

УДК 621.793,533.9.03

## ВЛИЯНИЕ ПАРАМЕТРОВ ИОННОГО ПОТОКА НА СТРУКТУРУ И СВОЙСТВА ПОКРЫТИЙ ИЗ $\alpha$ -ОКСИДА АЛЮМИНИЯ, ПОЛУЧАЕМЫХ В ДУГОВОМ РАЗРЯДЕ РЕАКТИВНЫМ АНОДНЫМ ИСПАРЕНИЕМ С ИОННЫМ СОПРОВОЖДЕНИЕМ

© 2019 г. Н. В. Гаврилов<sup>1</sup>, А. С. Каменецких<sup>1, \*</sup>, П. В. Третников<sup>1</sup>, А. В. Чукин<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт электрофизики  
Уральского отделения Российской академии наук, Екатеринбург, России

<sup>2</sup>Федеральное государственное автономное образовательное учреждение высшего образования  
“Уральский федеральный университет имени первого Президента России Б.Н. Ельцина”, Екатеринбург, Россия

\*E-mail: alx@ier.uran.ru

Поступила в редакцию 20.05.2019 г.

После доработки 20.06.2019 г.

Принята к публикации 27.07.2019 г.

Покрытия из оксида алюминия получены в дуговом разряде методом реактивного термического анодного испарения алюминия с интенсивным ионным сопровождением. Изучено влияние величины напряжения смещения и плотности ионного тока на структуру и свойства  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , формирующейся на подложке из нержавеющей стали с изоструктурным  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  подслоем при  $600^\circ\text{C}$ .

DOI: 10.1134/S0367676519110115

### ВВЕДЕНИЕ

Существует несколько кристаллических модификаций  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , среди которых единственной термодинамически стабильной является  $\alpha$ -фаза, твердость которой достигает 25 ГПа, а температура плавления –  $2044^\circ\text{C}$  [1]. Благодаря сочетанию электрофизических и оптических свойств, высокой твердости, термостойкости, химической инертности, а также теплозащитных характеристик тонкие пленки  $\text{Al}_2\text{O}_3$  являются перспективным материалом для широкого спектра применений. Покрытия из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  получают химическим осаждением из паровой фазы при температуре  $\sim 1000^\circ\text{C}$  [2]. Плазменная активация рабочей среды позволяет снизить температуру кристаллизации покрытия до  $700^\circ\text{C}$  [3]. Более низкие температуры формирования  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий достигнуты методами физического осаждения с ионным сопровождением и использованием изоструктурного подслоя из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  [4].

Получение однофазных  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий затруднено тем, что  $\gamma$ -фаза имеет более низкую поверхностную энергию, поэтому стабильна при малом размере кристаллитов (до 12 нм) [5] и доминирует при интенсивном ионном воздействии, способствующем росту числа центров кристаллизации и уменьшению размера кристаллитов. Наиболее детально исследовано влияние пара-

метров ионного потока на свойства  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий, получаемых методом реактивного магнетронного распыления (РМР) [6]. В работе [7] для анализа результатов экспериментов по получению покрытий РМР при различной энергии ионов и отношении потока ионов к полному потоку частиц, формирующих покрытие,  $j_i/j_a$  использовали обобщенный параметр  $dpa$ , который определяется произведением числа смещенных атомов на ион на  $j_i/j_a$ . При амплитуде напряжения смещения 50–300 В и температуре  $500^\circ\text{C}$  покрытия были рентгеноаморфными вплоть до достижения значений  $dpa > 0.8$ . С увеличением температуры до  $550^\circ\text{C}$   $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытия формировались при  $dpa > 0.6$ , а при  $600^\circ\text{C}$  все покрытия были кристаллическими. Минимальное значение потенциала смещения, при которых формировались кристаллические покрытия, составляло около 100 В.

