



ФОРМИРОВАНИЕ СТРУКТУРЫ Al_2O_3 С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ УДАЛЯЕМЫХ В ПРОЦЕССЕ КОНДЕНСАЦИИ ДОБАВОК In и NaCl

Я.А. Стельмах, Л.А. Крушинская

Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины.
03680, Киев-150, ул. Боженко, 11. E-mail: office@paton.kiev.ua

Исследованы возможности модификации толстых конденсатов оксида алюминия, полученных электронно-лучевым осаждением в вакууме. Рассмотрен технологический прием формирования оксида алюминия в парах удаляемых с поверхности конденсации добавок. Показано, что температура подложки и тип неорганических добавок, вводимых в паровой поток оксида алюминия в процессе осаждения, оказывают активное влияние на структуру межфазной поверхности, форму и размеры структурных элементов, формирование макро- и микропористой структуры конденсатов. Представлены характерные микроструктуры. Установлены наиболее эффективные добавки, позволяющие варьировать размер, форму и ориентацию микро- и наноразмерных структурных составляющих конденсатов оксида алюминия. Библиогр. 6, ил. 3.

Ключевые слова: электронно-лучевое осаждение; оксид алюминия; микроструктура; пористость; конденсация; реиспаряемые добавки

Перспективным направлением современного материаловедения является создание новых микропористых материалов и покрытий, необходимых для дальнейшего прогресса в производстве мембран, фильтров, катализаторов, биоимплантов, теплозащитных покрытий, сенсоров и электрохимических устройств. Сочетание высокой активности по отношению к загрязняющим веществам, простоты применения и низкой стоимости исходного компонента определяют актуальность исследований наноматериалов на основе оксидных керамик. Такие наноматериалы представляют спектр возможностей, как для осуществления экологического контроля, так и для обработки (очистка, дезинфекция, восстановление) воды, загрязненной токсичными ионами металлов, органическими и неорганическими веществами и микроорганизмами.

Метод электронно-лучевого осаждения (ЭЛО) в вакууме представляет широкие возможности для получения микропористых керамических и керамико-металлических материалов (толстых вакуумных конденсатов), способных выполнять функции сорбентов и фильтров [1]. Варьируя добавки и способы их внедрения возможно придавать пористым материалам дополнительные качества: бактерицидные (Ag) [2], каталитические (Pt) [3], магнитные (Co) [4]. Возможность формирования таких материалов при низкой температуре и на подложках произвольной формы позволяют за один технологический этап получать готовые функциональные элементы.

Эффективность применения пористого оксида алюминия, полученного электронно-лучевым испарением (ЭЛИ), в качестве сорбента для ионов металлов и неметаллов подтверждается исследованиями. При этом сорбционные свойства материала существенно зависят от его структуры [5].

Положительное влияние оказывают добавки различных веществ, вводимые в паровую фазу основного компонента путем совместного испарения из общего источника или одновременного испарения из расположенного рядом второго источника. Таким способом возможно формирование композитов с микропористой структурой как в интервале малых, так и особо высоких концентраций добавок, например при 90 % Co [4]. Проведенные исследования свидетельствуют о значительном влиянии добавок на структуру конденсатов оксида алюминия. Вместе с тем, применение добавок существенно изменяет элементный состав и свойства конечного материала, поэтому одной из задач данной работы является исследование принципиальных возможностей вариации структуры оксида алюминия с сохранением его химической чистоты. Этого можно добиться применяя удаляемые (реиспаряющиеся) с подложки в процессе формирования конденсата добавки.

Цель данной работы — определение наиболее эффективных удаляемых добавок, а также оценка характера их вклада в структурообразование толстых конденсатов оксида алюминия.

Методика проведения эксперимента. Пористые конденсаты Al_2O_3 для исследований получали по

двухтигельной схеме ЭЛИ в вакууме. При этом одним электронным пучком испаряли штапик Al_2O_3 , полученный холодным прессованием из порошка оксида алюминия чистотой 99,6 %, другим — материалы добавок. Технологическая схема процесса представлена на рис. 1.

