

Вакуумна, плазмова та квантова електроніка

УДК 621.382, 621.793

DOI: [10.20535/2312-1807.2017.22.3.104582](https://doi.org/10.20535/2312-1807.2017.22.3.104582)

Отримання та дослідження конденсату Al-O з розвинутою поверхнею при реакційному іонному осадженні

Сидоренко С. Б., ORCID [0000-0002-3109-2011](https://orcid.org/0000-0002-3109-2011)e-mail serg@sydorenko.org.ua

Національний Технічний Університет України

«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» kpi.ua

Київ, Україна

Реферат—Конденсат сполуки алюмінію та кисню може утворювати структури з розгалуженою поверхнею, де відсутня кристалічна фаза Al_2O_3 , проте кількість кисню в таких конденсатах відповідає вмісту кисню в Al_2O_3 . Формування таких конденсатів здійснювалось в вакуумному середовищі, де алюміній випаровувався за допомогою термокатодної гармати при напусканні кисню в технологічну камеру. Товщина шару сягала 3 – 16 мкм. Покриття наносились на алюмінієву конденсаторну фольгу та пластини кремнію. Отримані зразки досліджувались за допомогою растрового електронного мікроскопу, проводився рентгенівський емісійний аналіз з електронним збудженням та вимірювалась питома ємність зразків алюмінієвої фольги, покритої конденсатом Al-O електролітичним методом. Концентрація кисню в технологічній камері впливала на тип мікроструктур, що утворюються на поверхні. При її збільшенні відбувався перехід від кристалітів до глобул. Питома ємність поверхні залежить від її мікроструктури, в деяких зразках вона збільшилась в 2 – 10 разів, а в окремих випадках до 250 разів.

Бібл. 7, рис. 5.

Ключові слова — конденсат Al – O; осадження алюмінію в середовищі кисню; шорсткі і пористі покриття; питома ємність; термоіонне осадження.

I. ВСТУП

Властивості поверхні визначає її морфологія. Існують різні методи отримання морфологічних структур на поверхні. Ці методи можуть робити поверхню більш міцною, гладкою, шорсткою, ковзкою... Отримання таких покриттів повинно бути технологічним та повторюваним. Особливої уваги заслуговують методи нанесення покриттів у вакуумному середовищі. Вони забезпечують на поверхні утворення плівкових покриттів зі сталими елементним складом, морфологічною структурою та властивостями.

В роботі представлено утворення покриттів з розгалуженою поверхнею, які можуть використовуватись в різноманітних галузях: тепловакуумній, геліотехніці, руйнівниках газів, в оптичних покриттях, в електролітичних конденсаторах...

При виробництві конденсаторів важливу роль грає такий параметр, як питома ємність поверхні, що напряму пов'язаний зі зменшенням габаритних розмірів самого конденсатора. Робота присвячена створенню розвинутої поверхні на алюмінієвій конденса-

торній фользі, що сприятиме збільшенню питомої ємності.

II. АНАЛІЗ ЛІТЕРАТУРНИХ ДАНИХ І ПОСТАНОВКА ПРОБЛЕМИ

Існують різні способи для збільшення питомої ємності анодної конденсаторної фольги. Вони розділяються на механічні, хімічні та способи модифікації поверхні з нанесенням плівкових структур. Механічні способи забезпечують незначне підвищення коефіцієнту збільшення поверхні (відношення площ гладкої поверхні до шорсткої, розвинутої) в межах $n = 2 - 6$, хімічне травлення дає $n = 2 - 10$, при електрохімічному травлення n знаходиться в межах 15 – 20 [1].

Отримання оксиду алюмінію також можливе за допомогою методів осадження атомарних шарів. В цьому випадку на поверхні металу створюють розвинуту поверхню, на яку в процесі декількох розділених в часі реакцій осаджують Al_2O_3 [2]. Такі процеси достатньо складні в промисловому використанні, хоча заслуговують на увагу.