Условия низкотемпературного формирования  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  исследованы менее детально. Метод, основанный на создании моноэнергетического потока ионов из фильтрованной плазмы дуги в  $\text{Ar}-\text{O}_2$  газовой смеси с катодным пятном на алюминии, применялся в [8]. В диапазоне энергий ионов 40–200 эВ при температуре  $720^\circ\text{C}$  было получено однофазное  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытие. В работе [9] также был использован дуговой разряд, но поток ионов  $\text{Al}^+$  из плазмы имел значительную ширину энергетиче-

ского спектра ( $>100$  эВ). При температуре образцов  $700^\circ\text{C}$  и потенциале смещения  $-100$  В наблюдалась смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз, а в диапазоне  $200-700^\circ\text{C}$  в покрытиях доминировала  $\gamma$ -фаза.

Наиболее вероятной причиной различия полученных в [8, 9] результатов является влияние высокоэнергетических ионов, которые увеличивают число центров кристаллизации, что способствует формированию  $\gamma$ -фазы. Поэтому уменьшение разброса энергий ионов в потоке является необходимым условием при изучении влияния ионной обработки на кристаллизацию  $\alpha$ -фазы. Поскольку использованный в [7] параметр  $dpa$  нелинейно зависит от энергии ионов, но прямо пропорционален  $j_i/j_a$ , представляет интерес раздельное исследование роли энергии и плотности тока ионов.

В настоящей работе для получения  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий использован метод реактивного анодного термического испарения Al в дуге низкого давления с интенсивным ионным сопровождением [10]. Ток разряда распределялся между неохлаждаемым анодом-тиглем и полым анодом системы ионизации, через который в реакционный объем подавали  $\text{O}_2$ . Такой подход позволил управлять скоростью испарения Al и регулировать степень ионизации плазмы и диссоциации  $\text{O}_2$ . Поскольку испаренные атомы Al поступают в объем с тепловой энергией, ионизация газов происходит в разрядном промежутке, а слой пространственного заряда у подложки является бесстолкновительным, то энергия ионов на поверхности покрытия определялась, в основном, величиной потенциала смещения. Возможность независимой регулировки основных параметров процесса нанесения покрытия позволяет использовать этот метод для изучения условий кристаллизации  $\text{Al}_2\text{O}_3$  при пониженных температурах.

Целью данной работы было систематическое исследование влияния энергии ионов и плотности ионного тока на фазовый состав, структуру и свойства покрытий, осаждаемых на поверхность подложек из нержавеющей стали с изоструктурным  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  подслоем при постоянной скорости испарения Al, температуре подложек  $600^\circ\text{C}$  и неизменных газовых условиях в реакционном объеме.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Устройство для нанесения покрытий детально описано в [10]. Ток разряда с самонакаливаемым полым катодом регулировали в пределах  $2-32$  А и распределяли между тиглем и полым анодом системы ионизации. В малой входной апертуре анода ( $1\text{ см}^2$ ) оказываются совмещенными поток  $\text{O}_2$  и большая доля анодного тока разряда, следствием чего является увеличение плотности плазмы и доли атомарных частиц кислорода.

Тигель с характерным размером полости  $8$  мм был изготовлен из графита. Анод имел принудительное водяное охлаждение и помещался в керамический экран. Держатель образцов был установлен на расстоянии  $60$  мм от тигля. Токи в цепях тигля  $I_c$  и анода  $I_a$  регулировали раздельно. К держателю образцов прикладывали импульсное напряжение смещения  $U$  ( $50$  кГц,  $10$  мкс). С тыльной стороны держателя образцов был установлен нагреватель, обеспечивающий нагрев образцов до  $600^\circ\text{C}$ . На образцах из нержавеющей стали AISI430 с размерами  $15 \times 15 \times 1$  мм предварительно методом РМР наносился подслоем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  толщиной  $200$  нм.

Камеру откачивали турбомолекулярным насосом до давления  $1 \cdot 10^{-3}$  Па, нагревали образцы и тигель до рабочих температур, затем в камеру подавали  $\text{O}_2$  и задавали требуемые значения  $I_a$  ( $2-32$  А) и  $U$  ( $25-400$  В). Затем открывали заслонку и проводили осаждение покрытия. Соотношение потоков  $\text{Ar}/\text{O}_2$  составляло  $40/30$ , давление газов в камере было равно  $0.3$  Па.

