

PACS numbers: 61.43.Gt, 68.35.Ct, 68.37.Hk, 68.47.Gh, 68.55.J-, 81.05.Rm, 81.15.-z, 82.45.Yz

Дослідження чинників впливу на одержання розвинутої поверхні конденсату Al–O

С. Б. Сидоренко, О. М. Бевза, Я. С. Сидоренко

Національний технічний університет України
«Київський політехнічний інститут ім. Ігоря Сікорського»,
просп. Перемоги, 37
03056 Київ, Україна

При термойонному реакційному випаровуванні алюмінію в середовищі кисню за допомогою термокатодної електронної гармати були одержані структури з розгалуженою поверхнею. Товщина покриття Al–O складала 3–16 мкм. Одержані покриття досліджувалися методами растрової електронної мікроскопії, рентгенівського емісійного аналізу з електронним збудженням та шляхом вимірювання питомої ємності зразків в електроліті. Питома ємність поверхні в порівнянні з гладкою алюмінієвою фольгою зросла не менше ніж у 2–10 разів, а в окремих випадках — у 250 разів.

During thermionic reaction evaporation of aluminium in the oxygen environment by thermocathode electron gun, the spongy surface structures are prepared. The thickness of the Al–O coating is equal to 3–16 μm . The coatings are studied by means of scanning electron microscopy, X-ray emission analysis with electron excitation and by measuring the specific capacity of samples in the electrolyte. The specific capacity of a surface, compared to a smooth aluminium foil, is increased by at least 2–10 times, and in some cases by 250 times.

При термоионном реакционном испарении алюминия в среде кислорода с помощью термокатодной электронной пушки были получены структуры с развитой поверхностью. Толщина покрытия Al–O составляла 3–16 мкм. Полученные покрытия исследовались методами растровой электронной микроскопии, рентгеновского эмиссионного анализа с электронным возбуждением и путём измерения удельной ёмкости образцов в электролите. Удельная ёмкость поверхности по сравнению с гладкой алюминиевой фольгой возросла не менее чем в 2–10 раз, а в отдельных случаях — в 250.

Ключові слова: шерсткі та пористі покриття, осадження алюмінію в сере-

довищі кисню, термойонне осадження, питома ємність, конденсат Al–O.

Key words: rough and porous coatings, deposition of aluminium in oxygen environment, thermionic deposition, specific capacity, Al–O condensate.

Ключевые слова: шершавые и пористые покрытия, осаждение алюминия в среде кислорода, термоионное осаждение, удельная ёмкость, конденсат Al–O.

(Отримано 30 листопада 2016 р.)

1. ВСТУП

Область використання шерстких і пористих покриттів, що мають розгалужену поверхню — достатньо широка. Вони можуть використовуватись як конвертувальні, світло- та теплопоглинальні, сорбувальні, газоруйнівальні та декоративні покриття або покриття, які мають велику питому площу поверхні, що важливо при виробництві гетерів, каталізаторів та електродів електролітичних конденсаторів. Такі покриття можуть формуватись на основі оксидів алюмінію. Вважається, що оптимальним носієм, який забезпечує поєднання високої активності та селективності каталізаторів гідроочистки, є γ -оксид алюмінію, який одержують при термічному розкладанні гідрооксидів алюмінію [1, 2]. Цей спосіб широко використовується в промисловості.

Також існує ряд традиційних методів одержання поверхні з розвинутою конфігурацією, що застосовуються при виробництві електролітичних конденсаторів [3]. Їх можна розділити на механічні, хімічні та нанесення покриттів на поверхню, що вже має потрібну розвинуту структуру. При механічних методах (піскоструй, крацовка...) коефіцієнт збільшення поверхні — $n = 2-6$, при хімічному щавленні — $n = 2-10$. Електрохімічне щавлення забезпечує збільшення поверхні фольги на низькі робочі напруги в 15–20 разів і фольги на високі робочі напруги в 7–10 разів.

Покриття з розгалуженою поверхнею на основі сполук алюмінію та кисню можна одержати за допомогою йонно-плазмової технології [4]. Так у роботі розглядаються особливості структури і властивості конденсатів в системі Al–O, одержаних реакційним йонно-плазмовим осадженням, та досліджуються чинники, які впливають на морфологія покриття та зумовлюють зміну площі розгалуженої поверхні.