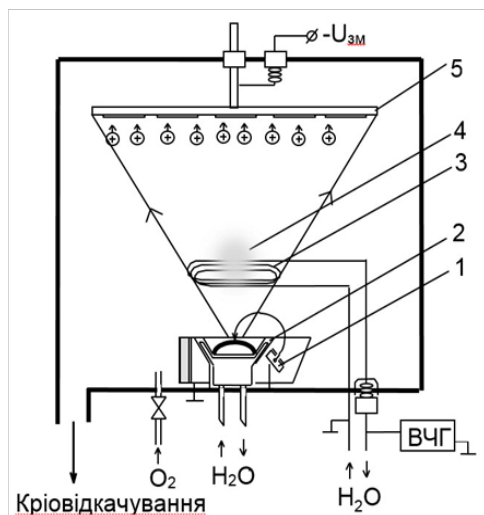


Рис. 1 Схема пристрою для реакційного іонного осадження алюмінію. 1 – електронно-променева гармата; 2 – водоохолоджуваний тигель; 3 – водоохолоджуваний індуктор; 4 – плазма пару Al та O₂; 5 – підкладкотримач.

Структури на базі окислів алюмінію застосовуються при створенні каталізаторів. Вважається, що оптимальним носієм, який забезпечує поєднання високої активності та селективності каталізаторів гідрочистки, є γ -оксид алюмінію, який отримують при термічному розкладанні гідроокислів алюмінію [3].

На даний час відкрито декілька видів структур Al₂O₃ (α , γ , η , δ , θ - Al₂O₃), які в основному утворювались при термічній обробці глинозему, струменевому плазмовому напиленні при атмосферному тиску[4].

Розвинуту поверхню також можна отримати при нанесенні на гладку поверхню шорсткої, пористої плівки за допомогою іонно-плазмової технології в вакуумному середовищі [5]. У даному випадку на алюмінієву конденсаторну фольгу в вакуумі осаджувався алюміній у реактивному середовищі кисню. В результаті на поверхні утворювались структури з різною морфологією, що залежала від концентрації кисню в вакуумній камері.

Робота розглядає отримання та дослідження структур конденсатів Al-O, утворених при осадженні Al в середовищі кисню у вакуумі, а також визначення факторів, які впливали на морфологію покриттів.

III. ПОСТАНОВКА ЕКСПЕРИМЕНТУ

Для отримання конденсату Al-O використовувалась установка термоіонного осадження УВН ЭИ.П - 17/4, оснащена форвакуумним та криоконденсатійним насосами. Схема експериментальної установки зображена на рис. 1.

В експерименті використовувався алюміній високої чистоти марки А-999-ОП. Його випаровування відбувалось з мідного водоохолоджуваного тигля 2 за допомогою термокатодної електронної гармати 1 потужністю 10 кВт з катодом прямого розжарення. Такий тип гармати дозволяє випаровувати метал з вели-

кою щільністю пару 4, але при цьому швидкість атомів та їх іонізація значно менші, ніж при магнетронному розпиленні.

Технологічну камеру установки відкачували до тиску не вище $5 \cdot 10^{-4}$ Па. В процесі експерименту тиск кисню в камері підтримувався постійним в межах $10^{-1} - 10^{-3}$ Па.

Для створення плазми парів алюмінію та кисню над тиглем розміщувався водоохолоджуваний височастотний (ВЧ) індуктор 3, який живився імпульсами протяжністю 0,5 мкс при частоті слідування 880 кГц від ВЧ-генератору. Для здійснення термоіонного осадження на підкладкотримач 5 подавалась негативна напруга зміщення 500 В.

Покриття наносились на гладку алюмінієву конденсаторну фольгу товщиною 50 мкм та пластини кремнію КДБ-10(100) в одному технологічному циклі.

В процесі експерименту були отримані покриття з товщиною 3 – 16 мкм. Вони досліджувались методами електронної дифракції, рентгеноструктурного аналізу, растрового електронного мікроскопу (РЕМ), рентгенівського емісійного мікроскопу з електронним збудженням. Окрім того, вимірювалась питома сміність покриттів в електроніті.

