

ПРИБОРОСТРОЕНИЕ, МЕТРОЛОГИЯ И ИНФОРМАЦИОННО- ИЗМЕРИТЕЛЬНЫЕ ПРИБОРЫ И СИСТЕМЫ

УДК 621.315.6

**В. В. БОЛОТОВ
К. Е. ИВЛЕВ
В. Е. КАН
Е. В. КНЯЗЕВ**

Омский научный центр СО РАН

ФОРМИРОВАНИЕ МНОГОСЛОЙНЫХ СТРУКТУР НА ИЗОЛЯТОРЕ НА ОСНОВЕ ПОРИСТОГО КРЕМНИЯ: ИССЛЕДОВАНИЯ МЕТОДОМ СКАНИРУЮЩЕЙ ЭЛЕКТРОННОЙ МИКРОСКОПИИ

Изучена морфология многослойных структур «маспорSi-на-изоляторе», включающих в себя слои макропористого кремния и окисленного мезопористого кремния с применением методов сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа. Исследован процесс формирования захороненного мезопористого слоя под слоем макропористого кремния и особенности окисления таких структур. Показано формирование в диэлектрическом слое SiO_2 проводящих монокристаллических областей кремния.

Ключевые слова: пористый кремний, растровая электронная микроскопия, SiO_2 , энергодисперсионный анализ.

Работа выполнена с применением оборудования ЦКП ОНЦ СО РАН и при частичной финансовой поддержке грантов РФФИ № 16-08-00763_а, 15-48-04134_р-сибирь-а, 16-48-550142_р-а.

Введение. Чувствительность планарных газовых сенсоров в основном определяется эффективной площадью поверхности чувствительного элемента. Уменьшение линейных размеров газовых сенсоров приводит к уменьшению эффективной

площади поверхности чувствительного элемента и — как следствие — к уменьшению чувствительности структуры. Увеличение площади поверхности чувствительного элемента при общей миниатюризации сенсорной структуры может быть достигнуто

при использовании пористых материалов. При этом необходимое увеличение эффективной площади достигается распределением чувствительной среды по развитой поверхности пористой структуры. Примером материала с развитой поверхностью является пористый кремний [1–3]. Пористый кремний — перспективный материал в микро- и наносенсорике, поскольку позволяет получать структуры с широким диапазоном значений удельной площади поверхности, а также легко интегрируется в кремниевый технологический цикл. Размещение микросенсорных элементов в интегрированных микросенсорных чипах требует создания надежной изоляции чувствительного слоя от проводящей кремниевой подложки. В представленной работе изоляция слоев пористого кремния, носителя газочувствительной среды, достигалась формированием захороненного слоя диоксида кремния при термических обработках структуры в атмосфере влажного кислорода [4].

В данной работе методами растровой электронной микроскопии (РЭМ) и энергодисперсионного анализа (ЭДА) исследовано формирование и морфология многослойных структур «маспорSi-на-изоляторе», включающих в себя слои макро- и мезопористого кремния и изолирующих слои SiO_2 .

Методика эксперимента. Объектом исследования являлась структура, в которой располагаются два вида пористого кремния, связанные между собой элементами скелетона. При этом слой мезопористого кремния находится под слоем макропористого кремния. Последующее окисление такой структуры приводит к формированию захороненного слоя SiO_2 .

Макропористый кремний был получен анодным травлением полированных пластин монокристаллического кремния р-типа КДБ-12 (100) толщиной 380 мкм. Для анодного травления использовался электролит состава $\text{HF}:\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$ в соотношении 1:24, плотность тока $j = 2,2 \text{ мА/см}^2$. Время травления составляло 100 минут при получении слоев толщиной ~ 6 мкм. Затем образцы макропористого кремния промывались в изопропиловом спирте и подвергались повторному анодному травлению в электролите состава $\text{HF}:\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ в соотношении 3:1 при плотности тока 20 мА/см^2 . Перед каждым процессом травления образец выдерживался в плазменной кислоте 15 минут.

Для изоляции слоев чувствительных сред [5] от кремниевой подложки проводилось окисление двухслойного пористого кремния в потоке влажного кислорода при температуре $1000 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение трех часов.

Исследование морфологии двухслойных структур осуществлялось с помощью растрового электронного микроскопа JEOL JSM-6610-LV с энергодисперсионным анализатором INCA-xAct. Для исследования изменения морфологии и элементного состава структуры по глубине проводилась шлифовка связанным абразивом со стороны, перпендикулярной плоскости поверхности образца. Финальная полировка проводилась методом ионного травления. Ярко выраженная граница раздела «мезопористый кремний — кристаллическая подложка» при такой пробоподготовке достигается за счет разной скорости распыления пористого и кристаллического кремния при ионном травлении.

Исследование распределения элементов методом ЭДА проводилось при пониженных ускоряющих напряжениях, что позволило уменьшить глубину

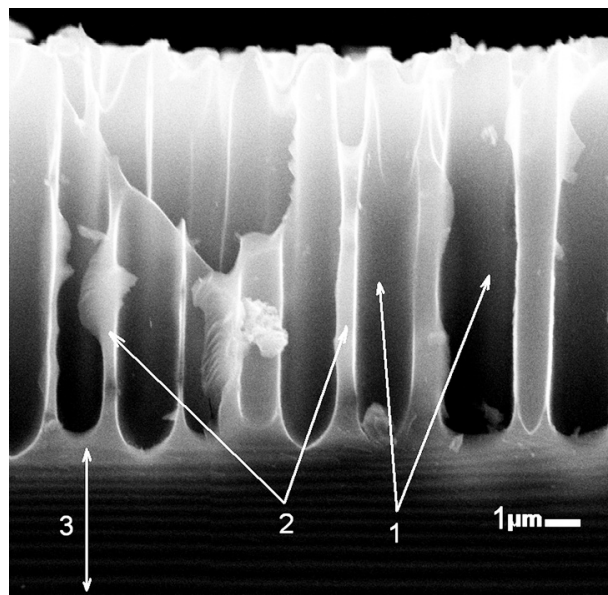


Рис. 1. РЭМ-изображение поперечного сечения слоя макропористого кремния:
1 — пора макропористого слоя; 2 — монокристаллическая стенка поры; 3 — монокристаллическая подложка

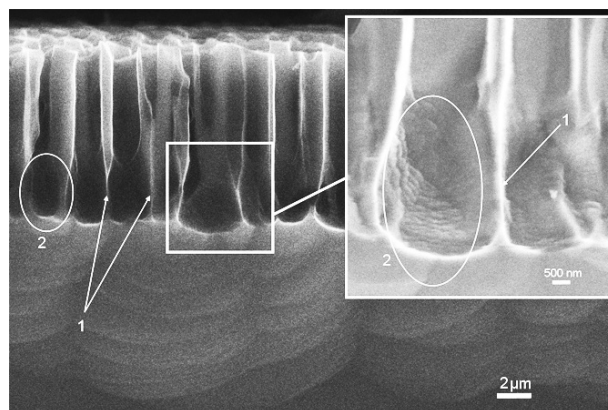


Рис. 2. РЭМ-изображение начального этапа формирования структуры с захороненным мезопористым слоем:
1 — монокристаллический «шип» кремния;
2 — столб мезопористого кремния

зондирования, и исключить ошибки в интерпретации данных ЭДА при исследовании поперечного сечения [6].

Результаты и их обсуждение. Исследования в РЭМ структуры макропористого кремния показали, что порообразование происходит равномерно по поверхности пластины. Диаметры пор варьируются от 0,6 до 2,2 мкм, при этом у большинства пор диаметр равен 1,3–1,6 мкм. Вертикальное расположение пор объясняется кристаллографической ориентацией монокристаллической пластины кремния [7]. Глубина пор составляла 6–7 мкм (рис. 1). Такие характеристики пористого слоя свидетельствуют о формировании слоя с высокой удельной площадью поверхности.

На рис. 2 видно, что образование мезопористого слоя при следующем этапе травления происходит преимущественно на дне макропор, стенки которых растравливаются незначительно, что

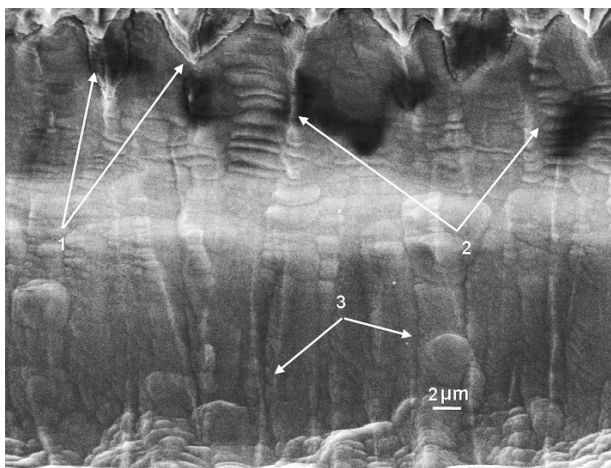


Рис. 3. РЭМ захороненного мезопористого кремния:
1 — «шипы» монокристаллического кремния в мезопористом слое; 2 — поры мезопористого слоя вблизи макропористого слоя; 3 — поры мезопористого слоя вблизи монокристаллической подложки

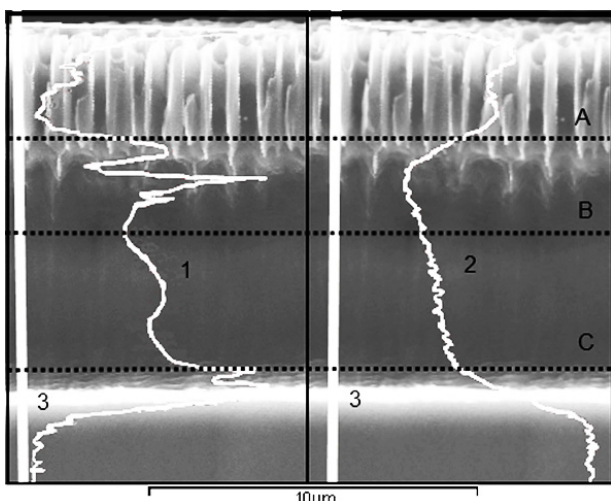


Рис. 4. РЭМ-изображение двухслойной структуры пористого кремния со спектрами распределения атомов кислорода (1) и кремния (2) вдоль линии сканирования (3), по данным ЭДА

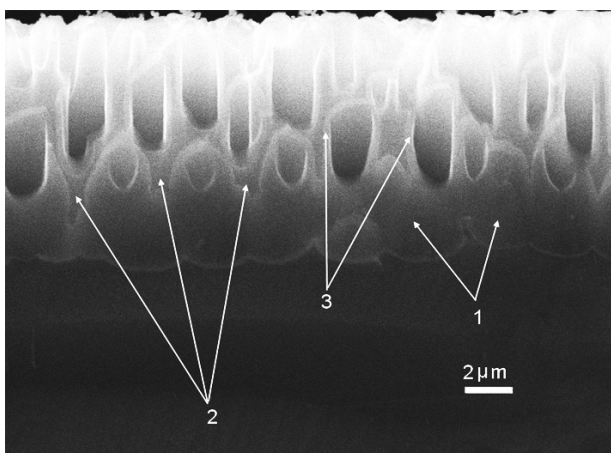


Рис. 5. РЭМ-изображение двухслойной структуры после окисления:
1 — области окисленного мезопористого слоя; 2 — «шипы» неокисленного монокристаллического кремния; 3 — окисленный монокристаллический кремний на стенках макропор

согласуется с результатами работ [8–10]. С увеличением толщины захороненного мезопористого слоя фронт травления распространяется вплоть до смыкания с фронтом травления соседних пор. При этом происходит формирование монокристаллических островков в стенках макропор, имеющих заостренные края — «шипы», проникающие вглубь захороненного мезопористого слоя (рис. 3).