2. МЕТОДИКА ДОСЛІДЖЕНЬ

Напорошення тонкоплівкових покриттів конденсатів Al–O прово-

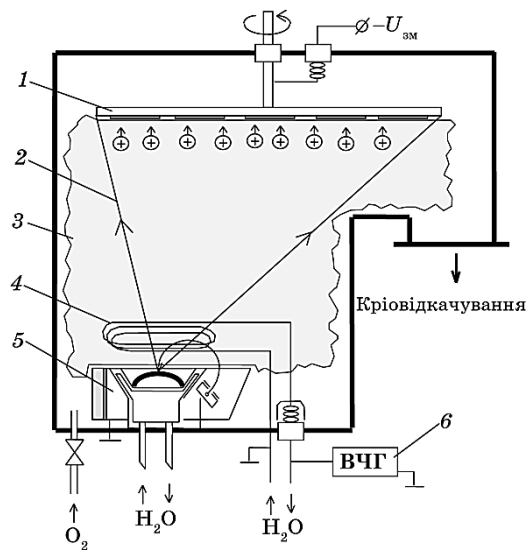


Рис. 1. Схема пристрою для реакційного йонного осадження алюмінію.¹

дилося у вакуумній установці термойонного осадження УВН ЭИ.П-17/4 з кріоконденсаційним насосом. Схема пристрою для реакційного йонного осадження показана на рис. 1.

Технологічну камеру відкачували до залишкового тиску не гірше $5 \cdot 10^{-4}$ Па. Для одержання парової фази алюмінію високої чистоти марки А-999-ОП випаровували з мідного водоохолоджувального тигля за допомогою термокатодної електронної гармати прямого розжарювання 5 потужністю 10 кВт. Такий випарник дозволяє одержувати велику щільність пари, але при цьому не досягається швидкості атомів пари та ступеню її йонізації, які притаманні катодному розпорощенню. У камеру через натікач подавався кисень, тиск якого в процесі осадження підтримувався постійним, а його величину вибирали в межах 10^{-1} – 10^{-3} Па. Перед підкладинкотримачем створювали плазму з шляхом часткової йонізації парів алюмінію і кисню у ВЧ розряді, створюваному за допомогою водоохолоджуваного індуктора 4, під'єданого до імпульсного ВЧ-генератора 6, що має протяжність імпульсів у 0,5 мкс при частоті слідування у 880 кГц. Потік пари алюмінію з киснем 2 потрапляв на підкладинкотримач 1 з підкладинками. На диск підложжятримача подавалася постійна негативна напруга у 500 В.

В якості підкладинок використовували поліровані пластини кремнію типу КДБ-10(100) і гладку алюмінієву конденсаторну фолію товщиною 50 мкм. Товщина покриття Al-O складала 3–16 мкм. Одержані покриття досліджувалися методами РЕМ, елект-

ронної дифракції, рентгеноструктурного аналізу, рентгенівського емісійного мікроаналізу з електронним збудженням і шляхом вимірювання питомої ємності зразків в електроліті.

3. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗА

Дослідження одержаних зразків методом РЕМ показали, що при зміні тиску кисню, що напускався к технологічну камеру, морфологія їх поверхні істотно змінюється: від огранованої із відносно великими кристалітами (рис. 2, а) до глобулярної з дрібними елементами мікроструктури (рис. 2, б).

Аналіз елементного складу покриття методом рентгенівського емісійного мікроаналізу показав, що при значеннях $P_{O_2}/V_k = (1,4-3,3) \cdot 10^{-2}$ Па·хв/мкм концентрація кисню в конденсатах знаходиться в межах 10,0–13,5 ат.%, а при $P_{O_2}/V_k = (1,0-4,5) \cdot 10^{-1}$ Па·хв/мкм — відповідно, 33,9–54,7 ат.%. Таким чином, для конденсатів з меншим вмістом кисню характерна огранована мікроструктура поверхні, а для конденсатів з великим вмістом кисню — глобулярна. Тут P_{O_2} — парціальний тиск кисню, V_k — швидкість конденсації (осадження покриття).

На рисунку 2 також видно, що зі збільшенням P_{O_2}/V_k і, відповідно, концентрації кисню в покриттях, розмір глобул практично не змінюється, а розмір окремих елементів мікроструктури, з яких вони складаються, зменшується.