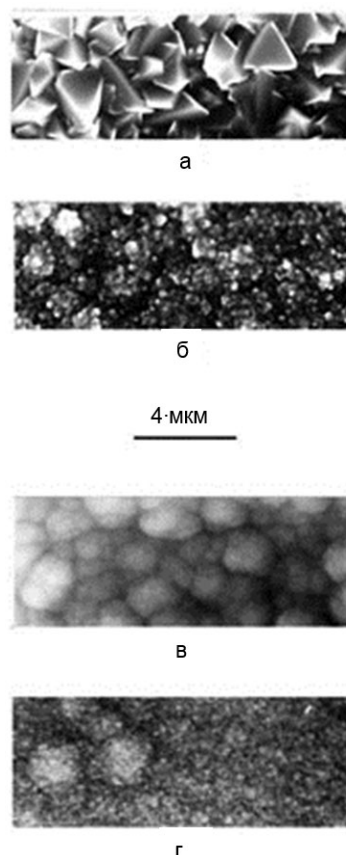


Рис. 2 Мікроструктури поверхонь конденсатів системи Al-O. P_{O_2}/V_k , Па·хв/мкм: а - $3,3 \cdot 10^{-2}$, б - $9,6 \cdot 10^{-2}$, в - $2,1 \cdot 10^{-1}$, г - $4,5 \cdot 10^{-1}$.

IV. РЕЗУЛЬТАТИ ТА ЇХ АНАЛІЗ

Мікроструктури поверхонь, отриманих за допомогою РЕМ, показали залежність морфології поверхні від вмісту кисню в технологічній камері (рис. 2).

Оскільки в умовах досить низького тиску молекули та іони в об'ємі технологічної камери практично не зіштовхуються, їх взаємодія відбувається на поверхні конденсації. Структури, що на ній утворюються, залежать від концентрації елементів та швидкості їх осадження. Тому був введений параметр PO_2/V_k , де PO_2 – парціальний тиск кисню, V_k – швидкість конденсації на поверхню. Зі збільшенням цього параметру структура конденсату змінювалась від великих огранованих кристалітів до глобул, які також складались з глобул.

За даними елементного складу покриття методом рентгенівського емісійного мікроаналізу параметру $PO_2/V_k = (1,4 - 3,3) \cdot 10^{-2}$ Па·хв/мкм відповідає концентрація кисню 10,0 - 13,5 ат.%, а при $PO_2/V_k = (1,0 - 4,5) \cdot 10^{-1}$ Па·хв/мкм – 33,9 - 54,7 ат.%. Тобто збільшення вмісту кисню в покритті відповідає переходу від огранованої мікроструктури поверхні до глобулярної.

Також з рис. 2 видно, що відбувається зміна самих глобулярних структур. Спочатку глобули схожі на мікрочастинки, потім вони організуються в більші глобули, що складаються з менших глобулярних об'єктів. При подальшому збільшенні концентрації кисню практично зникають більші глобули і залишаються дрібні глобулярні об'єкти.

З фотографій мікроструктур поверхонь видно, що глобули складаються з менших глобул, тобто ми маємо справу з фрактальними об'єктами і площу поверхні доцільно розраховувати через апарат фрактальної математики.

