

© Малков А. А. \*, Соснов Е. А. \*, Малыгин А. А. \*, Куликов Н. А. \*\*,  
Брусиловский Г. Л. \*\*, Калинин Е. Г. \*\*

## ВЛИЯНИЕ ТИТАНОКСИДНЫХ НАНОПОКРЫТИЙ НА КАЧЕСТВО ПОВЕРХНОСТИ СТЕКЛЯННЫХ ИЗДЕЛИЙ ЭЛЕКТРОННОЙ ТЕХНИКИ

\* Санкт-Петербургский государственный технологический институт (Технический университет), Россия, 190013, Санкт-Петербург, Московский пр. 26

\*\* ЗАО «Светлана – Рентген», Россия, 198099, Санкт-Петербург, ул. Промышленная, 5

С использованием атомно-силовой микроскопии установлено формирование в процессе синтеза методом молекулярного наслаивания на поверхности боросиликатного стекла сплошного бездефектного титаноксидного покрытия, обеспечивающего существенное снижение шероховатости исходной поверхности.

Одним из важных требований в области производства высоковольтных электровакуумных приборов является высокая электрическая прочность используемых в них диэлектрических материалов.

Особенно актуально решение указанной задачи при изготовлении стеклянных корпусов для рентгеновских трубок и других высоковольтных приборов, рассчитанных на работу при напряжениях выше 100 кВ [1]. В ряде случаев удастся существенно повысить электропрочность и надежность работы отдельных типов электровакуумных приборов за счет нанесения в местах с высокой напряженностью электрического поля кристаллических диэлектрических покрытий [2, 3]. Однако в общем виде эта проблема не решена до сих пор. Использование в производстве значительного числа приборов, различающихся геометрическими размерами и конфигурацией, появление новых видов изделий требуют разработки более общих подходов для повышения диэлектрических характеристик используемых в них стеклянных материалов.

При изучении процесса инициирования электрического пробоя в рентгеновских трубках, работающих при напряжении 50–200 кВ, было установлено существенное влияние диэлектрической стеклянной оболочки на процессы в межэлектродном пространстве, прежде всего на формирование распределения электрического поля. В свою очередь, процессы в межэлектродном пространстве, особенно возникновение паразитной вторичной автоэлектронной эмиссии с электродов и, соответственно, электронная бомбардировка поверхности стеклянного корпуса оказывают значительное влияние на его прочность, вызывая опасные эффекты вплоть до сквозного пробоя, приводящего к нарушению герметичности и разрушению прибора.

Одной из причин указанного явления может быть, с нашей точки зрения, накопление поверхностного и объемного статического заряда на дефектах, имеющихся на внутренней поверхности промышленных стеклянных оболочек: неровностях, посторонних включениях, микротрещинах и т.п. Такие микродефекты можно охарактеризовать как проводящие включения с определенной величиной коэффициента усиления поля. Это усиление приводит к возникновению локальной напряженности поля, достаточной для развития сквозного пробоя стекла даже при относительно небольшой разности потенциалов, существующей между внутренней и внешней стенками стеклянного корпуса за счет поверхностных зарядов и внешних электродов. Поэтому решение задачи сглаживания рельефа поверхности и залечивания имеющихся поверхностных микродефектов представляется достаточно актуальным. При использовании стеклянных оболочек, имеющих сложную геометрию, весьма проблематично применение традиционных подходов, например поверхностного легирования, седиментационного нанесения или напыления защитных покрытий, поскольку они не обеспечивают формирования конформного покрытия всей рабочей поверхности [4].

Для решения отмеченной проблемы представляется перспективным использование прецизионного синтеза поверхностных наноструктур методом молекулярного наслаивания (МН) [5–7]. Метод МН отличается от традицион-

ных тонкопленочных технологий такими преимуществами, как точность задания состава и толщины слоя на атомно-молекулярном уровне, образование прочной (химической) связи покрытия с поверхностью матрицы, равномерное распределение модификатора на поверхности не зависимо от ее геометрической конфигурации [7, 8]. Развиваемые подходы ранее были реализованы при синтезе методом МН титаноксидных нанослоев для залечивания микродефектов стеклянных микросфер [9] и зарощивания пор кварцевого стекла [10, 11], что обеспечило заметное уменьшение дефектности поверхности и повышение гидростатической прочности соответственно.

