

06

Эволюция морфологии и структуры с ростом толщины конденсированных пленок Pd—Cu на поверхности с открытой пористостью

© М.Ю. Пресняков¹, Б.В. Сладкопевцев², Е.К. Белоногов^{2,3}

¹ НИЦ „Курчатовский институт“, Москва

² Воронежский государственный университет

³ Воронежский государственный технический университет

E-mail: mpresniakov@gmail.com

Поступило в Редакцию 30 июня 2016 г.

Методами растровой электронной микроскопии высокого разрешения, реализуемой на базе установки Helios 600i (FEI, США), исследованы поперечные срезы, выполненные методом сфокусированного ионного пучка, и изломы нанокompозита PdCu/Al₂O₃, синтезированного методом магнетронного распыления (МР) сплавной мишени PdCu и конденсации в вакууме на поверхность нанопористого Al₂O₃, полученного анодным окислением алюминиевой фольги. Выявлены закономерности формирования структуры и морфологии кристаллитов вакуумного конденсата твердого раствора Pd—Cu толщиной от 0.1 до 4 μm на поверхности с открытой пористостью. Обсуждены подходы к формированию градиентных структур у свободной поверхности, обнаружены условия инициации МР механизмов формирования дискретных, пористых и анизотропных конденсатов. Реализован подход неселективного заполнения нанопор в диэлектрике металлическими кластерами и формирования градиентной структуры нанокompозита PdCu/Al₂O₃.

Изучение физических свойств металлических нанокластеров в оксидной матрице — актуальная и инновационная область современного материаловедения. Вместе с тем водородная энергетика, относящаяся к критическим технологиям, нуждается в технологии создания композитных селективных мембран для эффективных водородных энергетических систем многоцелевого назначения. На сегодняшний день существуют две основные технологии изготовления селективных мембран: из фольги, получаемой прокаткой, или из ультратонкого покрытия,

получаемого конденсацией в вакууме и химическим осаждением на проницаемое для водорода прочное и термостойкое основание. Мембраны для глубокой очистки водорода традиционно реализуют на основе фольги палладия или его сплавов [1,2], также разработаны подходы к созданию композитных мембран на основе палладия и пустотелых волокон оксида алюминия, которые показали высокие значения селективности и проницаемости [3], но требовали частой регенерации [4]. На примере наночастиц PdCu показано, что каталитически активные поверхности часто адаптируются к реакционной среде и утрачивают активность [5]; наночастицы из упорядоченных интерметаллических соединений или неупорядоченных сплавов замещения контролируют функциональные возможности композитной мембраны, так как биметаллические наночастицы могут проявлять разнообразие свойств за рамками, характерными для отдельных металлов. Действительно, на примере упорядоченного твердого раствора PdCu (решетка B2) теоретически [6] и экспериментально [7,8] получены экстремально высокие значения проницаемости для водорода.

Цель данной работы — установление закономерностей зарастания нанопор и морфологии при конденсации в вакууме сплава PdCu на поверхности керамики Al_2O_3 с открытой пористостью и разработки физико-технологических подходов к созданию высокоэффективных мембран глубокой очистки водорода с функциональными селективными элементами из нанокompозита PdCu/ Al_2O_3 .

Режимы синтеза пористого оксида алюминия методом анодного оксидирования проводили на различных объектах: катаная алюминиевая фольга, конденсированные пленки, полученные методом электронно-лучевого испарения и конденсацией в вакууме алюминия. Алюминиевую фольгу для увеличения размера зерен предварительно отжигали в вакууме; перед анодным оксидированием проводили электрохимическую полировку. Анодное оксидирование проводили в потенциостатическом режиме (40 V), в 0.3 M растворе щавелевой кислоты. Формирования упорядоченной пористой структуры достигали последовательностью операций: электрохимическая полировка; предварительное окисление Al-фольги; селективное удаление оксидного слоя; повторное анодирование; травление в растворе H_3PO_4 для удаления сплошного барьерного слоя и увеличения диаметра пор. Были изготовлены образцы Al_2O_3 с упорядоченным массивом открытых пор (рис. 1, a), диаметр которых в отдельных экспериментах составлял от ~ 40 до 180 nm.

