
12. Зилова О. С., Кеменов В.Н., Нестеров С. Б. Применение методов сканирующей зондовой микроскопии и фрактального анализа для изучения и описания поверхности материалов криогенной и вакуумной техники. // Материалы IX Международной научно-технической конференции «Высокие технологии в промышленности России». – М.: ОАО ЦНИТИ «Техномаш». – 2003. – Т. 2. – С. 199-204.
13. Зилова О. С., Кеменов В.Н., Нестеров С. Б. Подходы к изучению и описанию поверхности материалов, применяемых в вакуумной технике. // Материалы X Научно-технической конференции «Вакуумная наука и техника». – М.: МГИЭМ. – 2003. – Т. 1. – С. 152-156.

Подписано в печать 12.11.03 Зак. 346 Тир. 100 П.л. 1,25
Полиграфический центр МЭИ (ТУ)
Красноказарменная ул., д. 13