Для исследования структуры захороненного слоя применялись данные РЭМ и ЭДА. Присутствие кислорода в двухслойных структурах без термообработок можно объяснить наличием естественного окисла кремния, а также адсорбированным на развитой поверхности кислородом. Поэтому изменение концентрации кислорода на спектрах ЭДА можно связать с изменением эффективной поверхности мезопористого слоя (рис. 4, концентрационные кривые для кремния и кислорода). Так, на спектрах ЭДА наблюдается рост концентрации кислорода и спад концентрации кремния в области границы раздела «мезопористый слой — макропористый слой» (рис. 4, участок АВ), что говорит о большей пористости захороненного слоя у границы с макропористым кремнием по сравнению с областями вблизи монокристаллической подложки (рис. 4, участок ВС).

На РЭМ-изображениях также наблюдается изменение морфологии областей мезопористого слоя по мере удаления от границы раздела «макропористый кремний — мезопористый кремний» (рис. 3).

При термообработке двухслойной структуры происходит окисление как монокристаллических стенок макропор, так и захороненного мезопористого слоя. На стенках пор верхнего, макропористого слоя наблюдается образование слоя диоксида кремния (рис. 5). Вблизи поверхности толщина SiO_2 на стенках составляет ~ 200 нм, а по мере приближения ко дну пор увеличивается. Это связано с формированием мезопористого слоя на стенках вблизи дна поры.

Процесс окисления захороненного мезопористого слоя отличается от окисления свободной поверхности мезопористого кремния. Окисление скелетона захороненного мезопористого слоя происходит путем проникновения кислорода через дно макропор, в связи с чем проходящий процесс можно представить как независимое друг от друга окисление областей мезопористого слоя под каждой макропорой. При этом происходит распространение фронта окисления как в глубину мезопористого слоя, так и в стороны до полного смыкания с окисленной областью, формирующейся под соседней макропорой (рис. 5). При окислении захороненных слоев мезопористого кремния монокристаллические «шипы» оказываются изолированными не только окислом на стенках макропор, но и окисленным слоем мезопористого кремния. Элементный анализ и картографирование распределения кислорода и кремния методом ЭДА (рис. 6) свидетельствуют о полном окислении захороненного мезопористого слоя и формировании стехиометрического окисла SiO_2 . Значение концентрации элементов по данным ЭДА: С — 5,7 ат. %, О — 61,8 ат. %, Si — 32,4 ат. %.

Проведенное исследование оптических и электрофизических свойств захороненного изолирующего слоя SiO_2 показало высокие изолирующие свойства слоя и параметры, близкие по значениям к SiO_2 , полученному при окислении монокристаллического кремния.

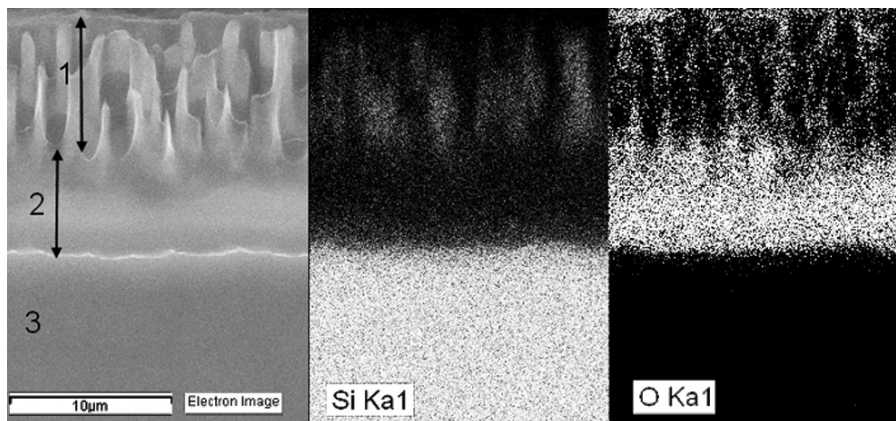


Рис. 6. РЭМ-изображение двухслойной структуры пористого кремния после окисления и карты распределения кислорода и кремния этой структуры, по данным ЭДА: 1 — слой окисленного макропористого кремния; 2 — слой окисленного мезопористого кремния; 3 — монокристаллическая подложка

Заключение. Электронно-микроскопическими методами исследовано формирование и морфология двухслойных структур $\text{macroporSi-mesoporSi}$ и $\text{macroporSi-на-SiO}_2$ с высокой удельной площадью поверхности. Изоляция развитой поверхности макропористого кремния от проводящей подложки достигается путем окисления слоев макропористого кремния и захороненного слоя мезопористого кремния. Особенностью такой структуры является островковое формирование SiO_2 в области дна макропор на начальном этапе с последующим соединением островков в сплошной слой SiO_2 . При этом неокисленные участки кристаллических стенок макропор формируют «шпиль» монокристаллического кремния в захороненном слое SiO_2 . Данные оптических и электрофизических исследований свидетельствуют о высоком качестве полученных захороненных изолирующих слоев SiO_2 .

Библиографический список

1. Liang Y. X., Chen Y. J., and Wang T. H. (2004). Low-resistance gas sensors fabricated from multiwalled carbon nanotubes coated with a thin tin oxide layer. *J Applied Physics Letters* 85, 666–669.
2. Cobianu C., Savaniu C., Buiu O., Dascalu D., Zaharescu M., Parlog C., A. van den Berg, and Pecz B. (1997). Tin Dioxide Sol-gel derived thin films deposited on porous silicon. *J Sensors Actuators B* 43, 114–120.
3. Borini S. (2007). Effect of ammonia adsorption on the electrical characteristics of mesoporous silicon. *J. Applied Physics* 102, 093709.
4. Болотов, В. В. Получение слоев нанокompозита por-Si/SnO_x для газовых микро- и наносенсоров / В. В. Болотов, П. М. Корусенко, С. Н. Несов, С. Н. Поворознюк, В. Е. Росликов, Е. А. Курдюкова, Ю. А. Стенькин, Р. В. Шелягин, Е. В. Князев, В. Е. Кан, И. В. Пономарева // ФТП. — 2011. — Т. 45, вып. 5. — С. 702–707.
5. Александров, О. В. Модель образования фиксированного заряда в термическом диоксиде кремния / О. В. Александров, А. И. Дусь // ФТП. — 2011. — Т. 45, вып. 4. — С. 474–480.

6. Weilie Zhou, *Scanning Microscopy for Nanotechnology Techniques and Applications* / Weilie Zhou, Zhong Lin Wang // Springer Science + Business Media LLC. — 2006. — pp. 101–119. — ISBN-10: 0-387-33325-8.

7. Александров, О. В. Эффект ориентации поверхности кремния в модели объемного термического окисления / О. В. Александров, А. И. Дусь // ФТП. — 2009. — Т. 43, вып. 10. — С. 1413.

8. Astrova, E. V. Morphology of macro-pores formed by electrochemical etching of p-type Si / E. V. Astrova, T. N. Borovinskaya, A. V. Tkachenko, S. Balakrishnan, T. S. Perova, A. Rafferty, Y. K. Gun'ko // *Journal of Micromechanics Microengineering*. — 2004, V. 14. — pp. 1022–1028.

9. Bolotov, V.V. Formation of Two-Layer Composite-on-Insulator Structures Based on Porous Silicon and SnO_x . Study of their Electrical and Gas-Sensing Properties / V. V. Bolotov, V. E. Roslikov, E. A. Roslikova, K. E. Ivlev, E. V. Knyazev, N. A. Davletkildiev // *Semiconductors*. — 2014, Vol. 48, № 3. — pp. 397–401.

10. Астрова, Е. В. Кремниевые технологии для микро-топливных элементов / Е. В. Астрова, А. А. Нечитайлов, А. Г. Забродский // *Альтернативная энергетика и экология: междунауч. науч. журн.* — 2007. — Т. 2, вып. 46. — С. 60–65.

БОЛОТОВ Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), главный научный сотрудник комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем.

ИВЛЕВ Константин Евгеньевич, младший научный сотрудник комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем.

КАН Василий Евгеньевич, кандидат физико-математических наук, научный сотрудник комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем.

КНЯЗЕВ Егор Владимирович, младший научный сотрудник комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем.

Адрес для переписки: knyazev@obisp.oscsbras.ru

Статья поступила в редакцию 15.04.2016 г.

© В. В. Болотов, К. Е. Ивлев, В. Е. Кан, Е. В. Князев

ВЛИЯНИЕ ИМПУЛЬСНОГО ИОННОГО ПУЧКА НА ЭЛЕКТРОННУЮ СТРУКТУРУ АТОМОВ АЗОТА В МНОГОСТЕННЫХ УГЛЕРОДНЫХ НАНОТРУБКАХ, ЛЕГИРОВАННЫХ АЗОТОМ

С использованием рентгеновской фотоэлектронной спектроскопии (XPS) исследованы изменения химического состояния атомов азота в структуре азот-допированных многослойных углеродных нанотрубок (N-МУНТ) в результате воздействия на них импульсного ионного пучка при различных его параметрах (плотность энергии, число импульсов). Установлено, что облучение вызывает уменьшение общего количества азота в N-МУНТ. Один импульс облучения пучком ионов при плотности энергии 0,5, 1 и 1,5 Дж/см² приводит к перестройке азота из пиридиновой и пиррольной конфигурации в графитоподобное состояние.

Ключевые слова: азот-допированные многостенные углеродные нанотрубки, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, импульсный ионный пучок.

Работа выполнена при частичной поддержке гранта РФФИ (проект № 15-42-04308 р_сибирь_a).

Введение. В настоящее время многостенные углеродные нанотрубки (МУНТ) являются объектом интенсивных исследований благодаря их уникальной электронной структуре, электрическим и механическим свойствам. МУНТ применяют в качестве перспективного материала для микро- и наноэлектронных устройств, например чувствительных элементов газовых сенсоров, эмиттеров, анодов литий-ионных аккумуляторов [1]. В связи с этим направленное изменение различных свойств МУНТ, в частности электрических, является актуальной задачей. Допирование МУНТ атомами азота — один из способов управления их электрическими свойствами. Известно, что азот в азот-допированных МУНТ (N-МУНТ) находится в различных конфигурациях, таких как графитоподобная, пиридиновая, пиррольная, а также в виде NO групп и молекул N₂ [1]. Количественное содержание азота в данных химических состояниях по-разному влияет на электронную структуру N-МУНТ. Широкие возможности для модифицирования свойств МУНТ возникают при использовании импульсного ионного пучка высокой удельной мощности [2]. За счет введения большого количества энергии (> 10⁷ W) за время действия импульса (~ 80 ns) возникают высокие градиенты температуры и давления, способные изменять морфологию и воздействовать на электронную структуру материала. На настоящий момент в литературе полностью отсутствуют также данные по влиянию импульсного ионного

облучения на химическое состояние атомов азота в N-МУНТ.