Цель настоящей работы – изучение с помощью атомно-силового микроскопа изменения рельефа поверхности стекла при нанесении на нее титаноксидных нанослоев различной толщины методом МН.

В качестве объектов исследования использовали боросиликатное стекло молибденовой группы С 52-1 (ОСТ 11 027.010-75), применяемое для изготовления корпусов рентгеновских трубок. Исследуемые образцы представляли собой прямоугольные сегменты размером  $10 \times 15$  мм<sup>2</sup>, вырезанные из цилиндрической части баллонов. Синтез титаноксидных нанопокровов осуществляли на установке проточного типа в условиях, исключающих протекание неконтролируемых побочных химических превращений [12]. Толщину слоя регулировали количеством циклов последовательной обработки матрицы парами  $TiCl_4$  и  $H_2O$  [6]. Состояние исходной поверхности и изменение ее топографии после нанесения нанопокровов исследовали на сканирующем зондовом микроскопе Solver P47 Pro (НТ-МДТ, Россия).<sup>1</sup> Измерения проводили на воздухе со сканирующей головкой атомно-силовой микроскопии (АСМ) в полуконтактном режиме. Сканирование поверхности осуществляли на участках размером (XY)  $50 \times 50$  мкм. Шероховатость поверхности ( $R_a$ ) определяли из данных исследований АСМ в соответствии с DIN 4768

---

<sup>1</sup> Исследования выполнены в ЦКП «Химическая сборка наноматериалов» СПб ГТИ (ТУ).

$$R_a = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} |Z(i, j) - Z_{cp}|,$$

где  $N_x, N_y$  – число точек сканирования по осям  $X, Y$ ;  $Z(i, j)$  – высота поверхности в точке сканирования

$$Z_{cp} = \frac{1}{N_x N_y} \sum_{i=1}^{N_x} \sum_{j=1}^{N_y} Z(i, j).$$

Как следует из данных АСМ, на поверхности исходного стекла наряду с относительно гладкими участками имеются трещины с оплавленными краями (рис. 1) шириной 100–200 нм и глубиной от 2 до 40 нм (рис. 2), а также наблюдаются неравномерно распределенные по плоскости прочно связанные с поверхностью частицы стекла неправильной формы (с размерами в пределах от  $0.5 \times 0.5 \times 0.15$  до  $1.5 \times 1.5 \times 0.4$  мкм<sup>3</sup>) (рис. 3). Образование подобных включений может быть вызвано, по-видимому, механической обработкой стеклянной заготовки в ходе формовки баллона рентгеновской трубки. Анализ и статистическая обработка полученных результатов свидетельствуют, что средняя шероховатость поверхности исходного стекла намного превышает шероховатость плоских бездефектных участков (3.0–3.9 нм) и составляет 20–50 нм.

Таким образом, благодаря данным АСМ установлено, что поверхность исходного стекла имеет весьма дефектное строение, характеризующееся наличием как трещин нанометрового размера, так и объемными микрообразованиями в виде частиц неправильной формы. Присутствие их на внутренней поверхности стеклянных оболочек несомненно может явиться источником накопления избыточного заряда [1].

На поверхности исходного стекла при температуре 200 °С путем попеременной обработки парами  $TiCl_4$  и  $H_2O$  (4, 8 и 12 циклов) был осуществлен синтез титаноксидных нанослоев различной толщины. АСМ исследования полученных образцов показали, что уже после четырех циклов образуется сплошное равномерное покрытие из титаноксидных наноструктур, линейные разме-

ры которых представлены в таблице. Увеличение числа циклов обработки до восьми приводит к повышению среднего размера отдельных титаноксидных наноструктур (см. таблицу). При этом на АСМ-изображениях начинают проявляться границы между кластерами.