Твердость и модуль упругости покрытий измеряли при нагрузке  $10$  мН на твердомере DUN-211/211S (Shimadzu). Рентгенофазовый анализ покрытий проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в излучении  $\text{Cu-K}\alpha$  с графитовым монохроматором на вторичном пучке.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТА

На образцах без  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  подслоя, поверхность которых подвергали предварительной очистке ионным распылением, в диапазоне температур  $400-600^\circ\text{C}$  формировались аморфно-кристаллические ( $\gamma$ -фаза) покрытия, степень кристаллизации которых возрастала с ростом интенсивности ионного сопровождения и температуры.

Было проведено несколько серий экспериментов по нанесению покрытий на образцы с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  подслоем при температуре образцов  $600^\circ\text{C}$ , в каждой из которых варьировали один из двух параметров:  $U$  и среднюю плотность ионного тока  $j$ . При описании условий эксперимента приводятся значения измерявшегося  $I_a$  непосредственно в эксперименте. Величина  $j$  линейно зависит от  $I_a$  в диапазоне токов  $8-32$  А ( $j = 3$  мА/см<sup>2</sup> при  $I_a = 10$  А).

На рис. 1 приведены зависимости твердости ( $H$ ), модуля упругости ( $E$ ), среднего размера областей когерентного рассеяния (ОКР) и внутренних напряжений в покрытиях ( $\sigma$ ) от  $U$  для покрытий, полученных при  $I_a = 10$  А. При  $U$  менее  $50$  В величина  $H$  составляет  $\sim 10$  ГПа,  $E \sim 220$  ГПа, а ОКР —  $60$  нм. С ростом  $U$  до  $100$  В величина  $H$  быстро увеличивается с  $12$  до  $24$  ГПа, а ОКР уменьшается до  $20$  нм. С ростом  $U$  от  $200$  до  $250$  В величина  $H$

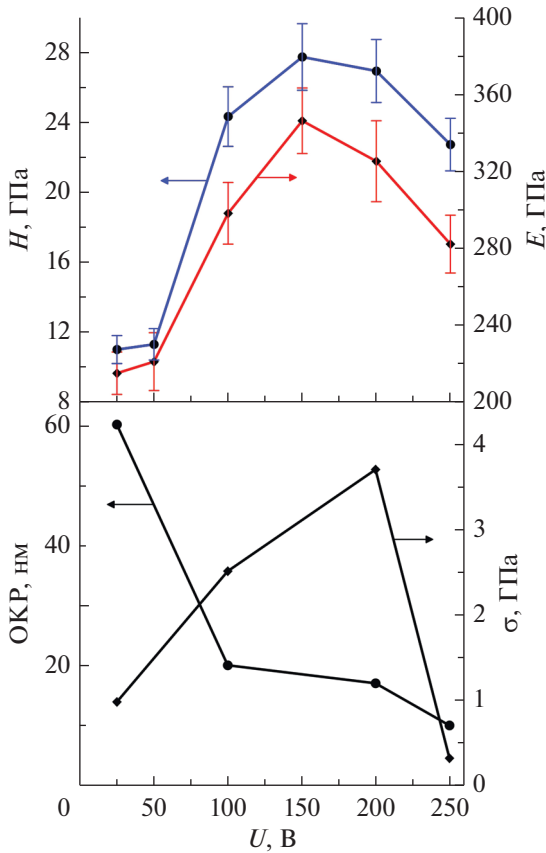


Рис. 1. Зависимости твердости, модуля упругости, среднего размера ОКР и внутренних напряжений покрытий от напряжения смещения. Ток на анод – 10 А.

снижается до 23 ГПа, ОКР уменьшается до 10 нм.  $\sigma$  достигает 3.7 ГПа при  $U = 200$  В и снижается на порядок величины при увеличении  $U$  до 250 В.

На рис. 2 приведены дифрактограммы покрытий, которые содержат полный набор основных пиков, соответствующих  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С ростом  $U$  меняется текстура покрытия: вначале доминирующим в спектре является рефлекс (012) при  $2\theta \sim 25.6^\circ$ , затем пик (104) при  $2\theta \sim 35.15^\circ$ . В покрытии, полученном при  $U = 250$  В, пики  $\alpha$ -фазы исчезают, появляется рефлекс (440)  $\gamma$ -фазы.