Применение импульсного ионного пучка позволяет существенно влиять на электронную и атомную структуру МУНТ [3]. Объектом настоящего исследования является изучение трансформации электронной структуры атомов азота в N-МУНТ вследствие воздействия на них импульсного ионного пучка при различных параметрах облучения (плотность энергии, кратность воздействия).

Эксперимент. Слои N-МУНТ формировались методом CVD (Chemical Vapor Deposition) при пиролизе смеси ацетонитрила и ферроцена на подложках из монокристаллического кремния с поверхностным термическим окислом по методике, описанной в работе [3]. Толщина слоя составляла ~ 20 ± 5 мкм. Облучение слоев N-МУНТ проводили импульсным ионным пучком на ускорителе ТЕМР-4М [4] в Томском политехническом университете со следующими параметрами: состав пучка Н⁺ — 15%, С⁺ — 85%, энергия 250 keV, длительность импульса 120 ns, плотность энергии 0,5, 1 и 1,5 Дж/см², количество импульсов 1 и 10. Проектный пробег ионов водорода и углерода в слое N-МУНТ оценен с использованием программы SRIM [5] и составляет ~ 22,8 и ~ 5,6 мкм соответственно.

Исследование трансформации электронной структуры анализируемых образцов осуществлялось с применением поверхностно-чувствительного метода XPS, реализованного на аналитическом

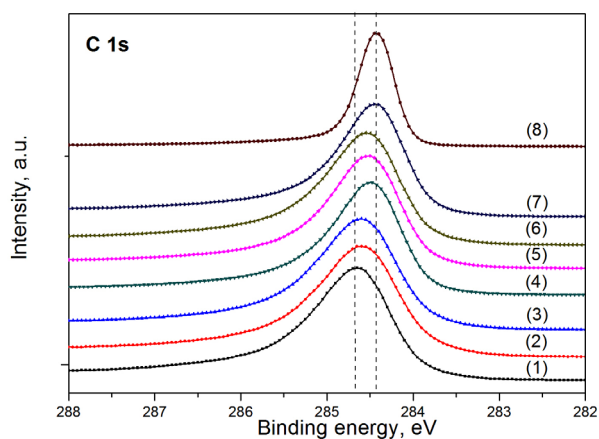


Рис. 1. XPS спектры C 1s углерода в N-МУНТ при различных параметрах ионного пучка: (1) — исходные N-МУНТ; (2) — 0,5 Дж/см² при n = 1 импульсе; (3) — 0,5 Дж/см² при n = 10 импульсах; (4) — 1 Дж/см² при n = 1 импульсе; (5) — 1 Дж/см² при n = 10 импульсах; (6) — 1,5 Дж/см² при n = 1 импульсе; (7) — 1,5 Дж/см² при n = 10 импульсах; (8) — высокоориентированный пиролитический графит (ВОПГ)

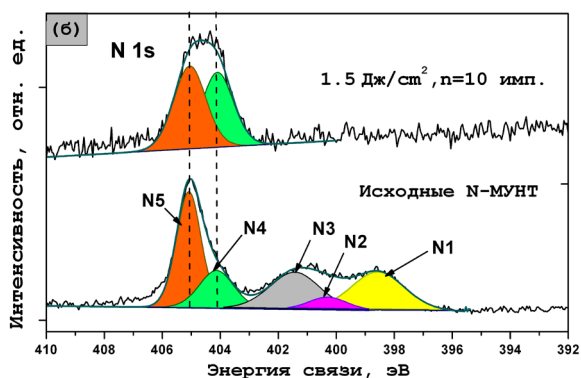
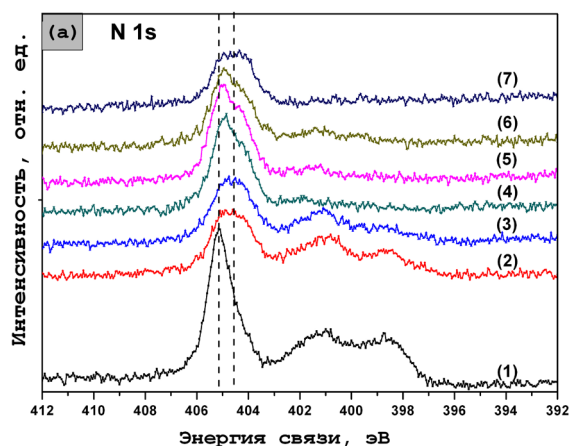


Рис. 2. (a) — XPS спектры N 1s азота для образцов исходных N-МУНТ (1) и облученных при различных параметрах импульсного ионного пучка: (2) — 0,5 Дж/см² при n = 1 импульсе; (3) — 0,5 Дж/см² при n = 10 импульсах; (4) — 1 Дж/см² при n = 1 импульсе; (5) — 1 Дж/см² при n = 10 импульсах; (6) — 1,5 Дж/см² при n = 1 импульсе; (7) — 1,5 Дж/см² при n = 10 импульсах; (б) — нормализованные XPS N 1s спектры для образца исходных N-МУНТ и облученных с 1,5 Дж/см²

комплексе Kratos Axis Ultra DLD в Московском государственном университете. XPS спектры азота N 1s и углерода C 1s возбуждались с использованием источника AlK_α (hν = 1486,6 eV). Давление остаточных газов в измерительной камере составляло 2·10⁻⁹ Торр.

Результаты и их обсуждение. Изменения электронной структуры атомов углерода и азота, вызванные облучением импульсного ионного пучка с различными параметрами, представлены на рис. 1, 2.

На рис. 1 приведены XPS C 1s спектры углерода для образцов N-МУНТ, облученных при различных параметрах импульсного ионного пучка. Пик C 1s углерода имеет асимметричную форму и локализован на энергии связи 284,7 eV в сравнении с высокоориентированным пирографитом (ВОПГ), пик которого локализован на энергии связи 284,4 eV (рис. 1, кривые 1 и 8). Эта энергетическая сдвигка связана с формированием C-N ковалентных связей, когда азот встраивается в структуру стенок N-МУНТ [6]. В результате некоторые гомополярные sp² C-C связи заменяются гетерополярными sp² и sp³ C-N связями. Однократное облучение импульсным пучком ионов при различных плотностях энергии приводит к смещению положения максимума C 1s линии в сторону низких энергий связи (рис. 1, кривые 1, 2, 4, 6). При этом форма линии спектра углерода практически не изменяется. Максимальные изменения электронной структуры основного уровня углерода в N-МУНТ наблюдаются при облучении ионным пучком с плотностью энергии 1,5 Дж/см². Пик углерода смещается на значение энергии связи 284,5 eV. Сдвиг линии C 1s, по-видимому, связан с графитизацией структуры стенок N-МУНТ, приводящей к разрушению гетерополярных C-N связей в структуре стенок N-МУНТ и замещению их гомополярными sp² C-C связями. Подобный эффект сдвига линии C 1s в низкие энергии связи при одновременном уменьшении концентрации атомов азота в результате отжига N-МУНТ в среде аргона продемонстрирован в [7].

Оценочные значения температуры нагрева приповерхностной области слоя N-МУНТ при импульсных ионных воздействиях показали, что даже при минимальном значении плотности энергии импульсного ионного пучка (0,5 Дж/см²), применяемой в настоящей работе, температура в приповерхностной области слоя N-МУНТ может достигать 800–900 °С. Как было показано в работе [7], температуры 800 °С достаточно для частичного разрушения C-N связей.

Увеличение кратности воздействия до 10 импульсов приводит к положительному смещению линии C 1s относительно однократно облученных образцов (рис. 1, кривые 1, 3, 5). Это связано с увеличением доли атомов углерода в состоянии sp³ в графеновых слоях N-МУНТ вследствие накопления дефектов, обусловленных многократным импульсным воздействием. Как было показано в предыдущей нашей работе [3], причиной увеличения доли атомов углерода в sp³-гибридации является формирование новых структурных образований: тонких МУНТ (<10 нм) и луковичноподобного углерода (в ряде случаев с образованием нанодIAMONOV). Однако при переходе к плотности энергии 1,5 Дж/см² (рис. 1, кривая 7) наблюдается сдвиг линии C 1s на значение энергии связи 284,4 eV. По-видимому, при данной плотности энергии и 10 импульсах за счет значительного повышения температуры

Содержание атомов азота и относительная площадь компонентов N 1s пика в исходных N-МУНТ и образцах, облученных при различных параметрах воздействия импульсного ионного пучка

Плотность энергии облучения	Импульс	Общее содержание азота, ат. %	Относительная площадь компонентов N 1s пика, %					N3/N1
			N1	N2	N3	N4	N5	
Исходные N-МУНТ	0	3,2	23,7	5,2	23,1	15,0	33,0	1,0
0,5 Дж/см ²	1	2,0	18,2	0	31,7	19,6	30,5	1,8
	10	1,6	13,1	0	31,3	23,1	32,5	2,4
1 Дж/см ²	1	1,2	6,9	0	14,5	29,6	49,0	2,1
	10	1,1	3,7	0	16,5	34,3	45,5	4,5
1,5 Дж/см ²	1	0,8	6,0	0	17,7	30,5	45,8	3,0
	10	0,7	0	0	0	47,0	53,0	—

в приповерхностной области слоя N-МУНТ процессы графитизации будут преобладать над процессами дефектообразования.

На рис. 2 приведены XPS спектры азота N 1s для образцов N-МУНТ, облученных при различных параметрах импульсного ионного пучка. Спектр N 1s исходных N-МУНТ (рис. 2б) хорошо описывается пятью компонентами: N1, N2, N3, N4, N5. Компонент спектра N1 на энергии связи $398,7 \pm 0,2$ eV соответствует азоту в пиридиновой конфигурации [1]. В пиридиноподобных дефектах графеновой структуры N-МУНТ два электрона азота участвуют в σ -связях с соседними атомами углерода, один электрон дает вклад в π -систему N-МУНТ, а два электрона образуют пару, локализованную вблизи атома азота. Компонент N2 на энергии $400,3 \pm 0,2$ eV соответствует атомам азота в конфигурации пиррола [1]. В данной конфигурации три электрона азота образуют σ -связи с углеродом, а два оставшихся заполняют π -состояния. Компонент N3, локализованный на энергии $401,5 \pm 0,2$ eV, отвечает трехкоординированным атомам азота, замещающим атомы углерода в слоях N-МУНТ (графитоподобный азот) [7]. Данный вид примеси азота увеличивает проводимость N-МУНТ благодаря дополнительному электрону азота, который заполняет свободные π^* -состояния зоны проводимости N-МУНТ. Компонент спектра N4, расположенный на энергии $404 \pm 0,2$ eV, по литературным данным, ассоциируется с группами NO_x (как правило, оксид пиридина) или физически сорбированным азотом [8]. Компонент N5 с энергией связи $405,1 \pm 0,2$ eV соответствует молекулярному азоту, который интеркалируется внутри полостей трубок, а также между графеновыми слоями в процессе синтеза N-МУНТ [1] и не оказывает влияния на структуру нанотрубок. Результаты количественного расчета относительного содержания азота в различных химических состояниях на поверхностных слоях N-МУНТ, основанные на данных разложения спектра N 1s, приведены в табл. 1. Из данных таблицы видно, что ~ 50 % азота встроено в структуру стенок МУНТ в пиридиновой, пиррольной и графитоподобной конфигурации. Остальная часть атомов азота находится в молекулярном состоянии и в группах NO или физически сорбированном состоянии на поверхности N-МУНТ.