После проведения 12 циклов обработки шероховатость поверхности стекла заметно снижается. Образец покрыт сплошным слоем титаноксидных наноструктур (рис. 4), латеральные размеры которых достигают 100–200 нм, а высота от 4 до 8 нм. Из анализа АСМ-изображений поверхности образца можно установить, что отдельный титаноксидный кластер имеет куполообразную форму и окружен 6–8 соседними структурами, однако образования периодических структур с взаимоупорядоченным расположением отдельных частиц по поверхности стекла обнаружить не удалось. Границы контакта отдельных нанокластеров наблюдаются на уровне 2.0–3.5 нм (рис. 5), что свидетельствует о сращивании кластеров ниже этой отметки между собой и формировании на поверхности стекла сплошного бездефектного титаноксидного покрытия. Шероховатость образца снижается до 16 нм.

Следует отметить, что титаноксидные наноструктуры покрывают не только гладкие участки стекла, заполняя и сглаживая имеющиеся трещины и микродефекты, но и поверхность объемных микрообразований стеклянных частиц, т. е. синтез по методу МН обеспечивает нанесение конформного покрытия независимо от характера рельефа исходной поверхности.

Таким образом, проведенные исследования свидетельствуют о перспективах применения нанотехнологии с использованием метода молекулярного наслаивания для повышения качества поверхности стеклянных изделий независимо от их геометрической формы и размеров.

Работа проводится в рамках гранта «Ведущие научные школы России», проект НШ 2236.2003.3 «Химия высокоорганизованных веществ», при частичной финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты 04-03-32048 и 05-03-32056) и программ Минобразования и науки РФ.

## Список литературы

1. *Иванов С. А., Щукин Г. А.* Рентгеновские трубки технического назначения. Л.: Энергоатомиздат, 1989. 200 с.
2. *Бочков В. Д.* Электропрочность вакуумного высоковольтного промежутка с диэлектриком // *Электронная техника. Сер. 4. Электровакуумные и газоразрядные приборы.* 1981. № 2 (85). С. 11–13.
3. *Бочков В. Д., Петров Г. Н., Погорельский М. М., Пошихонов П. В.* Исследование влияния диэлектрических покрытий оболочки на электропрочность рентгеновских трубок // *Электронная техника. Сер. 4. Электровакуумные и газоразрядные приборы.* 1981. № 2 (85). С. 26–28.
4. *Драгунов В. П., Неизвестный И. Г., Гридичин В. А.* Основы нанoeлектроники. Новосибирск: Изд. НГТУ, 2000. 332 с.
5. *Алесковский В. Б.* Химия твердых веществ. М.: Высшая школа, 1978. 255 с.
6. *Алесковский В. Б.* Химия надмолекулярных соединений. СПб.: СПбГУ, 1996. 256 с.
7. *Малыгин А. А.* Технология молекулярного наслаивания и некоторые области ее применения // *ЖПХ.* 1996. Т. 69. № 10. С. 1585–1593.
8. *Малыгин А. А.* Метод молекулярного наслаивания – основа химической нанотехнологии материалов твердотельной электроники // *Петербургский журнал электроники.* 1996. № 1. С. 22–28.
9. *Цветкова М. Н., Малыгин А. А.* Прочность стеклянных микросфер с ультратонкими элементоксидными покрытиями // *ЖПХ.* 1986. Т. 59. № 11. С. 2472–2475.
10. *Толмачев В. А., Окатов М. А.* Молекулярное наслаивание титаноксидных слоев и их влияние на химическую устойчивость оптического стекла // *Оптико-механ. Пром.* 1984. № 6. С. 57–59
11. *Буркат Т. М., Добычин Д. П., Пак В. Н.* и др. Микропористая структура полированной поверхности стекол и влияние на нее химического модифицирования // *Физ. и хим. стекла.* 1990. Т. 16. № 1. С. 69–73.

12. *Соснов Е. А., Малков А. А., Малыгин А. А.* Влияние химико-технологических факторов на состав продуктов взаимодействия  $TiCl_4$  с поверхностью кремнезема // ЖПХ. 2000. Т. 73. № 7. С. 1074–1080.