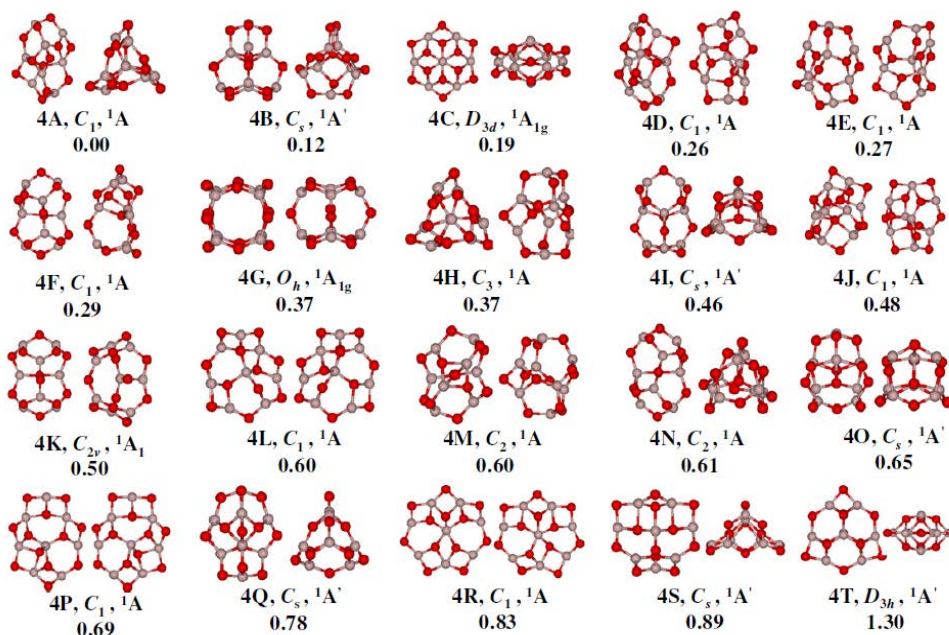


Рис. 4 Моделі кластерів $(Al_2O_3)_4$ [6]

З рис. 3 видно, що на характерних типах рентгенограм плівок конденсату реєструються тільки дифракційні лінії фази алюмінію. Окрім того, спостерігається зменшення інтенсивності рентгенівських ліній та їх істотне розширення при збільшенні вмісту кисню в конденсаті. При співставленні фотографій мікроструктур конденсату та рентгенівських дифрактограм видно, що це є результатом зменшення розмірів областей когерентного розсіювання рентгенівського випромінювання (зерен і субзерен).

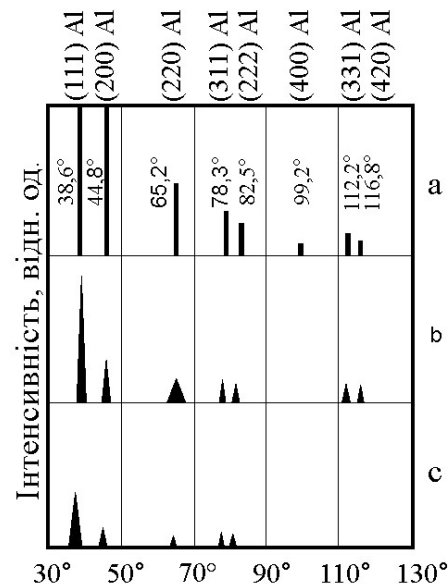


Рис. 3 Штрихдіаграми рентгенівських дифрактограм конденсатів системи Al-O (випромінювання Cu-K α). PO_2/V_k , Па·хв/мкм: a - $3,3 \cdot 10^{-2}$, b - $9,610^{-2}$, c - $4,5 \cdot 10^{-1}$.

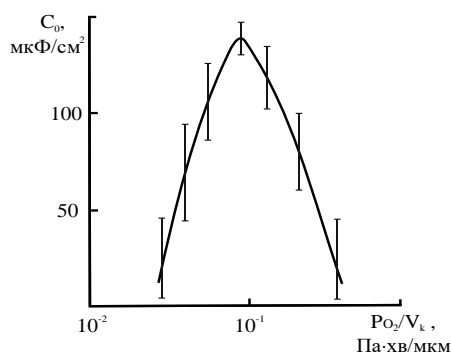


Рис. 5 Залежність питомої ємності зразків C_0 від параметра PO_2/V_k .

Зменшення кількості Al-фази в конденсаті при збільшенні тиску O_2 під час нанесення покриття призводить до зменшення інтегральної інтенсивності. Присутність в конденсатах тільки однієї кристалічної фази – Al – також підтверджується дослідженнями деяких зразків покриттів методом ПЕМ.

ВИСНОВКИ

Таким чином в роботі були отримані покриття конденсату Al-O. На формування його структур значною мірою впливає концентрація кисню в технологічній камері під час конденсації.

Структури конденсату змінювались від гранених кристалічних до крупно- та дрібноглобулярних при підвищенні тиску кисню.

Тиск кисню є основним параметром керування при утворенні мікроструктур конденсату Al-O.

Конденсат Al-O є складною сумішшю кристалічної фази алюмінію та аморфної Al-O, в якій на дифрактограмах не спостерігаються лінії оксидної фази, притаманної Al_2O_3 .

Ймовірно, алюміній та кисень утворюють на поверхні конденсації складні кластерні утворення.

Надійшла до редакції 19 червня 2017 р.