Однократное облучение импульсным ионным пучком при плотности энергии 0,5 Дж/см²

приводит к снижению общей концентрации азота до ~ 2 ат. % (табл. 1), а также к значительным изменениям электронной структуры азота (рис. 2а, кривые 1 и 2). Наблюдается увеличение отношения содержания графитоподобного азота (N3) к пиридиновому (N1) в сравнении с исходными N-МУНТ. Компонент N2, соответствующий азоту в пиррольной конфигурации, полностью отсутствует, что подтверждается уменьшением ширины локального максимума на энергии ~ 401 eV. Эти изменения обусловлены импульсным нагревом поверхности N-МУНТ. В результате нагрева происходит перестройка структуры азотных дефектов, при которой термически неустойчивый пиридиновый и пиррольный азот переходит в замещающее положение углеродного атома графеновой структуры стенок N-МУНТ [8, 9]. В работе [9] убедительно показано, что трансформация пиридиновых и пиррольных комплексов в графитоподобную конфигурацию сопровождается переходом части азотных атомов в газовую фазу с образованием N₂.

В результате облучения импульсным ионным пучком в спектре N 1s мы также обнаружили значительное уширение ($\Delta FWHM = 0,4$ eV) высокоэнергетического пика с максимумом на энергии ~ 405 eV в сравнении с исходными N-МУНТ, а также его смещение в меньшие энергии связи. Это связано с перераспределением интенсивности компонентов N4 и N5, а именно с увеличением интенсивности компонента N4 (табл. 1).

Повышение плотности энергии до 1 Дж/см² при однократном импульсном воздействии приводит к некоторым изменениям электронной структуры азота в сравнении с 0,5 Дж/см². Наблюдается падение общей концентрации азота в образце до 1,2 ат. %. При этом относительное содержание графитоподобного азота (N3) к пиридиновому (N1) возрастает в сравнении с плотностью энергии 0,5 Дж/см². Это, по-видимому, связано с интенсификацией процесса трансформации азота из пиридиновой конфигурации в графитоподобное состояние за счет более высоких температур, обусловленных большей плотностью энергии импульсного ионного пучка. Дальнейшее увеличение плотности энергии до 1,5 Дж/см² не приводит к существенным изменениям электронной структуры азота, за исключением уменьшения общей концентрации азота

и некоторого увеличения отношения N_3/N_1 , а также роста интенсивности компонента N_4 относительно N_5 (табл. 1).

Десятикратное импульсное ионное воздействие при плотностях энергии 0,5 и 1 Дж/см² не приводит к качественным изменениям структуры спектра $N\ 1s$ по сравнению с однократным воздействием. Наблюдается более значительное падение интенсивности компонента N_1 , что обусловлено эффектом накопления изменений, связанных с трансформацией пиридинового типа азота в графитоподобное состояние. Максимальные изменения отношения (N_3/N_1) графитоподобного к пиридиновому азоту в сравнении с однократным воздействием наблюдается для плотности мощности 1 Дж/см² и составляет 4,5. Увеличение плотности энергии до 1,5 Дж/см² приводит к падению общей концентрации N до 0,7 ат. % и полному удалению азота, встроенного в структуру стенок N-МУНТ. Об этом свидетельствует отсутствие компонентов N_1 , N_2 , N_3 в спектре азота (рис. 2, табл. 1). Из литературных данных известно [9], что графитоподобный азот в структуре углеродных пленок стабилен при стационарном нагреве до температуры 2200 °С. Следовательно, реальные температуры, формируемые вследствие облучения при данном режиме воздействия, несколько превышают оценочные значения ~ 2100 °С. Это хорошо согласуется с выводом о повышении степени графенового порядка стенок N-МУНТ, сделанным по данным анализа линии $C\ 1s$ углерода (рис. 1, кривая 8).

Заключение. Проанализированы особенности импульсного ионного воздействия при различных параметрах пучка (плотность энергии, количество импульсов) на химическое состояние атомов азота в N-МУНТ. Установлено, что облучение импульсным ионным пучком приводит к уменьшению общего количества азота в N-МУНТ. Однократное воздействие при использовании низкой плотности энергии — 0,5 Дж/см² вызывает переход части пиридинового и пиррольного азота в графитоподобную конфигурацию. Увеличение плотности энергии до 1,5 Дж/см² приводит к интенсификации процесса трансформации азота из пиридиновой конфигурации в графитоподобное состояние. При этом за счет более высоких температур, формируемых в поверхностном слое N-МУНТ, происходит разрушение гетерополярных sp^2 и sp^3 C-N связей и замена их гомополярными sp^2 C-C связями. При увеличении кратности импульсов воздействия до 10 для плотностей энергии 0,5 и 1 Дж/см² не происходит существенных изменений в сравнении с одним импульсом. Максимальные изменения химического состояния атомов азота в структуре N-МУНТ наблюдаются для 10 импульсов и 1,5 Дж/см². При этом режиме облучения происходит полное удаление азота (пиридиновый, пиррольный, графитоподобный), встроенного в структуру стенок N-МУНТ. Помимо отмеченных изменений состояния атомов азота, мы также обнаружили увеличение степени графитизации N-МУНТ при облучении одним импульсом с плотностью энергии 1 Дж/см², а также при 10 импульсах и 1,5 Дж/см².

Таким образом, результаты работы показали, что применение импульсного ионного пучка является

эффективным инструментом модифицирования азотных дефектов в структуре N-МУНТ.

Библиографический список

1. Bulusheva L.G., Okotrub A.V., Kurenya A.G., Zhang H., Zhang H., Chen X., Song H. Electrochemical properties of nitrogen-doped carbon nanotube anode in Li-ion batteries, CARBON 49 (2011) 4013–4023.
2. Болотов, В. В. Влияние импульсного ионного облучения на электронную структуру многостенных углеродных нанотрубок / В. В. Болотов, П. М. Корусенко, С. Н. Несов, С. Н. Поворозник // ФТТ. — 2014. — Т. 56, вып. 4. — С. 802–805.
3. Bolotov V. V., Korusenko P. M., Nesov S. N., Povoroznyuk S. N., Knyazev E. V. The origin of changes in the electronic structure of oriented multi-walled carbon nanotubes under the influence of pulsed ion radiation. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research B 337 (2014) 1–6.
4. Pushkarev A. I., Isakova Yu. I., Khailov I. P. Intense ion beam generation in a diode with explosive emission cathode in self-magnetically insulated mode. The European Physical Journal D section Plasma Physics 69 (40) (2015) 1–13.
5. Ziegler J. F., Ziegler M. D., Biersack J. P. Stopping and Range of Ions in Matter (SRIM 2013-Std) (2013). — Режим доступа : <http://www.SRIM.org> (дата обращения: 10.11.2015).
6. Morant C., Andrey J., Prieto P., Mendiola D., Sanz J., and Elizalde E., Phys. Status Solidi A 203, 1069 (2006) 1069–1075.
7. Hellgren N., Lin N., Broitman E, Serin V, Grillo S. E., Twesten R., Petrov I., Colliex C., Hultman L., Sundgren J.-E. J. Thermal stability of carbon nitride thin films. J. Mater. Res., Vol. 16, № 11, (2001) 3188–3201.
8. Arrigo R., Havecker M., Schlogl R., Heng Su D.S. Dynamic surface rearrangement and thermal stability of nitrogen functional groups on carbon nanotubes, Chem. Commun., 2008, 4891–4893.
9. Soto G., Sámano E. C., Machorro R., Castellón F. F., Farias M. H., Cota-Araiza L. XPS, AES and EELS study of the bonding character in CN_x films. Superficies y Superficies y Vacío 15, (2002) 34–39.

БОЛОТОВ Валерий Викторович, доктор физико-математических наук, профессор (Россия), главный научный сотрудник комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем.

КОРУСЕНКО Петр Михайлович, младший научный сотрудник комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем.

НЕСОВ Сергей Николаевич, младший научный сотрудник комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем.

ПОВОРОЗНИК Сергей Николаевич, кандидат технических наук, доцент (Россия), старший научный сотрудник комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем.

СТЕНЬКИН Юрий Алексеевич, кандидат химических наук, старший научный сотрудник комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем.

Адрес для переписки: povorozn@mail.ru

Статья поступила в редакцию 20.04.2016 г.

© В. В. Болотов, П. М. Корусенко, С. Н. Несов, С. Н. Поворозник, Ю. А. Стенькин

Научно-производственное
предприятие им. С. А. Лавочкина,
Московская область, г. Химки

РАЗРАБОТКА ПРИБОРОВ АКТИВНОГО КОНТРОЛЯ РАЗМЕРНЫХ ПАРАМЕТРОВ ИЗДЕЛИЙ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ САПФИРОВЫХ ИЗМЕРИТЕЛЬНЫХ НАКОНЕЧНИКОВ

В статье рассмотрены три семейства приборов активного контроля размеров изделий с высоко- и низкокогерентными лазерными интерферометрами, волоконно-оптическими преобразователями и измерительными наконечниками с оптическими окнами из сапфира. Определена нагрузочная способность сапфировых окон и показана возможность их механического контакта с изделиями с прерывистой поверхностью.

Ключевые слова: сапфировый измерительный наконечник, сапфировое окно, прибор активного контроля, лазерный интерферометр, волоконно-оптический преобразователь.

Введение. Разработке и исследованию систем измерений геометрических параметров изделий и технологических процессов посвящены труды многих советских и российских ученых: С. С. Волосова, Г. Д. Бурдуна, Е. И. Педя, А. В. Высоцкого, М. П. Соболева, М. И. Этингофа, Н. Н. Маркова, В. В. Кондашевского, В. А. Иванова, В. И. Леуна, В. И. Телешевского, Б. Н. Маркова, Н. Н. Марковой, А. В. Федотова и других. Их научные достижения заложили основу для создания новых высокоточных и многофункциональных приборов активного контроля (ПАК). Объектами контроля для таких ПАК часто являются высокоточные детали авиационных и ракетных двигателей (плунжеры, гильзы, золотники, клапаны), изделия инструментального производства (сверла, зенкеры, развертки, фрезы, протяжки, метчики) и другие.

Известно, что измерительный наконечник в составе ПАК выполняет функцию контактного щупа, положение которого определяется, как правило, с помощью индуктивных преобразователей перемещений с диапазоном измерения $\sim 1-3$ мм и точностью измерений ~ 1 мкм.

Переход на новый технологический уровень с более высокими значениями диапазона и точности измерений, а также широкими функциональными возможностями был предложен автором в результате разработки трех семейств ПАК с лазерными интерферометрами, волоконно-оптическими преобразователями (ВОП) и измерительными наконечниками с использованием окон (вставок) из высокопрочных и оптически прозрачных материалов: алмаза, сапфира, рубина и других. Их применение рассмотрено в данной статье на примере одноконтактных ПАК размеров изделий с прерывистыми поверхностями на круглошлифовальных станках.