### Геометрические размеры титаноксидных наноструктур

Число циклов обработки	Размер синтезированных титаноксидных структур, нм	
	латеральный	высота
4	10–20	1–2
8	25–40	2–2.5
12	100–200	4–8

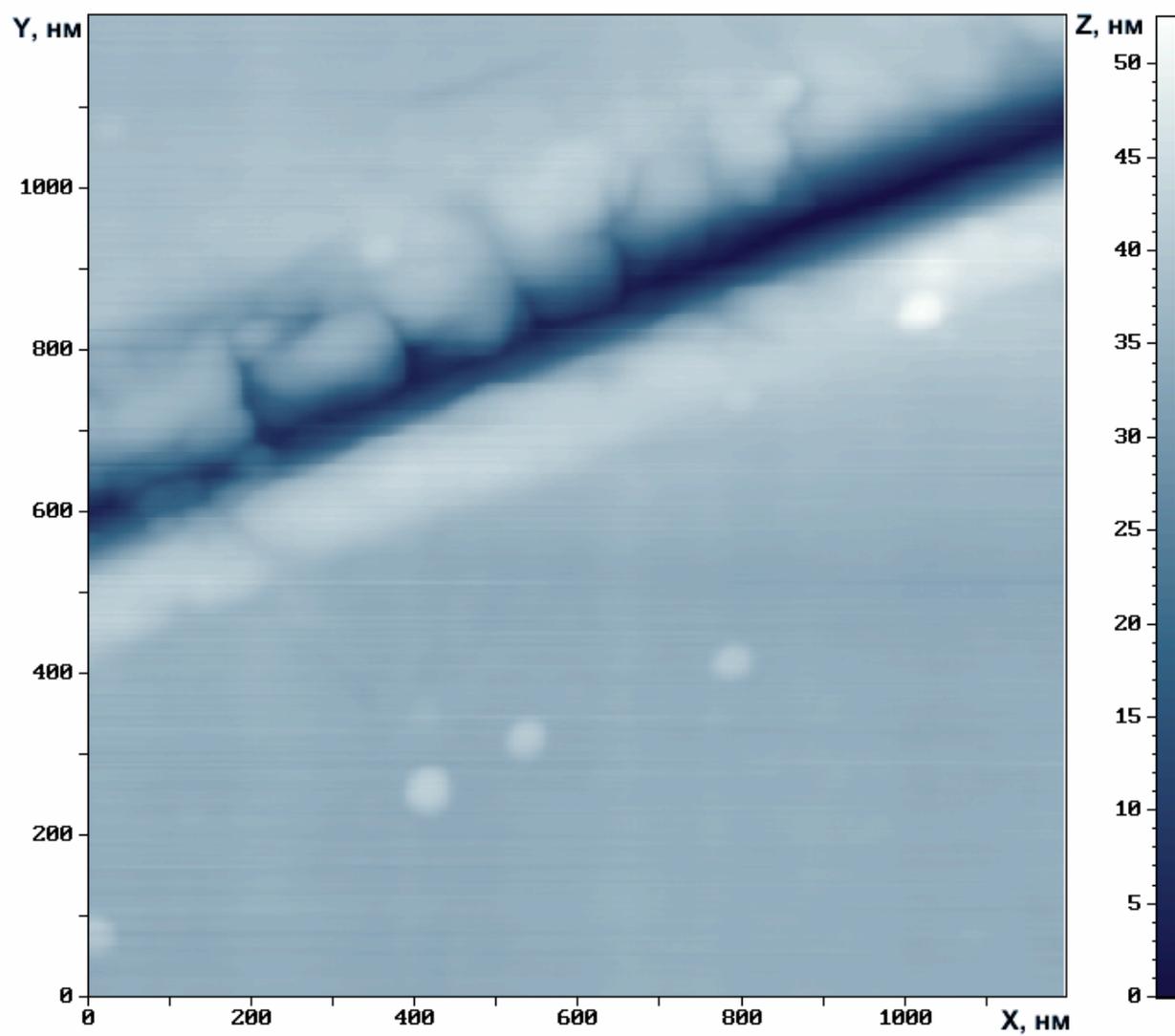


Рис. 1. АСМ-реконструкция трещины на поверхности исходного стекла.