В данной работе в качестве объектов исследования были выбраны две группы реиспаряемых добавок: хлориды щелочных металлов — KCl, NaCl, $CaCl_2$; металлы — Sn, In, Bi.

Обе группы добавок объединяет то, что температура их плавления существенно ниже температуры плавления оксида алюминия.

Хлориды щелочных металлов рассматривали как перспективные добавки, способные оказать влияние на формирование микропористой структуры в процессе конденсации. Высокие величины давления насыщенных паров солей позволяют проводить совместное осаждение с тугоплавкими материалами в широком интервале температур конденсации от 400...500 до более 1000 °С. Такие температурные режимы способствуют удалению (реиспарению) добавок с поверхности конденсации (рис. 1) и, как следствие, к заметному изменению морфологии микроструктуры формирующихся конденсатов.

Однако при ЭЛИ солей имеют место некоторые характерные особенности. Хлориды испаряются по сублимационному механизму при особо малых токах электронных пучков $I = 0,02...0,03$ А. В данных исследованиях применили специальный графитовый реактор, через который осуществлялось испарение солей.

Реактор представляет собой графитовую шайбу плотно подогнанную и закрепленную на верхней поверхности тигля. Система отверстий в реакторе не допускает попадания пучка электронов на поверхность испаряемого материала, обеспечивая выход парового потока к подложке. При этом направленность отверстий, а не геометрия жидкой ванны, определяет направление и угол раскрытия парового потока. Температуру реактора измеряли W-Re термопарой, что позволило подобрать необходимую мощность электронного пучка $P = 4,2...4,6$ кВт для прогрева реактора до рабочей температуры 1200 °С. Постоянная скорость подачи расходуемого материала (хлорида) обеспечивает его равномерное испарение в условиях постоянной рабочей температуры реактора. Температурная инерционность позволяет поддерживать режим испарения через реактор постоянным, в том числе при колебаниях тока электронного луча вызываемых скачками напряжения электросети. Задавая скорость подачи штапика соли, можно

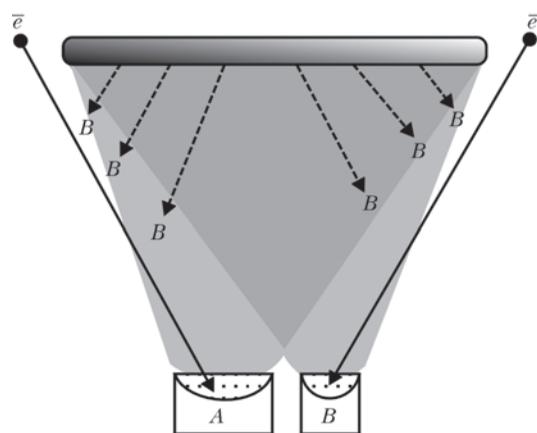


Рис. 1. Технологическая схема ЭЛИ и конденсации с введением в паровой поток основного компонента *A* и удаляемой добавки *B*

прецизионно и в широком интервале регулировать скорость испарения с последующей конденсацией пара испаряемой соли.

Широкие возможности по регулированию структуры конденсатов представляют технологические варианты осаждения паровой фазы оксида алюминия с добавками легкоплавких металлов. В таких случаях обеспечиваются условия для образования на поверхности конденсации вещества добавки в жидкофазном состоянии. Процессы взаимодействия жидкой добавки с поверхностью конденсации, в том числе смачивание, растекание и растворение, активно влияют на параметры структуры конденсатов, которые образуются. По мере дальнейшего повышения температуры поверхности конденсации начинается процесс реиспарения. Таким образом можно обеспечить условия, при которых формирование осаждаемого материала происходит в парах удаляемой добавки (рис. 1). Такой технологический прием позволяет регулировать размерность структурных элементов и пористость формирующихся конденсатов.