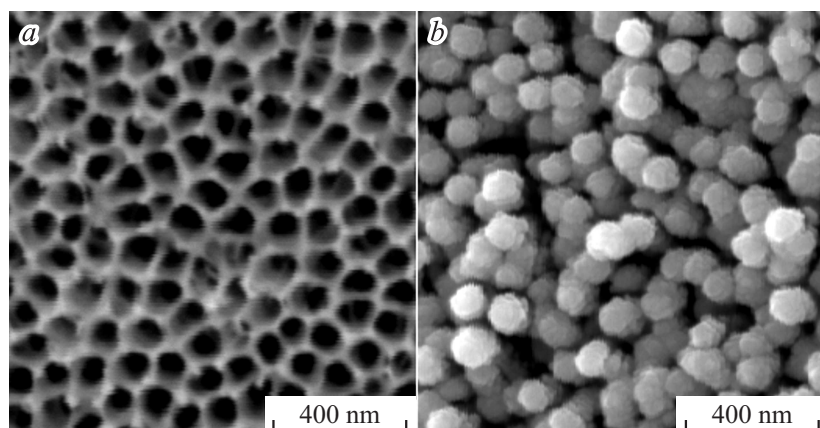


Рис. 1. РЭМ-изображения исходной поверхности Al_2O_3 (а) и фронта роста PdCu при $T_s = 300$ К и скорости конденсации $\omega_c = 0.2$ nm/s, интегральная толщина конденсата 200 nm (б).

Слой PdCu наращивали на Al_2O_3 методом магнетронного распыления (МР) сплавной мишени состава Cu + 47 at.% Pd. Температуру подложки (T_s) изменяли от комнатной до 870 К. Степень влияния плазмы на рост конденсата регулировали положением подложки относительно зоны эрозии мишени и удельной мощностью магнетрона, которая в отдельных экспериментах составляла от 5 до 20 W/cm², что позволило проводить наращивание слоя PdCu с регулируемой скоростью конденсации ω_c от 0.1 до 1.0 nm/s.

Сконденсированный на поверхности непогреваемых подложек Al_2O_3 слой PdCu имеет кристаллическую структуру с параметром гранецентрированной кубической (ГЦК) решетки [7,8], отвечающим неупорядоченному твердому раствору Pd–Cu, т.е. составу исходной мишени. Средний размер нанокристаллических зерен не более 40 nm, они имеют изотропную форму и разориентированы между собой. Морфология фронта роста PdCu наследует характерный рельеф подложки, что инициирует агломерацию нанокристаллов. Глобулярная форма агломератов становится заметной при интегральной толщине конденсата > 30 nm и при 200 nm полностью закрывает поверхность

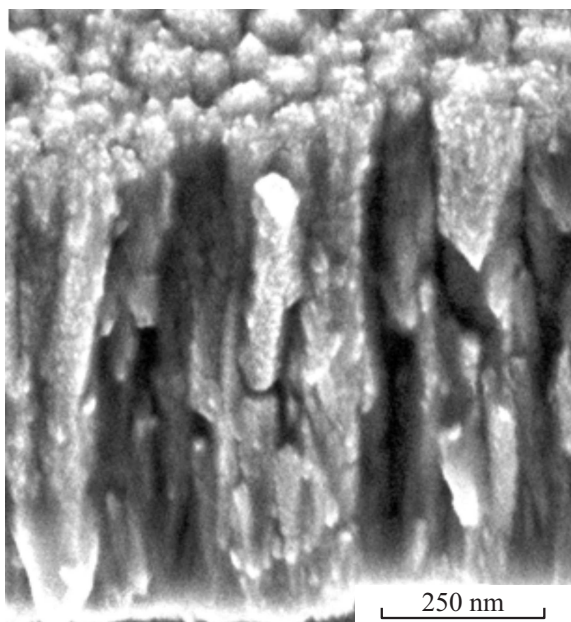


Рис. 2. РЭМ-изображения поперечного излома конденсированного слоя PdCu при $T_s = 300$ К и $\omega_c = 0.3$ nm/s на поверхности пористого Al_2O_3 .