На рис. 3 приведены зависимости  $H$ ,  $E$ , ОКР и  $\sigma$  от  $I_a$  для покрытий, полученных при  $U = 100$  В и  $600^\circ\text{C}$ . Резкие изменения  $H$  и  $E$  наблюдаются при малых ( $<4$  А) и больших ( $>24$  А) токах.  $\sigma$  резко увеличивается до  $\sim 3$  ГПа при росте  $I_a$  до 4 А, достигает 4.5 ГПа при 24 А и снижается на порядок величины при дальнейшем увеличении тока. Рост  $j$  вследствие увеличения  $I_a$  при неизменной энергии ионов приводит к немонотонному изменению ОКР, который достигает минимального значения 15 нм при  $I_a = 16$  А.

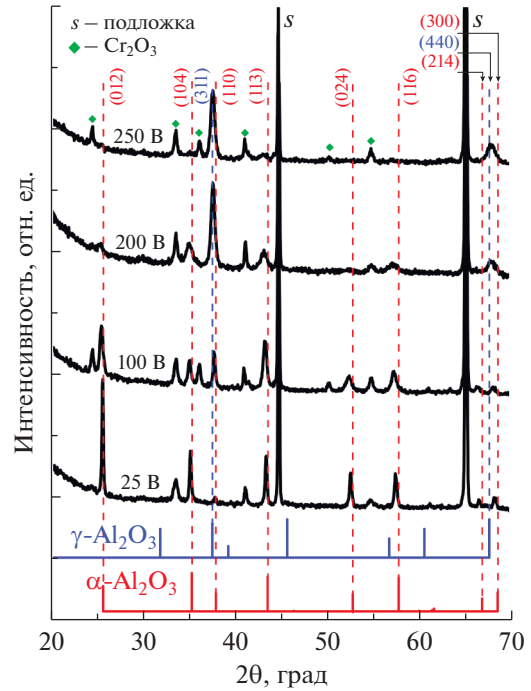


Рис. 2. Дифрактограммы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий, полученных при различных напряжениях смещения, токе на анод – 10 А и температуре  $600^\circ\text{C}$ .

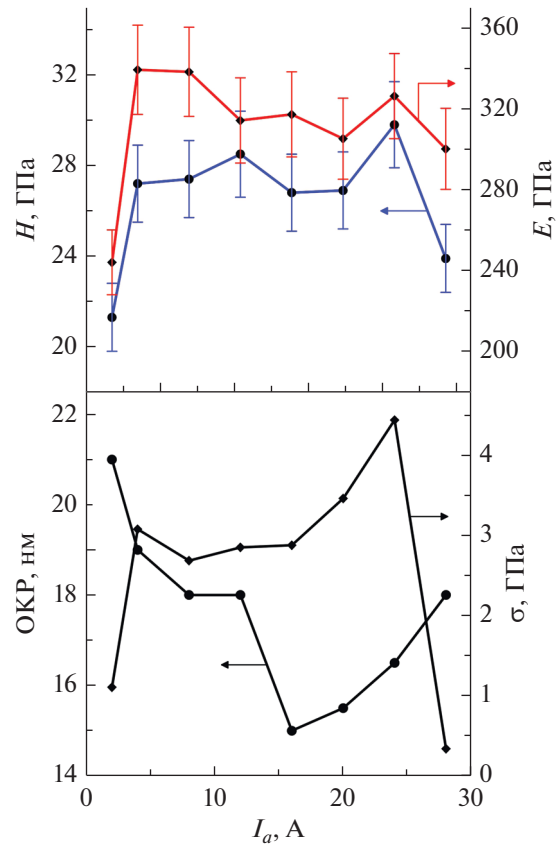


Рис. 3. Зависимости твердости, модуля упругости, среднего размера ОКР и внутренних напряжений покрытий от тока на анод. Напряжение смещения – 100 В.

На рис. 4 приведены дифрактограммы этих покрытий, из которых видно, что фаза  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  присутствует во всех образцах. Интенсивности рефлексов фазы растут по мере увеличения  $I_a$ . При этом наблюдаются изменения в текстуре кристаллитов. Покрытие, полученное при максимальном токе 28 А, имеет очень сильную текстуру (110).