Скорость конденсации в экспериментах составила в среднем 1...3 мкм/мин, давление остаточных газов в рабочей камере во время процесса испарения — $(1...2) \cdot 10^{-2}$ Па, толщина полученных конденсатов — 20...60 мкм.

Электронно-микроскопические исследования морфологии поверхности конденсатов производили на растровом сканирующем электронном микроскопе (СЭМ) Camscan 4D в режиме вторичных электронов.

Элементный состав конденсатов контролировали в зависимости от задач исследования: рентгеновским флуоресцентным анализом (Philips X'unique II), а также энергодисперсионной системой рентгеноспектрального микроанализа — приставкой EDX, подключенной к растровому элек-

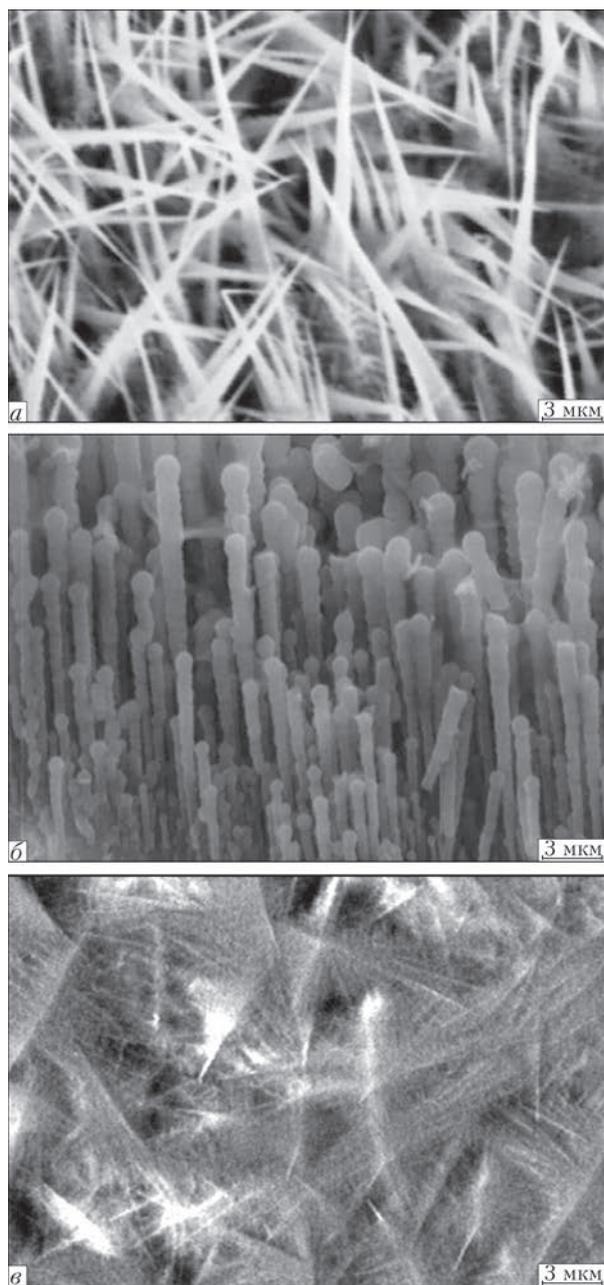


Рис. 2. Микроструктура поверхности конденсатов Al_2O_3 : исходного (а); сформированного в парах NaCl (б); сформированного в парах In (в); $T_k = 900\text{ }^\circ C$ тронному микроскопу CamScan 4D. Полученные

результаты обрабатывали программой Inca-2000, погрешность измерения составила 0,3 %.

Исследования тонкой структуры конденсатов оксида алюминия осуществляли методом просвечивающей электронной микроскопии (ПЭМ) на приборе H-800 (Hitachi) при энергиях ускоренных электронов 150...200 кэВ. Для исследований использовали тонкие участки, полученные отслоением от массивного конденсата.