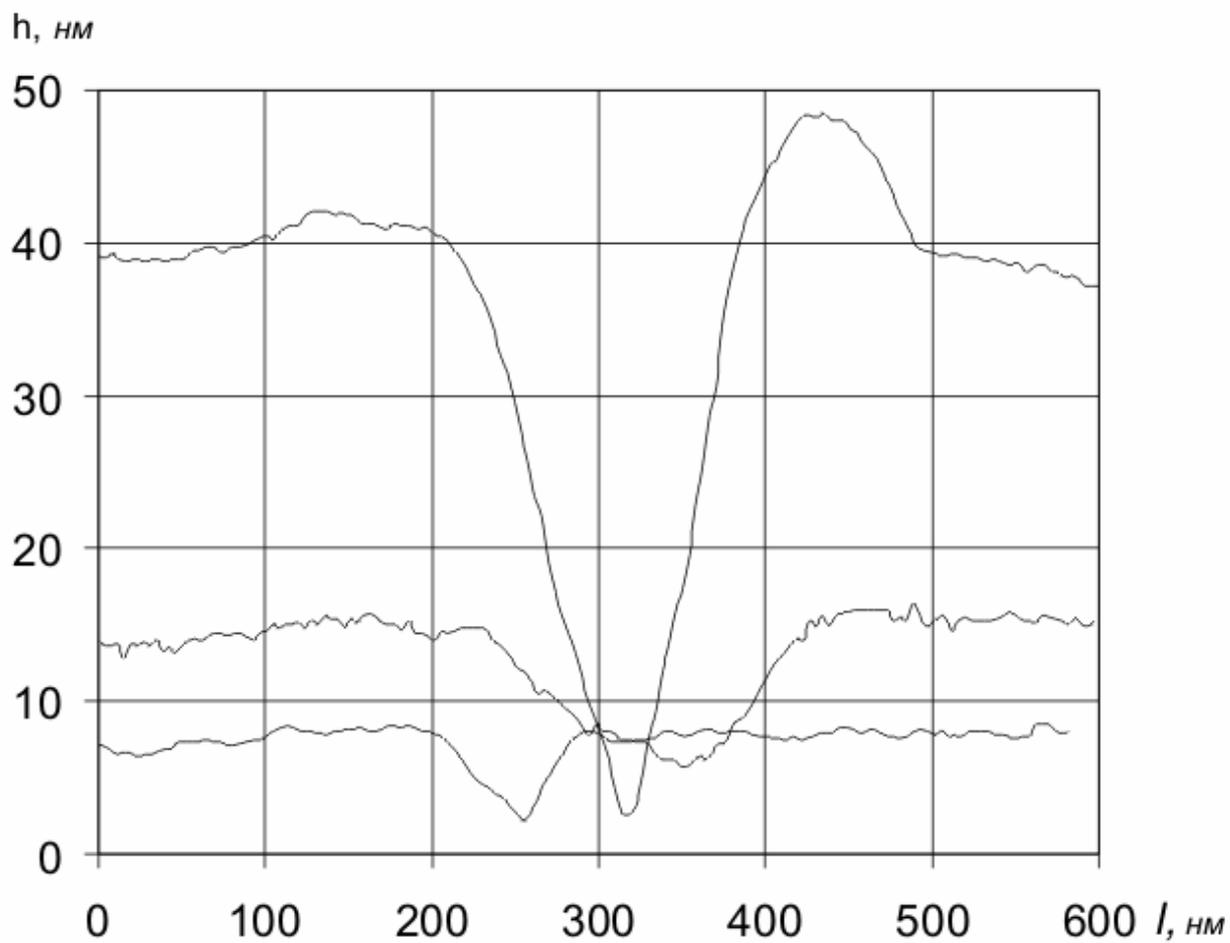


Рис. 2. Профиль трещин исходного стекла.