Al_2O_3 (рис. 1, *b*). Проникновение конденсируемого материала в поры подложки нерегулярно и не превышает 100 nm, т.е. заполнение открытых пор Al_2O_3 в данных условиях несущественно. На неподогреваемых подложках аналогичные результаты были получены для всего интервала размеров пор Al_2O_3 и интервалов скорости конденсации. С увеличением толщины конденсированного слоя реализуется столбчатый рост PdCu с сохранением латерального размера агломератов, отвечающего размеру открытой поры Al_2O_3 . Нанокристаллы со средним размером ~ 15 – 20 nm формируют столбчатую структуру с наноструктурированной пористой системой (высокая доля внутренних поверхностей). Из характера морфологии поверхности излома (рис. 2) очевидно, что прочность механической связи между кристаллами в пределах одного „столба“ существенно выше, чем между соседними колоннами.

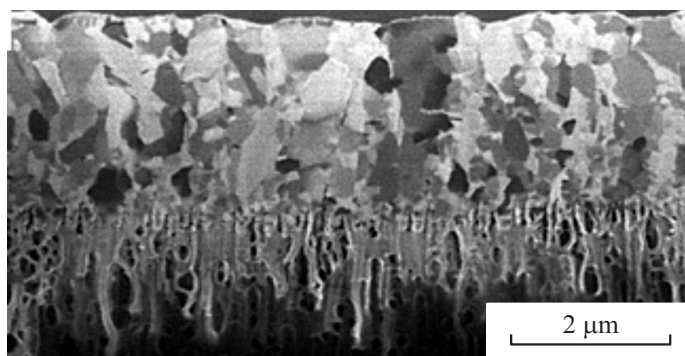


Рис. 3. РЭМ-изображения поперечного среза ионным пучком конденсированного слоя PdCu на поверхности пористого Al_2O_3 : толщина $3\ \mu\text{m}$, $700\ \text{K}$, $\omega_c = 1.0\ \text{nm/s}$.

Увеличение скорости конденсации и уменьшение диаметра открытых пор Al_2O_3 способствуют формированию более компактного слоя PdCu. У межфазной границы с неподогреваемой подложкой увеличение толщины слоя инициирует макронапряжения, открывающие растущий слой, а его морфология на границе с подложкой свидетельствует о проникновении конденсируемого материала в поры подложки на глубину, не превышающую порядка величины диаметра нанопоры. В объеме конденсата выявлены области, отличающиеся степенью пористости: от наличия макропор у свободной поверхности до полного их отсутствия в нижнем слое ($\sim 100\ \text{nm}$).

Сконденсированный на поверхности подогреваемых подложек Al_2O_3 слой PdCu имеет двухфазную кристаллическую структуру: неупорядоченный твердый раствор Pd–Cu с ГЦК-решеткой и упорядоченный твердый раствор PdCu (решетка B2) [9]. Зерна имеют анизотропную форму и выраженный градиент размеров от межфазной границы с подложкой в направлении фронта роста. Наблюдаемая морфология фронта роста PdCu обусловлена селективным ростом зерен, зародившихся в энергетически выгодной кристаллографической ориентации [10]. На рис. 3 представлен поперечный срез градиентной зеренной структуры PdCu толщиной $3\ \mu\text{m}$, сконденсированной при $T_s = 700\ \text{K}$, со скоростью $1.0\ \text{nm/s}$ на Al_2O_3 с нерегулярной открытой пористостью

(от 120 до 180 nm). Проникновение конденсируемого материала в поры подложки происходит регулярно; как видно на рис. 3, смена контраста изображения каналов пор, отвечающая глубине проникновения металла в поры, составляет от 1 до $2\ \mu\text{m}$, что много больше диаметра поры, т.е. заполнение открытых пор Al_2O_3 в данных условиях весьма существенно.

Резюмируя, можно сформулировать следующие выводы. Скорость образования зародышей и их рост не зависят от пористости ростовой поверхности, поскольку эффект плазмы проявляется в увеличении концентрации зародышей и подвижности адатомов.