Результаты и их обсуждение. Неравновесные процессы конденсации паровой фазы на подложке создают условия для развития различных форм физической неоднородности и, в частности, микропористости. Количество, размеры, форма и пространственное распределение пор зависят от химического состава парового потока и условий конденсации. Рельеф поверхности конденсации и, как следствие, микропористость конденсатов можно изменять в определенных пределах технологическими параметрами осаждения: температурой подложки, скоростью осаждения и глубиной вакуума в рабочей камере.

Один из основных механизмов формирования микропористости способом ЭЛО базируется на эффекте «затенения». В процессе образования и последующего роста зародышей кристаллографических граней на поверхности конденсации формируется определенный микрорельеф. Грани и микровыступы, растущие с максимальной скоростью, экранируют соседние участки поверхности от парового потока, в результате образуются внутренние микропустоты. Эффект «затенения» усиливается, если угол встречи парового потока с поверхностью конденсации меньше 90° [6].

Выполненные с помощью СЭМ исследования структуры поверхности и сечения конденсатов оксида алюминия, полученных с применением указанных ранее удаляемых добавок, позволили определить наиболее эффективные из них — это NaCl ($T_{пл} = 801\text{ }^\circ C$) из группы солей и In ($T_{пл} = 157\text{ }^\circ C$) из числа легкоплавких металлов. На рис. 2 представ-

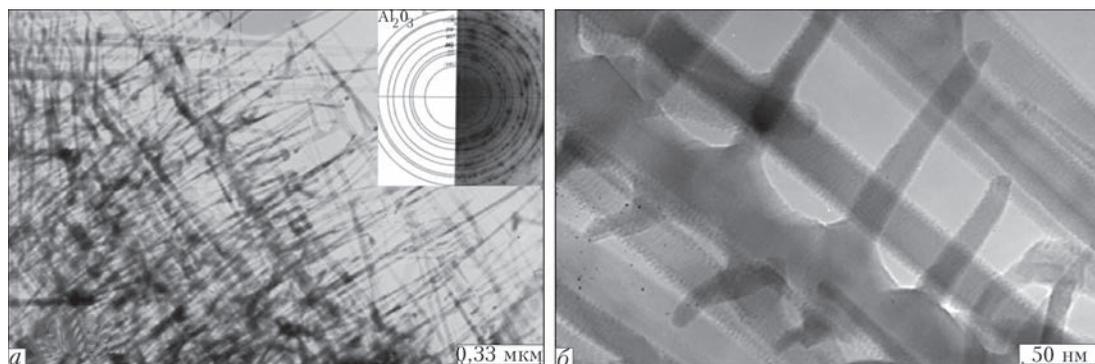


Рис. 3. Тонкая структура Al_2O_3 , сформированного в парах In при различном увеличении



лена характерная микроструктура поверхности исходного Al_2O_3 (рис. 2, а), а также сформированного в парах NaCl (рис. 2, б) и In (рис. 2, в) при температуре конденсации 900°C .

Оксид алюминия, сформированный в парах NaCl , имеет высокую пористость и представляет «щетку» со структурными элементами, расположенными перпендикулярно поверхности конденсации. Размеры структурных элементов в диаметре основания составляют до 1,5, в длине 10...30 мкм и соответствуют размеру структурных элементов конденсированного Al_2O_3 без добавок. Однако форма элементов изменяется с игольчатой (Al_2O_3) на столбчатую ($\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{NaCl}$). Повышая количество добавки NaCl , возможно изменять расстояние между столбчатыми структурными элементами в сторону его увеличения.

Оксид алюминия, сформированный в парах индия, обладает структурой с большей степенью дисперсности. Формируется «ворсистая» структура с размерами отдельных составляющих 30...70 нм.