1. ПАК с высокопрочным и оптически прозрачным наконечником. В данном разделе рассмотрен представитель первого семейства ПАК с возможно-

стями преимущественно контактного определения положения l_n поверхности изделия, а также температуры наконечника t_n и изделия $t_{изг}$ [1]. Его схема изображена на рис. 1 и включает в себя измерительный стержень 1; измерительный наконечник 2 с оптическим окном 3; фрикционный привод 4, управляемый сигналом $U_{упр}$; оптическую схему, состоящую из светоделителя 5; оптических фильтров 6 и 7, работающих с лазерным интерферометром 8 и пирометром 9 и настроенных на пропускание соответственно лазерного 10 (как правило, длин волн 0,63 мкм для He-Ne-лазера) и инфракрасного (ИК) 11 (в диапазоне 3 – 15 мкм) излучений.

В процессе обработки изделия шлифовальным кругом фрикционный привод 4 под действием управляющего сигнала $U_{упр}$ задает движение измерительному наконечнику 2, компенсирующее сьем металла с обеспечением контакта с поверхностью изделия, периодически погружающегося во впадину между выступами изделия и выходом на них с возможностью его фрикционного проскальзывания. Все перемещения измерительного наконечника 2 измеряются лазерным интерферометром 8, формируя на своем выходе сигнал $N(l_n)$, соответствующий положению внешней поверхности выступов детали, связанной с размером этой детали.

В данном семействе ПАК удалось существенно улучшить технические характеристики приборов, что позволяет осуществлять измерения, исключая все механические передаточные звенья из процесса преобразования.

Следует выделить два интересных варианта освещения лазерным излучением окна 3: фронтальное (рис. 1) и под углом полного внутреннего отражения. В первом случае полностью компенсируется погрешность от износа окна 3, но значительное влияние внешних условий, в т.ч. потока смазочно-охлаждающей жидкости (СОЖ), стружки, от наличия/отсутствия контакта с изделием, усложняет

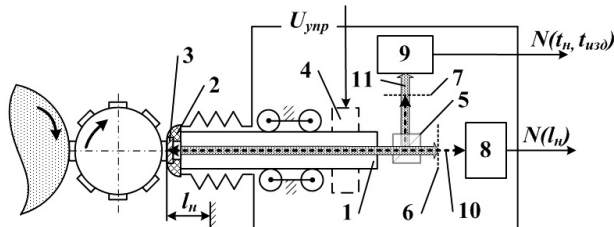


Рис. 1. Схема ПАК с оптически прозрачным наконечником, освещаемым лазерным излучением фронтально

режим работы лазерного интерферометра 8. Во втором случае компенсация износа осуществляется лишь частично, но зато влияние внешних условий на работу лазерного интерферометра практически исключено — и окно 3 может выполнять функцию идеального отражателя.

Лазерный интерферометр 8 формирует выходной цифровой сигнал $N(l_n) = 4k_{инт} \cdot \pi \cdot l_n / \lambda$, где $k_{инт}$ — коэффициент интерполяции; l_n — перемещение измерительного наконечника 2 относительно заданной нулевой координаты; λ — длина волны лазерного излучения 10.

Современные лазерные интерферометры позволяют получить точность измерений $\leq 0,01$ мкм.

Измерения уровня ИК-излучения 12 с помощью пирометра 9 позволяют определить температуры наконечника t_n и изделия $t_{изд}$ отдельно друг от друга, формируя выходной сигнал $N(t_n, t_{изд})$. Их разделение после фотоэлектрического преобразования и формирования электрического сигнала может быть реализовано за счет фильтрации или детектирования. Это обусловлено тем, что доля ИК-излучения 12, связанная с температурой изделия $t_{изд}$, является модулированной, а ее параметры зависят от частоты вращения и количества выступов изделия.

Такое бесконтактное измерение температуры с точностью на уровне $0,5-2$ °С, характерным для многих современных пирометров, позволяет также внести коррекцию температурной погрешности при измерениях размеров изделия.

Дальнейшее развитие конструкции ПАК связано с реализацией бесконтактных измерений положения поверхности обрабатываемого изделия и обсуждается в следующем разделе.

2. ПАК с низкокогерентным интерферометром и ВОП. Известно, что созданию высокоточных интерференционных бесконтактных ПАК размеров изделий препятствуют существенные ограничения, связанные с нарушением когерентности лазерного излучения при его прохождении через СОЖ и отражении от шероховатой поверхности. В связи с этим автором было разработано второе семейство ПАК с использованием низкокогерентного лазерного интерферометра, схема которого вместе с биспиральным ВОП изображена на рис. 2.

Конструктивно схема такого ПАК близка к описанному выше устройству (рис. 1), а отличия заключаются во введении внутрь измерительного наконечника перед оптическим окном биспирального ВОП 1, состоящего из входного 2, выходного 3 и общего 4 световодов и комплекта линз 5 для приема-передачи лазерного и ИК-излучений. Кроме того, вместо высококогерентного использован низкокогерентный интерферометр 6 с циклическим режимом измерения по сигналу $U_{инт2}$.

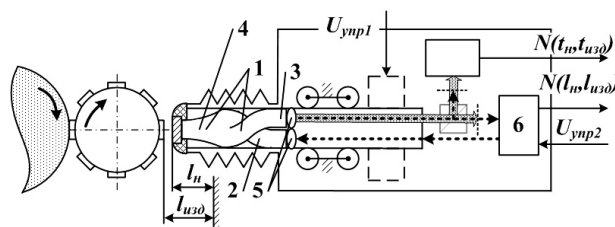


Рис. 2. Схема ПАК с биспиральным ВОП при бесконтактных измерениях

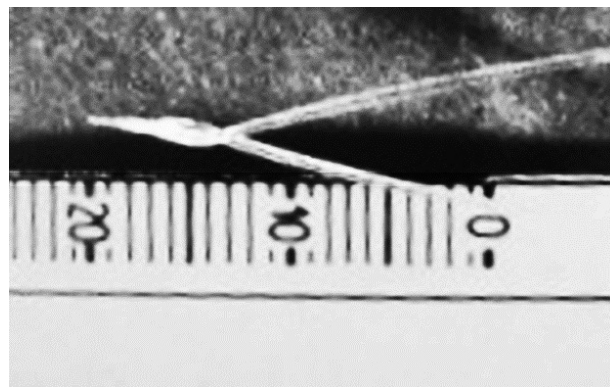


Рис. 3 Биспиральный ВОП

С помощью ВОП реализуются амплитудные («грубые») и интерференционные («точные») измерения за счет выполнения функции амплитудного датчика с фиксированным рабочим диапазоном, а также полупрозрачного светоделителя для низкокогерентного интерферометра 6.

Спиральная закрутка многомодовых световодов в ВОП осуществляется для придания соответствующей спиральной траектории движения большей части распространяющихся по нему световых лучей. Благодаря этому уменьшается угол освещения внутренней стороны торца ВОП и увеличивается доля световых лучей, отразившихся от нее и последовавших обратно.

Так торец ВОП для освещающих его световых лучей выполняет роль полупрозрачного светоделителя и, изменяя параметры такого ВОП, а именно количество витков и шаг закрутки, управляет соотношением между долей вышедших за пределы торца ВОП световых лучей и отразившихся от него обратно, получая нужное соотношение, например 50/50 или 30/70.

Биспиральный ВОП создается путем скрутки двух световодов, нагрева и их сплавления при температуре, которая обычно для полимерных световодов составляет $70-90$ °С, для кварцевых — $1100-1200$ °С при силе натяга $50-500$ г. Такой ВОП (рис. 3) с диаметром не более $1,0-2,0$ мм, массой не более 1 г ранее был изготовлен из кварцполимерного волокна КП-200 с диаметром сердцевины $200 \pm 0,2$ мкм [2].

Для повышения пространственного разрешения путем фокусирования световых лучей на выходе ВОП перед оптическим окном может быть введена линза или оптическое окно может быть выполнено в виде линзы, как в [3]. При сканировании подобным ВОП поверхности изделия можно получить профиль поверхности, как

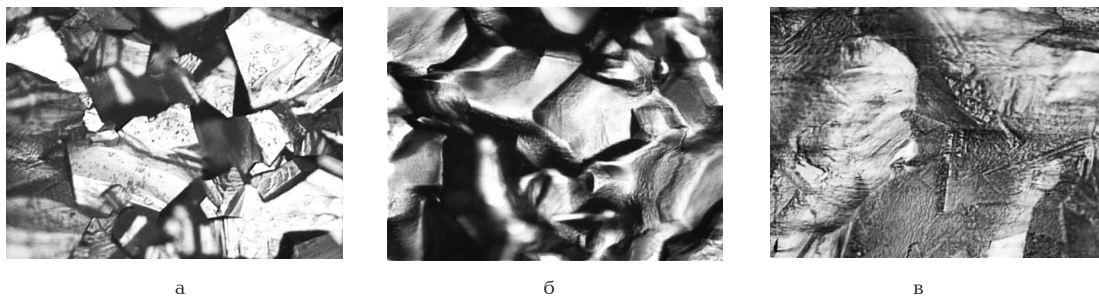


Рис. 4. Восстановленные картины поверхностей поликристаллических алмазных пластин по результатам их измерений низкокогерентным интерферометром для разных стадий обработки (а–в)

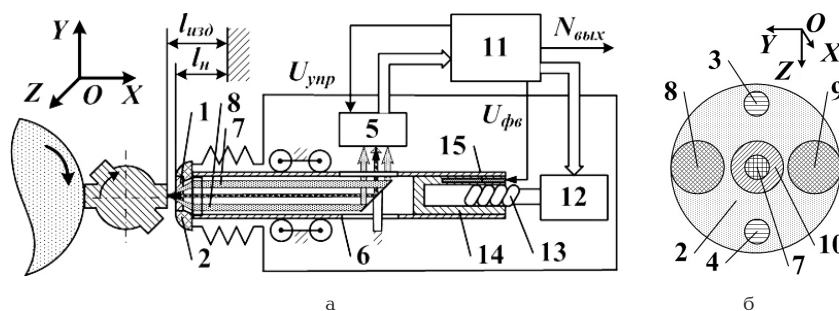


Рис. 5. Схема ПАК (а) для измерения размеров изделия, шероховатости поверхности и угла ее наклона и температуры и расположение оптических пучков в нем (б)

это было сделано низкокогерентным волоконным интерферометром в [4] (рис. 4а–в).

Измерения низкокогерентным интерферометром 6 позволяют определить с точностью не менее чем 0,1–0,5 мкм положения поверхностей изделия и наконечника (по положению торца ВОП), формируя выходной сигнал $N(l_n, l_{изг})$. Окно прозрачности световодов позволяет пропускать как лазерное, так и излучение ИК-диапазона и измерения температуры наконечника t_n и изделия $t_{изг}$ с формированием соответствующего выходного сигнала $N(t_n, t_{изг})$. Формирование сигнала осуществляется аналогично ПАК, изображенному на рис. 1.

3. Универсальный ПАК для измерения размеров изделия, шероховатости поверхности и угла ее наклона и температуры. Представитель третьего семейства ПАК (рис. 5а) с оптически прозрачным окном 1 на измерительном наконечнике 2 объединил достоинства предыдущих двух и является универсальным, позволяя осуществлять контактные и бесконтактные измерения. Его работа основана на том, что, согласно рис. 5б, два лазерных пучка 3 и 4, расположенные в плоскости XOZ, формируются и используются высококогерентным интерферометром из оптического блока 5 для высокоточного измерения смещений измерительного стержня 6 с измерительным наконечником 6, освещающая его под углом полного внутреннего отражения.