Аналіз рисунку 2 показує, що великі глобули складаються з менших глобул, тобто мікроструктури глобулярних поверхонь,

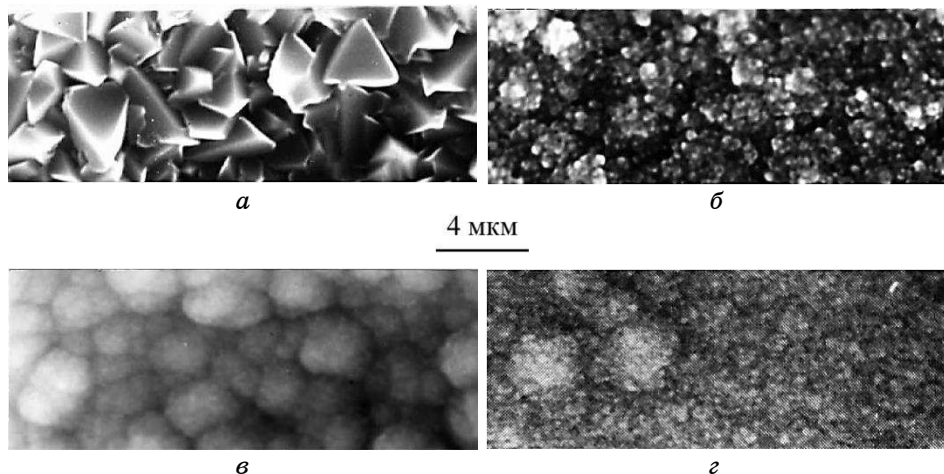


Рис. 2. Мікроструктури поверхонь конденсатів системи Al–O. P_{O_2}/V_k , Па·хв/мкм: а — $3,3 \cdot 10^{-2}$, б — $9,6 \cdot 10^{-2}$, в — $2,1 \cdot 10^{-1}$, г — $4,5 \cdot 10^{-1}$.²

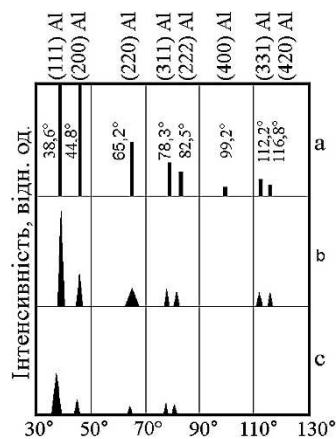


Рис. 3. Штрих-діаграми рентгенівських дифрактограм конденсатів системи Al–O (випромінення $\text{CuK}\alpha$). P_{O_2}/V_k , Па·хв/мкм: a — $3,3 \cdot 10^{-2}$, b — $9,6 \cdot 10^{-2}$, c — $4,5 \cdot 10^{-1}$.³

представляють собою фрактальні поверхні і для їх аналізу можна користуватися методами фрактальної геометрії.

На рисунку 3 показані характерні типи рентгенограм досліджених покриттів. Слід зазначити, що рентгенографічно реєструються тільки дифракційні лінії Al-фази. Разом з тим, як видно на рис. 3, зі збільшенням вмісту кисню в конденсатах інтенсивність рентгенівських ліній зменшується, і вони істотно розширюється. Цей результат добре узгоджується з даними досліджень мікроструктури плівок, засвідчуючи про зменшення розмірів областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінення (зерен і субзерен).

Зменшення ж інтегральної інтенсивності дифракційних ліній свідчить про те, що кількість Al-фази зменшується в конденсатах при збільшенні тиску кисню під час осадження. Дослідження деяких зразків покриттів методом ПЕМ та дифракції електронів також показали присутність в конденсатах тільки однієї кристалічної фази — алюмінію.

Наявність у деяких зразках великої кількості кисню, порівнянної з вмістом останнього в оксиді алюмінію, і відсутність дифракційних ліній оксидної фази свідчить про те, що кисень, мабуть, пов'язаний в деякій аморфній фазі. Аналогічні закономірності спостерігали автори роботи [5].