Пары нейтрального легкоплавкого индия и NaCl вносят вклад в формирование структуры (в направлении уменьшения размера структурных составляющих) во всем исследованном интервале температур конденсации. Обнаружено, что исследуемые реиспаряемые добавки эффективно модифицируют морфологию конденсатов Al_2O_3 в интервале температуры подложки $700...1100^\circ\text{C}$, что соответствует температурной области формирования Al_2O_3 с максимальной пористостью.

Исследования элементного состава показали отсутствие удаляемых добавок (Na , Cl , In) в полученных конденсатах. Дополнительными электронно-микроскопическими исследованиями (ПЭМ) конденсатов, синтезированных в парах индия, установлено, что сформировавшаяся структура является γ -модификацией Al_2O_3 (рис. 3).

Таким образом, температура подложки и тип неорганических добавок, вводимых в паровой поток оксида алюминия в процессе осаждения,

оказывают активное влияние на структуру межфазной поверхности, форму и размеры элементов, формирование макро- и микропористой структуры конденсатов. Сформированный в парах индия Al_2O_3 обладает более дисперсной, дискретной структурой, а в парах соли он имеет более крупную размерность. Осаждение паровой фазы в парах удаляемых добавок расширяет возможности метода ЭЛИ по варьированию размера, формы и ориентации микро- и наноразмерных структурных составляющих конденсатов оксида алюминия.

Выводы

1. Предложен новый метод управления морфологией структурных составляющих конденсатов Al_2O_3 путем его осаждения в парах удаляемых добавок.
2. Выявлены наиболее эффективные добавки. Конденсация в парах индия уменьшает размер структурных элементов Al_2O_3 в 5 раз; конденсация в парах NaCl изменяет морфологию структурных элементов с неориентированной игольчатой на ориентированную столбчатую при сохранении их размера.

1. Мовчан Б.А. Электронно-лучевая гибридная нанотехнология осаждения неорганических материалов в вакууме // Актуальные проблемы современного материаловедения. — Киев: Академперіодика, 2008. — С. 227–247.
2. *Ultradilute Ag-aquasols with extraordinary bactericidal properties: role of the system Ag-O-H₂O* / R. Roy, M.R. Hoover, A.S. Bhalla et al. // *Material Research Innovations*. — 2007. — **11**, № 1. — P. 3–18.
3. *Handbook of Heterogeneous Catalysis* / G. Ertl, H. Knozinger, J. Weitkamp. — Weinheim: Wiley-VCH, 2008. — **1–8**. — 3865 p.
4. Стельмах Я.А., Крушинская Л.А., Оранская Е.И. Формирование нанокompозитов Al_2O_3 -Co методом электронно-лучевого испарения в вакууме // Современ. электрометаллургия. — 2014. — № 3. — С. 26–30.
5. Крушинская Л.А., Стельмах Я.А., Андрущишина И.Н. Адсорбционные свойства наноструктурного оксида алюминия, полученного физическим осаждением из паровой фазы // Вода и водоочистные технологии. — 2011. — № 3. — С. 7–11.
6. Черемской П.Г., Слезов В.В., Бетехтин В.И. Поры в твердом теле. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 376 с.

The feasibilities of modifying of thick aluminum oxide condensates, produced by electron beam condensation in vacuum, were investigated. Technological procedure of formation of aluminium oxide in vapors of additions, removed from the condensation surface, was considered It is shown that the temperature of substrate and type of inorganic additions, introduced into a vapor flow of aluminium oxide in the process deposition, have an active effect on structure of interface, shape and sizes of structural elements, formation of macro- and microporous structure of condensates. Typical microstructures are presented. The most effective additions are found, which makes it possible to vary the size, shape and orientation of micro- and nanodimensional structural components of aluminium oxide condensates. Ref. 6, Figures 3.

Key words: *electron beam deposition; aluminium oxide; microstructure; porosity; condensation; re-evaporable additions*

Поступила 01.09.2015