УДК 621.382, 621.793

Получение и исследование конденсата Al-O с развитой поверхностью при реакционном ионном осаждении

Сидоренко С. Б., ORCID [0000-0002-3109-2011](https://orcid.org/0000-0002-3109-2011)

e-mail serg@sydorenko.org.ua

Национальный Технический Университет Украины

«Киевский политехнический институт имени Игоря Сикорского» kpi.ua

Питома ємність зразків C_0 має максимум при параметрах $PO_2/V_k = 2,1 \cdot 10^{-1}$ Па·хв/мкм, це пов'язано зі збільшенням кількості центрів хімічної активності, що можуть взаємодіяти з електролітом.

При товщинах покриття 3 – 16 мкм питома ємність поверхні зростає в 2 – 10 разів, а в окремих випадках в 250 в порівнянні з гладкою поверхнею алюмінієвої конденсаторної фольги.

ЛІТЕРАТУРА

- [1] V. Renne, *Elektricheskie kondensatory* [Electric Capacitors], Leningrad: Energiya, 1969.
- [2] S. D. Elliott; G. Scarel; C. Wiemer; M. Fanciulli; G. Pavia, "Ozone-Based Atomic Layer Deposition of Alumina from TMA: Growth, Morphology, and Reaction Mechanism," *Chemistry of Materials*, no. 18 (16), p. 3764–3773, 13 July 2006. DOI: [10.1021/cm0608903](https://doi.org/10.1021/cm0608903)
- [3] G. Chukin, *Stroenie oksida alyuminiya i katalizatorov gidroobesserivaniya. Mehanizmi reakcii* [The structure of aluminum oxide and hydrodesulfurization catalysts. Mechanisms of reactions], Moscow, 2010. ISBN 5-9221-0312-1
- [4] Igor Levin; David Brandon, "Metastable Alumina Polymorphs: Crystal Structures and Transition Sequences," *Journal of the American Ceramic Society*, vol. 81, no. 8, p. 1995–2012, August 1998. DOI: [10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x](https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1998.tb02581.x)
- [5] I. V. Gusev; A. I. Kuzmichev; S. B. Sidorenko, «Характеристики покриттів із оксидованого алюмінію, полученні реакційним іонним осадженням [Characteristics of coatings made of oxidized aluminum obtained by reactive ion deposition],» in *VI Intern. Simpos. "Thin films in electronics"*, Moscow-Kiev-Kherson, 1995.
- [6] Rong Li; Longjiu Cheng, "Structural determination of $(Al_2O_3)_n$ ($n = 1-7$) clusters based on density functional calculation," *Computational and Theoretical Chemistry*, vol. 996, pp. 125-131, 15 September 2012. DOI: [10.1016/j.comptc.2012.07.027](https://doi.org/10.1016/j.comptc.2012.07.027)
- [7] L.S. Palatnik et al., «Структурні особливості та пористість полікристалічних вакуумних конденсатів алюмінію [Structural features and porosity of polycrystalline vacuum condensates of aluminum],» *Physics of metals and metallography*, vol. 45, no. 6, pp. 1205-1212, 1978.



Київ, Україна

Реферат—Конденсат соединения алюминия и кислорода может создавать структуры с развитой поверхностью, где отсутствует кристаллическая фаза Al_2O_3 , однако количество кислорода в таких конденсатах соответствует содержанию кислорода в Al_2O_3 . Формирование таких конденсатов происходило в вакуумной среде, где алюминий испарялся с помощью термокатодной пушки при напуске кислорода в технологическую камеру. Толщина слоя находилась в пределах 3 – 16 мкм. Покрытия наносились на алюминиевую конденсаторную фольгу и пластины кремния. Полученные образцы исследовались с помощью растрового электронного микроскопа, проводился рентгеновский эмиссионный анализ с электронным возбуждением и измерялась удельная емкость образцов алюминиевой фольги, покрытой конденсатом Al-O электролитическим способом. Концентрация кислорода в технологической камере влияла на тип микроструктур, которые создавались на поверхности. При ее увеличении происходил переход от кристаллитов к глобулам. Удельная емкость поверхности зависит от ее микроструктуры, так, в некоторых образцах она увеличилась в 2 – 10 раза, в отдельных случаях до 250 раз.