Якісні дослідження шерсткості поверхні покриттів проводилися в даній роботі методом вимірювання питомої ємності C_0 зразків під час розміщення в електроліті і при нульовій напрузі зміщення. На рисунку 4 показано характерну залежність C_0 від параметра P_{O_2}/V_k . Максимум на кривій відповідає мікроструктурі,

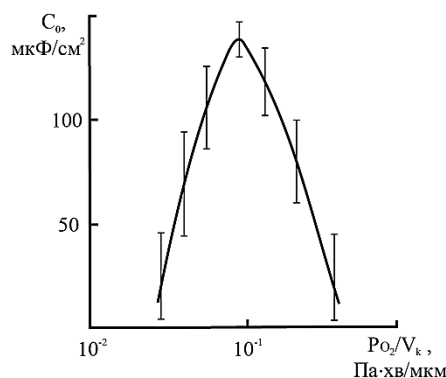


Рис. 4. Залежність питомої ємності зразків C_0 від параметра P_{O_2}/V_k .⁴

показаній на рис. 2, б. Слід відзначити особливо, що подібна мікроструктура покриттів формується незалежно від якості вихідної поверхні підкладинки та її шерсткості. Питома ємність C_0 зразків досягає значень близько 150 мкФ/см². Такі конденсати є пористими з дуже розвиненим мікрорельєфом поверхні. Для порівняння можна зазначити, що питома ємність гладкої алюмінієвої фолії, виміряна за аналогічною методикою, становила $C_0 = 0,6$ мкФ/см².

4. ВИСНОВКИ

Таким чином, на підставі одержаних результатів можна зробити висновок, що реакційне йонне осадження є ефективним методом одержання шерстких і пористих покриттів системи Al–O. Максимально розвинений рельєф поверхні таких конденсатів відповідає глобулярній мікроструктурі, а фазовий склад — суміші кристалічної фази алюмінію і аморфного оксиду алюмінію.

ЦИТОВАНА ЛІТЕРАТУРА

1. Г. Д. Чукин, *Строение оксида алюминия и катализаторов гидрообессеривания. Механизмы реакций* (Москва: 2010).
2. G. Paglia, *Determination of the Structure of γ -Alumina Using Empirical and First Principles Calculations Combined with Supporting Experiments* (2004).
3. В. Т. Ренне, *Электрические конденсаторы* (Ленинград: Энергия: 1969).
4. И. В. Гусев, А. И. Кузьмичев, С. Б. Сидоренко, *Матер. VI Междунар. симпоз. «Тонкие плёнки в электронике»* (Москва–Киев–Херсон: 1995), т. 1, с. 16.
5. Л. С. Палатник и др., *Физика металлов и металловедение*, 45, вып. 6: 1205 (1978).

REFERENCES

1. G. D. Chukin, *Stroenie Oksida Alyuminiya i Katalizatorov Hidroobesserivaniya. Mekhanizmy Reaktsiy* (Moscow: 2010).
2. G. Paglia, *Determination of the Structure of γ -Alumina Using Empirical and First Principles Calculations Combined with Supporting Experiments* (2004).
3. V. T. Renne, *Ehlektricheskie Kondensatory* (Leningrad: Ehnergiya: 1969).
4. I. V. Gusev, A. I. Kuz'michev, and S. B. Sidorenko, *Mater. VI Mezhdunar. Simpoz. 'Tonkie Plyonki v Ehlektronike'* (Moscow–Kiev–Kherson: 1995), vol. 1, p. 16.
5. L. S. Palatnik et al., *Fizika Metallov i Metallovedenie*, 45, No. 6: 1205 (1978).

National Technical University of Ukraine 'Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute',
37, Peremogy Ave.,
UA-03056 Kyiv, Ukraine

¹ Fig. 1. Scheme of device for aluminium reactive-ion deposition.

² Fig. 2. Surface microstructures of Al–O system condensates. P_{O_2}/V_k , Pa·min/ μm : a— $3.3 \cdot 10^{-2}$, b— $9.6 \cdot 10^{-2}$, c— $2.1 \cdot 10^{-1}$, d— $4.5 \cdot 10^{-1}$.

³ Fig. 3. The bar-diagram of XRD diffractograms (with $\text{CuK}\alpha$ radiation) for Al–O system condensates. P_{O_2}/V_k , Pa·min/ μm : a— $3.3 \cdot 10^{-2}$, b— $9.6 \cdot 10^{-2}$, c— $4.5 \cdot 10^{-1}$.

⁴ Fig. 4. Relation between the specific capacity (C_0) of samples and the P_{O_2}/V_k parameter.