Центральный оптический пучок 7 сформирован и используется низкокогерентным интерферометром также из оптического блока 5 для измерения положения изделия при бесконтактных измерениях. В результате его прохождения насквозь через окно 1 и освещения поверхности изделия в диаграмме отражения выделены два сектора, формирующие два оптических потока 8 и 9, следующие в плоскости XOY, для измерения шероховатости

поверхности R_a и угла α ее наклона. Этим достигается расширение функциональных возможностей.

Как и в предыдущих двух случаях, по ИК-излучению 10, пространственно совмещенному с центральным оптическим пучком 7 и следующему от окна 1 в оптический блок 5, определяются температуры измерительного наконечника t_n 2 и изделия $t_{изг}$.

Перемещение измерительного наконечника осуществляется системой управления 11 за счет привода 12 и введенного фрикционно-винтового механизма с винтовой передачей «винт — гайка», образованной винтом 13 и гайкой 14, встроенной в измерительный стержень 6.

Отличительной чертой этого механизма является возможность создания управляемого перемещения измерительного наконечника 6 и изменения значения фрикционного трения по сигналу $U_{фв}$ от системы управления 11 на пьезоэлемент 15. При этом может быть задано нужное постоянное значение фрикционного трения или осуществлено управление его значением синхронно с текущим положением измерительного наконечника 6 так, чтобы при его выходе на выступ детали уменьшить трение, но и не допустить его отрыва от поверхности выступа.

Дополнительной для данного ПАК является возможность реализации стробоскопического режима измерений, при котором измерения положения поверхности изделия, ее шероховатости и угла наклона, осуществляемые некогерентным интерферометром, синхронизируются с его текущим положением.

4. Выбор материала для измерительного наконечника. Среди высокопрочных и оптически прозрачных материалов наилучшими для использования в качестве оптических окон измерительных

наконечников могут стать алмаз, муассанит (карбид кремния), сапфир, рубин и другие. Однако самый доступный из них — сапфир.

Сапфир является оксидом алюминия (химическая формула Al_2O_3), характеризуется высокой твердостью (9 по Моосу), имеет коэффициент преломления света 1,762–1,778 и температуру плавления 2040 °С.

5. Нагрузочная способность сапфировых окон к механическому контакту. Использование сапфировых окон в измерительных наконечниках ПАК возможно только при их устойчивости к последствиям механического контакта с изделием, имеющим прерывистую поверхность: импульсных ударных нагрузок, возникающих при выходе из впадины на выступ, и трения скольжения к нему. Последствия этого могут приводить к растрескиванию, появлению сколов и дефектов, нарушению монолитности, вплоть до разрушения и истирания.

Для оценки возможности использования сапфировых окон к ударному нагружению сравним удельные давления, возникающие в процессе выхода наконечника F'_{yg} из впадины на выступ при контроле размеров изделий с прерывистой поверхностью, и ударное нагружение F''_{yg} сапфировых стержней, не приводящее к их механическому разрушению.

Итак, согласно [5] максимальное усилие F_n возникает при контроле размеров изделий с прерывистой поверхностью в процессе выхода наконечника из впадины на выступ и достигает 3 Н. Принимая во внимание, что выступ изделия l_b шириной 1 мм в процессе этого контактирует по всей ширине измерительного наконечника шириной 6 мм, общая площадь контакта S_k , включая площадь цилиндрического сапфирового окна диаметром 1 мм, составляет $6 \cdot 10^{-6}$ м². Поэтому максимальное значение удельного давления F'_{yg} приходится равномерно на всю площадь контакта, в т.ч. на сапфировое окно, определяется как $F'_{yg} = F_n / S_k = 500 \cdot 10^3$ Н/м².

В [6] рассмотрен процесс ударного нагружения сапфировых стержней вдоль осей А- и С-ориентаций, при котором в них не появлялись растрескивания, скалывания и другие дефекты. На стержень диаметром $d_c = 19$ мм с высоты $h = 1,5$ м сбрасывали стальной цилиндрический ударник диаметром 16 мм и массой $m_y = 76,78$ г с закругленным сферическим концом. Исходя из сферической формы торца ударника и высокой твердости сапфира можно предположить, что ударное нагружение приходилось не более чем по 10 % всей площади круглого сапфирового стержня S_c .

Усилие от удара сброшенного ударника можно оценить исходя из динамики ударного нагружения с помощью выражения

$$F''_{yg} = m_y \cdot v / t, \quad (1)$$

где t — время воздействия сброшенного ударника для абсолютно упругого удара по сапфиру и его значение не более 0,001 с; v — скорость сброшенного ударника на момент удара, определяемая выражением $v = \sqrt{2 \cdot g \cdot h}$.

С учетом этого выражение (1) для расчета удельного давления можно представить в следующем виде:

$$F''_{yg} = 40 \cdot m_y \cdot \sqrt{2 \cdot g \cdot h} / p \cdot d_c^2 \cdot t. \quad (2)$$

При подстановке в (2) всех приведенных выше значений получим максимальное значение $F''_{yg \max} \approx 14,71 \cdot 10^6$ Н/м².

Сравним полученные значения оценки удельных усилий, действующих на сапфировое окно в измерительном наконечнике F'_{yg} при выходе из впадины на выступ и ударном нагружении сапфира $F''_{yg \max}$. Как видно, $F'_{yg} < F''_{yg \max}$ и их отношение $F''_{yg \max} / F'_{yg}$ превышает 29,4, обеспечивая, как минимум, 29-кратный запас по ударной прочности. Это означает, что сапфировые окна могут успешно использоваться в измерительных наконечниках ПАК размеров изделий с прерывистой поверхностью.

Учитывая это, также можно определить минимальную ширину выступа $l_{b \min}$ детали, усилие которого не приведет к деструкции сапфирового окна, т.е. $F'_{yg} = F''_{yg \max} = F_n / S_k = 14,71 \cdot 10^6$ Н/м². И для измерительного наконечника шириной 6 мм значение $l_{b \min}$ составит ≈ 34 мкм, соответствуя, вероятно, острой кромке ножа.

Оценка устойчивости сапфира к трению скольжения, возникающему при его контакте с поверхностью изделия, после его выхода на выступ также важна. Очевидно, что такое воздействие можно уподобить механической обработке самого сапфира поверхностью изделия, выполняющего роль шлифовального круга с существенно меньшей твердостью, т.к. твердость нержавеющей стали уступает твердости сапфира до 7 крат.

Теоретически и экспериментально доказано, что «...все материалы независимо от их твердости и хрупкости в процессе механической обработки претерпевают переход от хрупкого режима удаления материала к пластическому, если подача достаточно мала...». Подобное многократно наблюдалось для природного и синтетического алмазов, сапфира, корундовой керамики и изумрудов. Отсутствие хрупкого разрушения экспериментально было подтверждено на примере резания алмазных пластин алмазным кругом 12А2 (АЧК) 250 x 20 x 5 АСМ 7/5 ВФ1 (связка на основе костной муки 150 %-й концентрации) с частотой вращения от 1000 до 6000 об/мин и скоростью до 30 мкм/мин [6]. При таких условиях резки добивались качества поверхности с шероховатостью не хуже $R_z = 0,032$ мкм.

Известно, что средняя скорость износа, например, стандартных измерительных наконечников, как правило, не превосходит 1 мкм за 8-часовую смену, что составляет ≈ 2 нм/мин [5]. Если допустить подобный износ сапфировых наконечников, то следует признать близость такого процесса механической обработки к полированию или притирке. И получаемая от такого механического воздействия поверхность сапфира будет выполнять условие сохранения когерентности лазерного излучения с длиной волны $\lambda = 0,63$ мкм

$$R_z < \lambda / 6, \quad (3)$$

ее можно приравнять к зеркальной и использовать для работы с высококогерентными интерферометрами.

Повышение износоустойчивости и снижение трения скольжения сапфирового окна при механическом контакте возможны при создании на нем регулярного микрорельефа с микрокарманами, которые могут быть созданы с помощью техники фотолитографии (рис. 6а) и вакуумного напыления металла и последующего отжига (рис. 6б) [8]. Геометрические размеры (длина, ширина, высота) таких микрокарманов сапфировых окон зависят от семейства ПАК. В частности, при использовании вместе

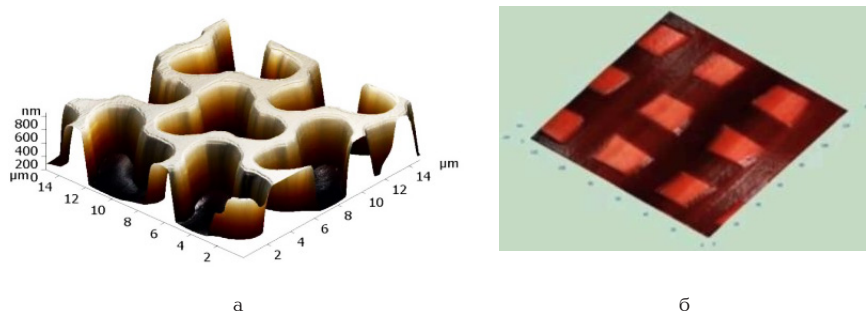


Рис. 6. Варианты регулярного микрорельефа на поверхности сапфирового окна с использованием техники фотолитографии (а) и вакуумного напыления металла и последующего отжига (б)

с высококогерентным интерферометром размеры не должны превышать $\lambda/6$. При совместной работе с низкокогерентным интерферометром это ограничение полностью снимается.

Выводы.

1. Создано, предложено к опытно-конструкторской отработке и использованию три семейства высокоточных и многофункциональных ПАК для контроля размеров изделий с сапфировыми измерительными наконечниками.

2. Расчетами показано, что нагрузки, возникающие при контроле размеров изделий с прерывистыми поверхностями, не приводят к деструктивным явлениям сапфировых окон.

3. Для снижения трения скольжения на поверхности сапфировых окон измерительных наконечников предложено наносить регулярный микрорельеф, геометрические параметры которого индивидуальны для высоко- и низкокогерентных интерферометров ПАК.

Библиографический список

1. Пат. 2557381 РФ, МПК В 24 В 49/00, G 01 В 7/12. Способ активного контроля линейных размеров в процессе обработки изделия и устройство для его реализации / Леун Е. В., Леун А. В.; заявитель и патентообладатель ООО «Измираль» (RU). — № 2013152692; заявл. 28.11.2013; опубл. 20.07.2015, Бюл. № 20.
2. Пат. 2573661 РФ, МПК G 01 F 23/22. Способ измерения уровня жидкости и устройство с нерегулярной биспирально-конической световодной структурой для его реализации / Коренев М. С.; заявитель и патентообладатель Коренев Михаил Стефанович; опубл. 27.09.2015, Бюл. № 27.
3. Контроль лазерной обработки поликристаллических алмазных пластин методом низкокогерентной оптической интерферометрии / В. В. Кононенко [и др.] // Квантовая электроника. — 2005. — Т. 35, вып. 7. — С. 622–626.

4. Пат. 38570 РФ, МПК G 02 В 6/26. Устройство ввода излучения в сапфировое волокно / Стрюков Д. О., Шикунова И. А., Курлов В. Н.; заявитель и патентообладатель ФГБУ науки Институт физики твердого тела Российской академии наук (ИФТТ РАН); опубл. 20.03.2014.