Глобулярная структура реализуется последовательно через образование нанокристаллитов, объединение кристаллитов в блоки, латеральное разрастание блоков, рекристаллизацию и повторное зарождение, как результат — развитие рельефа и образование пор. Рекристаллизация с изменением объема на поздних этапах формирования конденсата вызывает анизотропные напряжения, что инициирует образование пор и макронапряжений. Вероятен механизм эволюционной селекции — столбчатый рост выгодно ориентированных зерен на всю толщину, анизотропная морфология кристаллитов. У фронта роста конденсата возникают упругие напряжения из-за увеличения размеров кристаллитов с ростом толщины. Селективный рост кристаллитов приводит к блочной структуре, уменьшению дисперсности конденсата.

МР сопровождается бомбардировкой растущего конденсата ионами и электронами плазмы. Электроны плазмы активируют диффузию, фазовые превращения, что способствует порообразованию и увеличению дисперсности. Поток ионов подавляет развитие рельефа, уменьшает пористость конденсата. Компоненты плазмы определяют морфологию, фазовый состав, текстуру и свойства конденсата [10]. Нанесение покрытий методами МР стимулирует процессы диффузии, синтеза, фазо- и структурообразования, что приводит к градиентной структуре. Ионно-плазменное ассистирование вызывает имплантацию, десорбцию, распыление, генерацию дефектов, снижает энергетический порог дефектообразования, повышает эффективную T_s .

Основные закономерности зарастания нанопор Al_2O_3 при МР и конденсации в вакууме сплава PdCu следующие. Глубина проникновения конденсируемого материала в открытые поры увеличивается с ростом T_s , независимо от скорости наращивания. Конденсация на непогреваемые поверхности не вызывает заполнения открытых пор,

независимо от скорости наращивания. Существует критический диаметр открытой поры, меньше которого глубина проникновения не превышает величины 1–2 таких диаметров. Если диаметр открытой поры больше критической величины, глубина проникновения составляет 10–20 величин такого диаметра. Величина критического диаметра открытой поры зависит от T_s . В процессе МР и конденсации на подложке с высокой открытой пористостью центрами зарождения и формирования критических зародышей PdCu выступают кромки, разделяющие соседние поры, поэтому рост конденсата начинается с организации лабиринтной структуры, декорирующей кромки пористого массива Al_2O_3 . Далее возможны два механизма: если диаметр пор меньше критической величины, лабиринтная структура разрастается в латеральном направлении, экранирует поры от поступающего материала и закрывает их; если диаметр пор больше критической величины и температура подложки позволяет поверхностную миграцию адатомов, слой PdCu разрастается в глубину поры, заполняя поровое пространство.

Таким образом, показана принципиальная возможность неселективного заполнения нанопор в диэлектрике металлическими кластерами и формирования градиентной структуры нанокompозита PdCu/ Al_2O_3 .

Работа частично выполнена на оборудовании РЦ ЗЭМ КК НБИК-технологий НИЦ „Курчатовский институт“. Исследование выполнено при частичной финансовой поддержке РФФИ в рамках гранта 16-38-50029 мол_нр.

Список литературы

- [1] Словецкий Д.И., Чистов Е.М., Рошан Н.Р. // Альтернативная энергетика и экология. 2004. № 1. С. 54.
- [2] Бурханов Г.С., Кореновский Н.Л., Ключева Н.Е. и др. // Перспективные материалы. 2007. № 3. С. 62.
- [3] Wang W.P., Thomas S., Zhang X.L. et al. // Separat. Purificat. Technol. 2006. V. 52. N 1. P. 177.
- [4] Wang W., Pan X., Zhang X. et al. // Separat. Purificat. Technol. 2007. V. 54. N 2. P. 262.
- [5] Föttinger K., Rupprechter G. // Acc. Chem. Res. 2014. V. 47. N 10. P. 3071.
- [6] Opalka S.M., Huang W., Wang D. et al. // J. Alloys Compd. 2007. V. 446–447. P. 583.

- [7] *Иевлев В.М., Солнцев К.А., Максименко А.А.* и др. // ДАН. 2014. Т. 457. № 6. С. 676.
- [8] *Иевлев В.М., Солнцев К.А., Максименко А.А.* и др. // ДАН. 2015. Т. 460. № 4. С. 422.
- [9] *Drift A.V.* // Phil. Res. Rep. 1967. V. 22. P. 267–288.
- [10] *Белоногов Е.К.* // МНЖ Альтернативная энергетика и экология. 2015. № 3. С. 79.