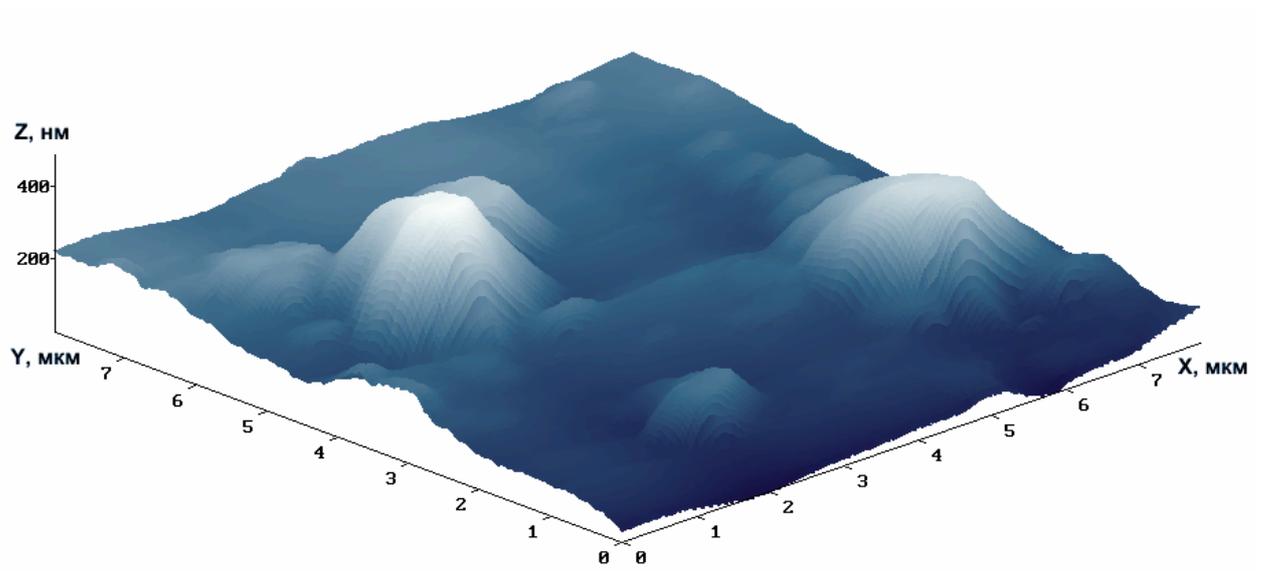


Рис. 3. АСМ-реконструкция поверхности исходного стекла.