5. Леун, В. И. Повышение эффективности технологии изготовления и точности измерения линейных размеров прецизионных деталей приборов, машин и изделий инструментального производства средствами автоматического контроля: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.11.14, 05.11.01 / Леун Владимир Исидорович // ИТМО. — СПб., 1994. — 25 с.

6. Сильченко, О. Б. Теория и методы размерно-регулируемой и бездефектной обработки твердоструктурных минералов резанием: автореф. дис. ... д-ра техн. наук: 05.13.07 / Сильченко Ольга Борисовна. — М., 2000. — 317 с.

7. Теоретическое и экспериментальное исследование процесса распространения волн в сапфировых стержнях / А. Н. Шушиков [и др.]. — Режим доступа: http://repository.kpi.kharkov.ua/bitstream/KhPI-Press/14124/1/vestnik-NPI_2014_57_Shupikov_Teoreticheskoe.pdf (дата обращения: 11.03.2016).

8. Бабаев, В. А. Атомно-силовая микроскопия в изучении шероховатости сверхгладкой кристаллической поверхности и разработке технологии сапфировых подложек с регулярным микрорельефом / В. А. Бабаев, А. Э. Муслимов, А. В. Буташин. — Режим доступа: <http://cyberleninka.ru/article/n/atomno-silovaya-mikroskopiya-v-izuchenii-sherohovatosti-sverhgladkoj-kristallicheskoj-poverhnosti-i-razrabotke-tehnologii-sapfirovyh> (дата обращения: 11.03.2016).

ЛЕУН Евгений Владимирович, кандидат технических наук, ведущий инженер.
Адрес для переписки: stankin1999@mail.ru

Статья поступила в редакцию 18.04.2016 г.

© Е. В. Леун

ОСОБЕННОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ МОРФОЛОГИИ ПЛЕНОК ПОИАНИЛИНА И КОМПОЗИТА ПОИАНИЛИН / УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ, ДОПИРОВАННЫХ ДОДЕЦИЛБЕНЗОЛСУЛЬФОКИСЛОТ

В работе предложен новый способ формирования развитой морфологии пленок полианилина (ПАНИ) и композита полианилин / углеродные нанотрубки (ПАНИ/УНТ), допированных додецилбензолсульфокислотой (ДБСК). Суть способа заключается в воздействии смесью растворителя и допанта на пленку полимера в форме изумрудинового основания. Морфология полученных пленок исследована методом атомно-силовой микроскопии (АСМ). Показано, что допированные ДБСК пленки ПАНИ и ПАНИ/УНТ имеют различную морфологию. На основе анализа АСМ-изображений предложено качественное описание процессов, происходящих в слоях ПАНИ и ПАНИ/УНТ при допировании ДБСК в присутствии растворителя.

Ключевые слова: полианилин, углеродные нанотрубки, композит, допирование, атомно-силовая микроскопия.

Введение. Полианилин (ПАНИ) является одним из наиболее интенсивно исследуемых проводящих полимеров благодаря его уникальным физико-химическим свойствам, высокой стабильности на воздухе, относительно простым и дешевым методам синтеза.

Свойства ПАНИ могут изменяться в широких пределах путем подбора условий синтеза и выбора допанта. Главным образом в качестве допанта используют неорганические кислоты, такие как соляная или серная кислоты. Использование органических кислот, таких как додецилбензолсульфокислота и камфорсульфокислота [1–3], приводит к образованию электропроводящего ПАНИ с повышенной прочностью, электропроводностью и стабильностью по сравнению с ПАНИ, допированным неорганическими кислотами.

Добавление в матрицу полимера нанообъектов (нанотрубок, нановолокон и наночастиц) улучшает свойства ПАНИ. Одним из уникальных наполнителей для ПАНИ являются углеродные нанотрубки (УНТ). Даже незначительная концентрация УНТ в матрице ПАНИ приводит к увеличению прочности (нанотрубки выступают в качестве армирующего элемента) и электропроводности (за счет появления мостиков проводимости) полимера [4, 5]. Поэтому в настоящее время в различных устройствах (сенсоры, солнечные батареи, суперконденса-

торы и др.) чаще используют не чистый полимер, а его композиты.

При применении ПАНИ и композитов на его основе в сенсорных структурах эффективная площадь поверхности полимера играет существенную роль в их чувствительности. В связи с этим контроль эффективной площади поверхности получаемых пленок — одна из приоритетных задач. Основными методами получения пленок ПАНИ с развитой поверхностью являются формирование слоя на подложке, помещенной в реакционную смесь, при химической полимеризации; рост полимера на электродах во время электрохимической полимеризации; электроспиннинг [3, 6, 7]. Недостатки этих методов следующие: ограничение в выборе допанта, слабый контроль толщины слоев, необходимость использования сложного оборудования.

В данной работе предлагается способ формирования допированных слоев ПАНИ и композита ПАНИ/УНТ с развитой структурой, основанный на совместном воздействии растворителя и допанта на пленки полимера и композита в форме изумрудинового основания. При этом контроль толщины пленки может осуществляться многократным нанесением слоев полимера в форме изумрудинового основания методом spin-coating. Предложенный способ позволяет использовать в качестве допантов различные кислоты.

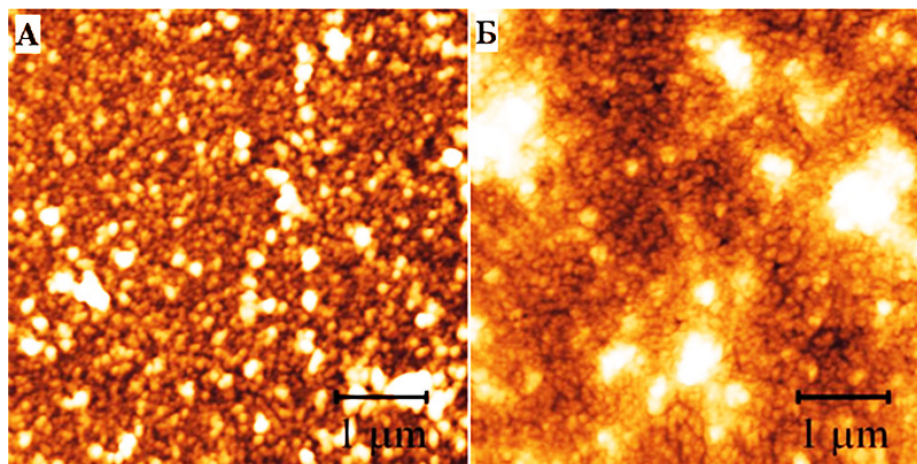


Рис. 1. АСМ-изображения пленок ЭО-ПАНИ (А) и ЭО-ПАНИ/УНТ (Б)

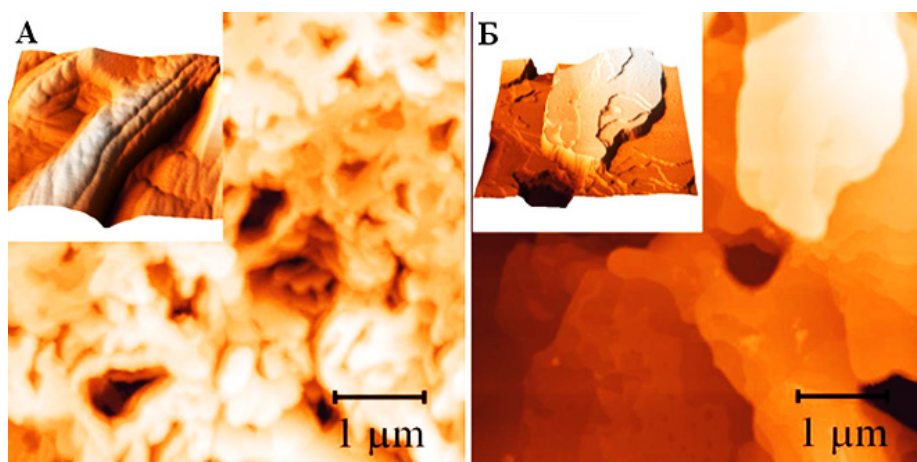


Рис. 2. АСМ-изображения поверхностей пленок ПАНИ (А) и ПАНИ/УНТ (Б), допированных ДБСК. На вставках приведены трехмерные изображения, демонстрирующие морфологические особенности пленок

Материалы и методы. Для синтеза ПАНИ и ПАНИ/УНТ использовался метод окислительной полимеризации анилина в водной HCl при температуре $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Приготавливались растворы А (2 мл анилина, 21 мл 3М HCl, 20 мл изопропилового спирта и 3,2 г LiCl) и Б (1,25 г персульфата аммония, 12 мл 3М HCl, 1,6 г LiCl). Добавление LiCl необходимо для того, чтобы реакционная смесь не застывала. Охлажденные растворы смешивали путем добавления по каплям к раствору А раствора Б при постоянном перемешивании. Общее время реакции 1 час. Продукт реакции многократно отмывался и отфильтровывался. При синтезе ПАНИ/УНТ к раствору А добавлялись углеродные нанотрубки в количестве, равном 1 % по отношению к массе анилина. Непосредственно перед началом синтеза УНТ диспергировались ультразвуком в изопропиловом спирте в течение одного часа.

Для получения пленок полимер и композит допировались путем перемешивания в 1 %-м растворе аммиака в течение 24 часов (в результате образовывалась форма эмералдинового основания ЭО-ПАНИ и ЭО-ПАНИ/УНТ). Далее полимер отфильтровывался и отмывался несколько раз изопропиловым спиртом и высушивался на воздухе. ЭО-ПАНИ и ЭО-ПАНИ/УНТ растворялись в N-метил-2-пирролидиноне (НМП) и наносились на

кремниевые подложки методом spin-coating. Для превращения полученных пленок в электропроводящую форму они допировались путем воздействия на них смесью додецилбензол сульфокислоты (ДБСК) и НМП в соотношении 1:5. Затем пленки аккуратно отмывались дистиллированной водой и высушивались на воздухе.

Исследование морфологии поверхности полученных пленок проводилось на АСМ Solver Pro (NT-MDT) и MFP-3D SA (Asylum Research) в полу-контактном режиме сканирования на воздухе.

Результаты. На рис. 1 приведено характерное АСМ-изображение поверхности пленок ЭО-ПАНИ и ЭО-ПАНИ/УНТ. Шероховатость поверхности таких пленок составляет 3,1 и 4,6 нм для полимера и композита соответственно. Структура пленок имеет гранулярный вид, размер гранул составляет 77 ± 6 и 66 ± 5 нм для пленок ЭО-ПАНИ и ЭО-ПАНИ/УНТ соответственно. Наличие гранул свидетельствует о том, что молекулы полимера свернуты в клубок, что характерно для макромолекул. Именно эти пленки в дальнейшем подвергались допированию ДБСК.