Фаза  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  обнаружена в образцах, полученных при токах 2 и 4 А (основные линии дифракции на  $37.5^\circ$ ;  $45.5^\circ$  и  $66^\circ$ ), причем содержание этой фазы в образце 2 А существенно выше, чем в образце 4 А, что говорит о подавлении формирования  $\gamma$ -фазы при увеличении тока.

### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

Особенностью использованного метода термического испарения является невысокая тепловая энергия испаряемых атомов (менее 0.1 эВ), тогда как при катодном распылении средние энергии распыляемых частиц составляют (1–10 эВ), а энергия однозарядных ионов, образуемых в катодном пятне дугового разряда, составляет несколько десятков эВ [12]. Столь значительное различие в энергии конденсирующихся частиц способно оказать влияние на структуру, фазовый состав и плотность покрытий, формируемых различными методами. Важную роль в формировании покрытий может также играть массовый состав ионной компоненты плазмы. Так, высокое содержание ионов металла в плазме дуги обеспечивает преимущественное внедрение (субплантацию) ионов металла в кристаллическую решетку [8], тогда как при ускорении потенциалом смещения ионов инертного газа передача энергии атомам кристаллической решетки происходит опосредованно.

Из полученных в работе результатов следует, что влияние энергии ионов на формирование  $\alpha$ -фазы заключается в уменьшении ОКР и росте  $\sigma$  с увеличением  $U$  (рис. 2), что приводит к увеличению плотности и повышению твердости покрытия. Существует некоторое максимальное значение энергии ионов, при достижении которого происходит переход от  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  к  $\gamma$ -фазе с меньшими значениями твердости, размера ОКР и на порядок меньшим уровнем  $\sigma$ . При  $j = 3 \text{ мА/см}^2$  этот переход наблюдался при  $U = 250 \text{ В}$ . Низкая интенсивность ионного воздействия ( $U < 100 \text{ В}$ ) приводит к формированию  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий с низкой твердостью (до 8 ГПа) и плотностью.

При изучении  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий измерение твердости поверхности используется для оценки степени кристалличности покрытий [11]. Как известно, твердость аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет порядка 5 ГПа, тогда как твердость объемных образцов  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  – 15–20 ГПа [1]. В аморфно-кристаллическом состоянии значения твердости  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$

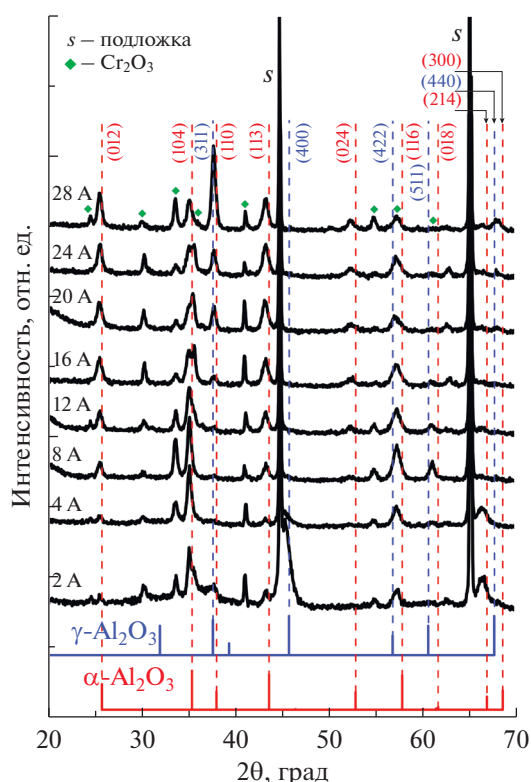


Рис. 4. Дифрактограммы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий, полученных при различных токах на анод, напряжении смещения 100 В и температуре  $600^\circ\text{C}$ .

покрытий находятся в интервале между приведенными значениями. При росте  $\alpha$ -фазы на подложке с изоструктурным подслоем в условиях слабого ионного воздействия также формируются покрытия с низкой твердостью, которая растет по мере увеличения интенсивности ионной обработки. Однако если для  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  рост твердости обусловлен увеличением числа кристаллитов, то для  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  рост твердости связан с увеличением плотности покрытия вследствие изменение его кристаллической структуры.