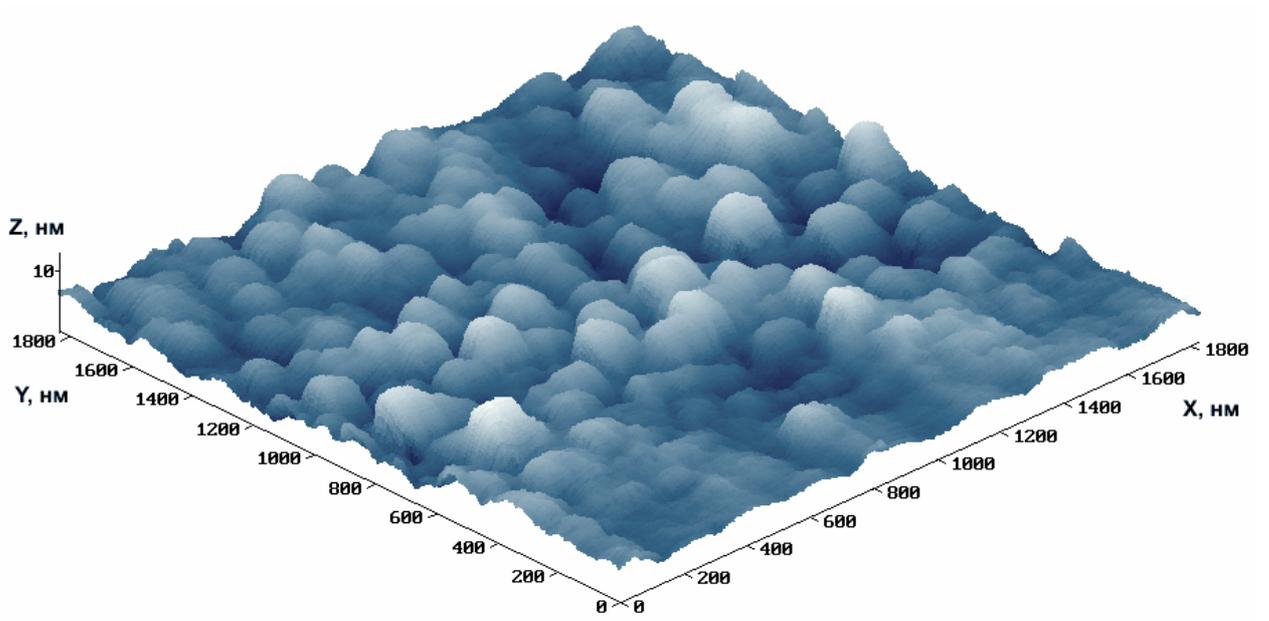


Рис. 4. АСМ-реконструкция поверхности стекла после 12 циклов МН.

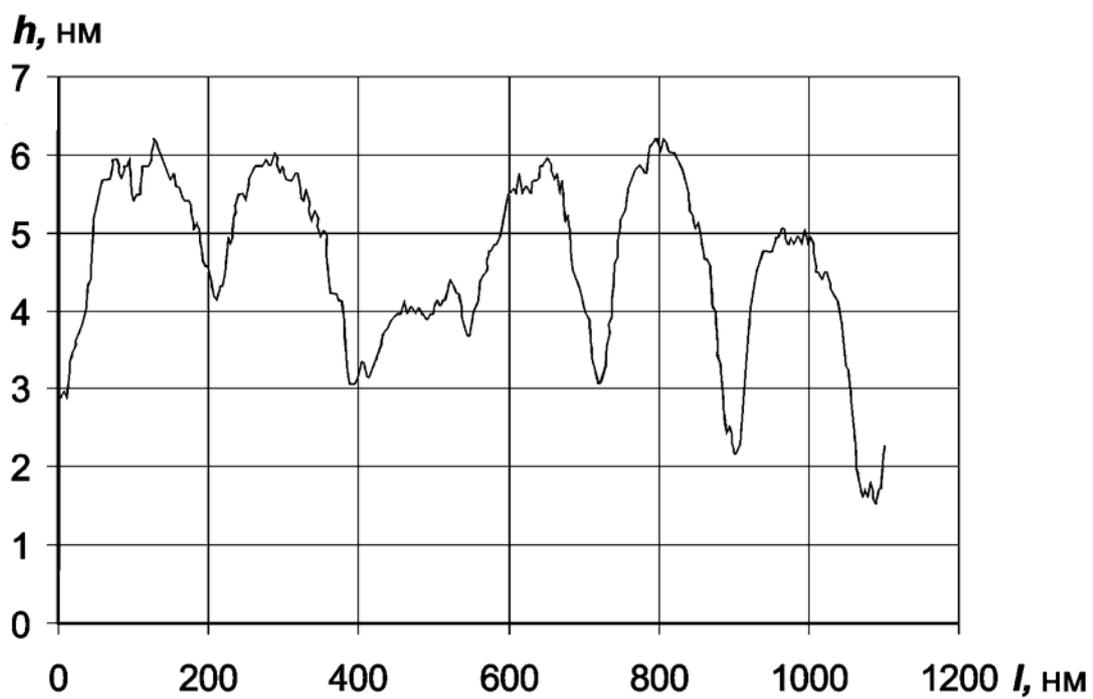


Рис. 5. Профиль титаноксидных наноструктур, сформированных на поверхности стекла после 12 циклов МН.