При допировании пленок ЭО-ПАНИ образуется развитый слой хаотично переплетенных волокон (рис. 2А). Ширина этих волокон лежит в пределах от 200 до 350 нм. Шероховатость поверхности

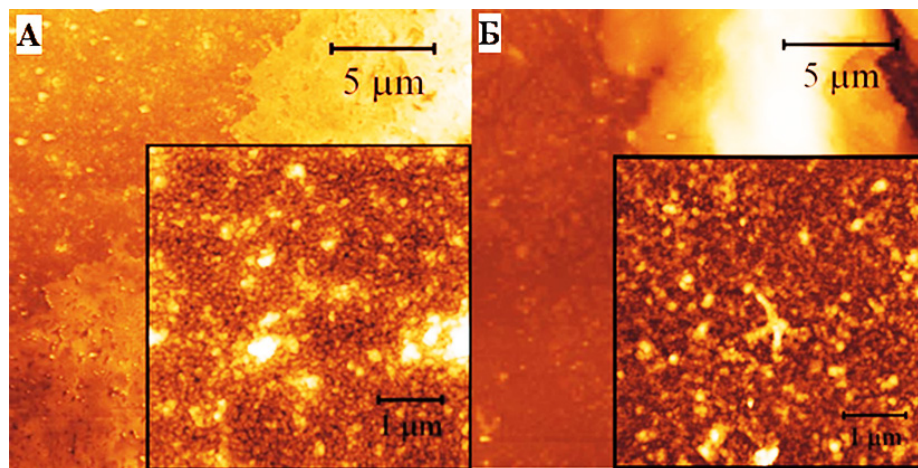


Рис. 3. АСМ-изображения областей разрыва развитого слоя пленок ПАНИ (А) и ПАНИ/УНТ (Б). На вставках показаны увеличенные изображения, демонстрирующие гранулярную структуру пленки в области разрыва развитого слоя

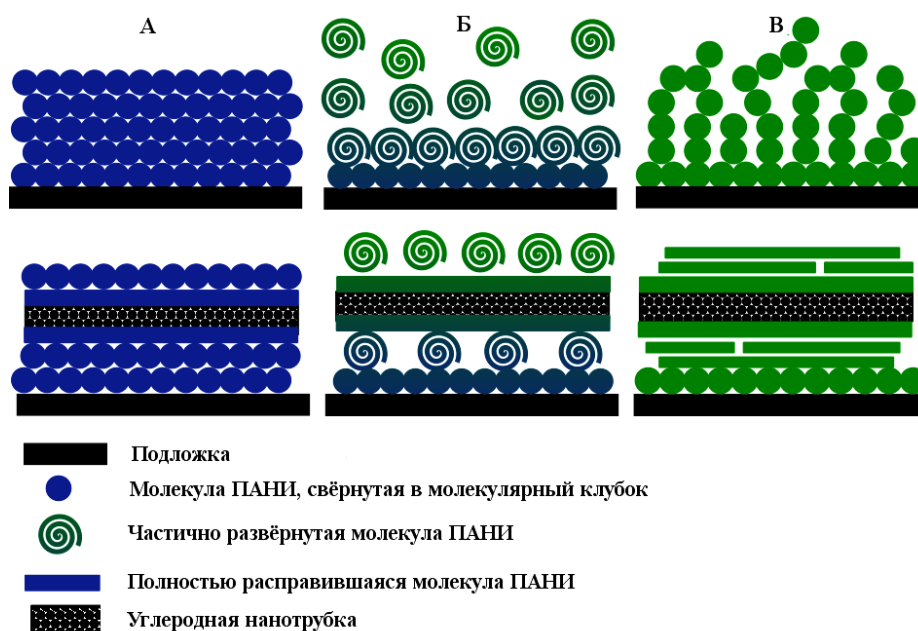


Рис. 4. Модель формирования развитого слоя ПАНИ и ПАНИ/УНТ

допированной пленки возрастает практически на порядок по сравнению с ЭО-ПАНИ и составляет 22 нм. Наблюдается гранулярная структура данных волокон со средним размером гранул около 60 нм (рис. 2А, вставка). Это свидетельствует о том, что при допировании полимера встраивание молекулы кислоты в структуру ПАНИ не приводит к разворачиванию молекулярного клубка. Уменьшение регистрируемого размера гранул может быть связано как с переходом полимера в гидрофобное состояние при допировании и вытеснением воды из молекул, так и с увеличением плотности упаковки молекулы в клубке за счет электростатического взаимодействия.

При допировании пленки ПАНИ/УНТ формируется развитый слой с островковой структурой (рис. 2Б). Островки частично перекрываются между собой, их линейные размеры достигают нескольких микрометров. Островки состоят из наслаенных друг на друга плоскостей полимера преимущественно скругленной формы. На краях

плоскостей можно наблюдать ступени высотой от 3 до 45 нм. Отсутствие гранулярной структуры пленки композита говорит о том, что разворачивание клубков молекул полимера происходит полностью. Важно отметить, что в качестве допанта используется довольно большая молекула ДБСК с длинным углеводородным хвостом. Интересно, что высота ступеней на краю плоскостей кратна длине молекулы ДБСК, что может указывать на встраивание молекулы допанта между плоскостями полимера.

Доированные пленки ПАНИ и ПАНИ/УНТ имеют области разрыва развитого слоя (рис. 3). В указанных областях вблизи подложки наблюдается слой полимера, имеющий гранулярный вид (рис. 3, вставки). Средний размер гранул составляет 63 и 52 нм для ПАНИ и ПАНИ/УНТ соответственно. Это заметно меньше значений для ЭО-ПАНИ и ЭО-ПАНИ/УНТ. Шероховатость поверхности областей возрастает по сравнению с ЭО-ПАНИ и ЭО-ПАНИ/УНТ и составляет для ПАНИ и ПАНИ/УНТ 4,2 и 12 нм соответственно. Такой

гранулярный слой является промежуточным между подложкой и развитым слоем полимера и возникает при уменьшении скорости растворения ПАНИ за счет сильного адгезионного взаимодействия с подложкой. Слой обеспечивает большую площадь контакта и высокую силу адгезии развитого слоя полимера с подложкой.

На основе анализа морфологических данных предлагается следующая модель формирования развитых структур ПАНИ и ПАНИ/УНТ (рис. 4). При допировании пленок ЭО-ПАНИ и ЭО-ПАНИ/УНТ (рис. 4А) смесью ДБСК и НМП одновременно происходят процессы растворения приповерхностного слоя полимера растворителем и допирование полимерных цепочек кислотой. При воздействии растворителя вблизи подложки образуется область градиента концентрации полимера в направлении к подложке (рис. 4Б). Наличие допанта в растворителе приводит к образованию электропроводящих комплексов полимера с ДБСК. Эти комплексы уже нерастворимы в НМП. За счет высокой концентрации ПАНИ в растворителе в приповерхностном слое пленки происходит активное взаимодействие молекул полимера между собой, в результате чего формируется развитая морфология поверхности пленки (рис. 4В). Основной вклад в эти взаимодействия вносят электростатические силы. Эти силы возникают из-за наличия диполей в полимерных цепях, появившихся при внедрении в цепь полимера молекул кислоты. Вид надмолекулярной структуры полимера (в нашем случае в форме волокон) зависит от того, какая морфология является выгодной для ПАНИ, синтезированного при определенных условиях. Сила адгезии молекул полимера с подложкой достаточно высокая, что не позволяет полностью удалить полимер с подложки. В связи с этим слой, граничащий с подложкой, сохраняет гранулярный вид и не претерпевает изменений надмолекулярной структуры.

Плоская структура пленки композита образуется вследствие особенности взаимодействия ПАНИ и УНТ. Предполагается, что при *in-situ* химической полимеризации анилина в присутствии УНТ поверхность нанотрубок покрывается слоем развернутых молекул ПАНИ [8]. Это в основном связано с наличием сильного взаимодействия между ароматическими элементами полимера и базальной плоскостью графита за счет π -стекинга [9]. При этом развернутый слой молекул ПАНИ обладает плоской конфигурацией цепи и, находясь на поверхности УНТ, служит темплатом для близлежащих молекул полимера. В результате этого молекулы ПАНИ не сворачиваются в клубок, а полностью расправляются, в совокупности образуя плоскости полимера. Островковая структура пленки композита ПАНИ/УНТ, возможно, как раз обусловлена преимущественным образованием полимерных плоскостей на УНТ.

Заключение. Предложен новый способ формирования развитой морфологии пленок ПАНИ и композита ПАНИ/УНТ, допированных ДБСК. Данный способ позволяет формировать пленки ПАНИ и композитов на его основе в электропроводящей форме с надмолекулярной структурой, являющейся выгодной для используемого

полимера. Развитая морфология полимера в пленке достигается благодаря одновременно протекающим процессам растворения пленки полимера в растворителе и допирования его кислотой. Этот способ легко реализуем в промышленных масштабах, так как использует простые технологии, часто применяемые в процессах производства тонкопленочных приборов.

Библиографический список

1. E. Johny Jelmy, S. Ramakrishnan, Murali Rangarajan, Nikhil K. Kothurkar, Effect of different carbon fillers and dopant acids on electrical properties of polyaniline nanocomposites, *Bull. Mater. Sci.*, 36 (1) (2013) 37–44.
2. Jing Li, Kun Fang, Hong Qiu, Shouping Li, Weimin Mao, Micromorphology and electrical property of the HCl-doped and DBSA-doped polyanilines, *Synthetic Metals* 142 (2004) 107–111.
3. Veluru Jagadeesh Babu1, Sesha Vempati, Seeram Ramakrishna, Conducting polyaniline-electrical charge transportation, *Materials Sciences and Applications*, 4 (2013) 1–10.
4. Pandi Gajendran and Ramiah Saraswathi, Polyaniline–carbon nanotube composites, *Pure Appl. Chem.*, 80 (11) (2008) 2377–2395.
5. S. Bal, S. S. Samal, Carbon nanotube reinforced polymer composites—A state of the art, *Bull. Mater. Sci.*, 30(4) (2007) 379–386.
6. Ji-Er Huang, Xiao-Hong Li, Ji-Chuan Xu, Hu-Lin Li, Well-dispersed single-walled carbon nanotube/polyaniline composite films, *Carbon* 41 (2003) 2731–2736.
7. Qianqian Lin, Yang Li, Mujie Yang, Polyaniline nanofiber humidity sensor prepared by electrospinning, *Sensors and Actuators B* 161 (2012) 967–972.
8. Qun Wang, Qin Yao, Jiang Chang, Lidong Chen, Enhanced thermoelectric properties of CNT/PANI composite nanofibers by highly orienting the arrangement of polymer chains, *J. Mater. Chem.* 22 (2012) 17612–17618.
9. Ruo-Xi Wang, Liang-Feng Huang, Xing-You Tian, Understanding the Protonation of Polyaniline and Polyaniline–Graphene Interaction, *The Journal of Physical Chemistry C* 116 (2012) 13120–13126.

ЛОБОВ Иван Андреевич, инженер-технолог Комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем Омского научного центра СО РАН (ОНЦ СО РАН); аспирант кафедры прикладной и медицинской физики Омского государственного университета им. Ф. М. Достоевского (ОмГУ им. Ф. М. Достоевского).

Адрес для переписки: LI__87@mail.ru

ДАВЛЕТКИЛЬДЕЕВ Надим Анварович, кандидат физико-математических наук, доцент (Россия), доцент кафедры прикладной и медицинской физики ОмГУ им. Ф. М. Достоевского; старший научный сотрудник комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем ОНЦ СО РАН.

СОКОЛОВ Денис Витальевич, инженер-технолог комплексного научно-исследовательского отдела региональных проблем ОНЦ СО РАН.

Адрес для переписки: LI__87@mail.ru

Статья поступила в редакцию 15.04.2016 г.

© И. А. Лобов, Н. А. Давлеткильдеев, Д. В. Соколов