Библ. 7, рис. 5.

Ключевые слова — конденсат Al-O; осаждение алюминия в среде кислорода; шершавые и пористые покрытия; удельная емкость; термоионное осаждение.

UDC 621.382, 621.793

Obtain and study of the Al-O condensate with the rough surface during reactive ion deposition

S. B. Sydorenko, ORCID [0000-0002-3109-2011](https://orcid.org/0000-0002-3109-2011)

e-mail serg@sydorenko.org.ua

National Technical University of Ukraine “Igor Sikorsky Kyiv Polytechnic Institute” kpi.ua
Kyiv, Ukraine

Abstract—Properties of the surface determine its morphology. There are various methods for obtaining morphological structures on the surface. These methods can make the surface more hard, smooth, rough, slippery. Particular attention deserves the methods of coating in a vacuum environment. They provide the formation of film coatings of with a constant elemental composition, morphological structure and properties on the surface.

The paper presents the formation of coatings with rough surface, which can be used in various fields: thermal vacuum, solar energy, gas destroyers, optical coatings, electrolytic capacitors... These coatings were created by depositing aluminum on an aluminum capacitor foil in oxygen environment.

The condensate of the aluminum and oxygen compounds can form rough (porous, spongy) structures where there is no crystalline phase of Al_2O_3 , but the amount of oxygen in such condensates corresponds to the oxygen content in Al_2O_3 . The formation of such condensates occurred in a vacuum by means of the thermionic deposition set-up equipped with pre-vacuum and cryo-condensation pumps. The technological chamber of the set-up was pumped out to the pressure of the residual gases of $5 \cdot 10^{-4}$ Pa. In the process of experiment oxygen was injected into the chamber. The oxygen pressure was supported constant within 10^{-1} - 10^{-3} Pa. Evaporation of aluminum was carried out from a copper water-cooled crucible using a 10 kW thermocathode electronic gun with a direct incandescent cathode. The water-cooled high-frequency inductor was placed above the crucible to create plasma of vapor of aluminum and oxygen. It was supplied by a high-frequency generator with a pulse duration of 0.5 μ s and a repetition rate of 880 kHz. To carry out thermionic deposition, a negative bias voltage of 500 V was applied to the substrate holder. The coatings were deposited on a smooth aluminum capacitor foil with a thickness of 50 μ m and a silicon substrate КДБ -10 (100) in same technological cycle. Coatings with a thickness of 3 - 16 microns were obtained in the experiment.

The resulting samples were studied using scanning electron microscope, X-ray emission analysis with electronic excitation was carried out and the specific capacity of samples of aluminum foil coated with Al-O condensate was measured by an electrolytic method.

So, coatings of Al-O condensate were obtained in the work, whose structures were formed to a large extent under the influence of oxygen and depended on its concentration in the process chamber during condensation.

The condensate structures varied from the crystalline to large and small-globular with increasing oxygen pressure. The oxygen pressure is the main control parameter in the formation of Al-O condensate microstructures. Only the diffraction lines of the aluminum phase are recorded on the X-ray diffraction patterns of the condensate films. A decrease in the intensity of the X-ray lines and their significant expansion are observed with increasing oxygen content in the condensate. The Al-O condensate is a complex mix of the crystalline phase of aluminum and amorphous Al-O, in which the diffractograms



do not observe the oxide-phase lines of Al_2O_3 . Probably, aluminum and oxygen form complex cluster formations on the condensation surface. The specific capacity of samples C_0 measured in an electrolyte at a bias voltage equal to zero according to the standard method had a maximum of the parameter $PO_2/V_k = 2,1 \cdot 10^{-1} \text{ Pa} \cdot \text{min.}/\mu\text{m}$, related to the increase in the number of centers of chemical activity that can interact with the electrolyte. At thicknesses of a coating of 3 - 16 microns the specific capacity of a surface has increased in 2 - 10 times, and in some cases in 250, in comparison with a smooth surface of an aluminum capacitor foil.

Ref. 7, fig. 5.

Keywords — Al - O condensate; the deposition of aluminum in oxygen environment; rough, spongy and porous coating; specific capacity; thermoionic deposition.