Влияние  $j$  при постоянном  $U$  проявляется в существовании некоторой минимального значения, выше которого в покрытии формируется только  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4). При  $U = 100 \text{ В}$  пороговый уровень  $j$  составил  $2.4 \text{ мА/см}^2$ . С ростом  $j$  возрастает уровень  $\sigma$ , меняется текстура покрытия, но ОКР сохраняется примерно постоянным. При  $j \sim 8 \text{ мА/см}^2$  наблюдается резкое снижение  $\sigma$  и формирование текстуры, однако структура  $\alpha$ -фазы при этом сохраняется. В таком режиме получены покрытия толщиной до 10 мкм с хорошей адгезией к подложке.

Оценочная величина отношения флюенса ионов к числу атомов в покрытии единичной площади, полученном при плотности ионного

тока  $3 \text{ mA/cm}^2$  и энергии ионов  $100 \text{ эВ}$ , составила 1.4. Минимальная интенсивность ионной бомбардировки, при которой обеспечивается формирование  $\alpha$ -фазы, оцененная по числу  $dpa$  с использованием полученной в [12] расчетной зависимости, оказывается примерно на порядок выше, чем при формировании  $\gamma$ -фазы при  $600^\circ\text{C}$  методом РМР [11]. Если исходить из примерно четырехкратного снижения величины  $dpa$  при уменьшении энергии ионов со  $100$  до  $50 \text{ эВ}$ , то для достижения сопоставимого уровня  $dpa$  рабочий диапазон значений токов должен начинаться не с  $8 \text{ А}$ , а с  $32 \text{ А}$ , что качественно объясняет низкую твердость покрытий, полученных при токах  $8\text{--}28 \text{ А}$ .

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Методом реакционного термического испарения с ионным сопровождением получены покрытия из  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на металлической подложке с структурным  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  подслоем при  $600^\circ\text{C}$  и изучено влияние параметров ионного потока на структуру и свойства покрытий. Установлено, что в условиях эксперимента  $\alpha$ -фаза формируется в диапазоне энергий ионов  $25\text{--}200 \text{ эВ}$ , при этом увеличение энергии ионов приводит к снижению размера кристаллитов до  $10 \text{ мкм}$ , росту микроискажений кристаллической решетки до  $0.6\%$  и в конечном итоге формированию  $\gamma$ -фазы.

Твердость  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытий возрастает при увеличении энергии ионов от  $25$  до  $100 \text{ эВ}$  от  $\sim 10 \text{ ГПа}$  до значений, характерных для объемного корунда ( $25 \text{ ГПа}$ ). В отличие от  $\gamma$ -фазы рост твердости обусловлен изменением структуры покрытий, а не степени кристаллизации покрытия.

Плотность ионного тока, при которой в покрытиях формируется только  $\alpha$ -фаза, ограничен снизу значением  $\sim 2 \text{ mA/cm}^2$  при энергии ионов  $100 \text{ эВ}$ . При меньшей плотности тока в покрытии формируется смесь фаз. С увеличением плотности тока возрастает уровень микроискажений и меняется текстура покрытий. При плотности тока  $\sim 8 \text{ mA/cm}^2$  происходит резкий сброс внутренних напряжений и формируется  $\alpha$ -фаза с преимущественной текстурой (110).

Значения нормализованного ионного потока, оцениваемого как отношение флюенса ионов к числу атомов в покрытии единичной площади, при которых обеспечивается формирование твердого  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытия с приемлемым уровнем внутренних напряжений, в экспериментах находились в диапазоне  $1\text{--}3$ . Минимальная интенсивность ионной бомбардировки, при которой обеспечивается формирование  $\alpha$ -фазы, оцененная по числу смещений атомов кристаллической решетки, примерно на порядок выше, чем при формировании  $\gamma$ -фазы при  $600^\circ\text{C}$  реактивным магнетронным распылением.

Работа выполнена при поддержке РФФИ (проект № 17-08-00942-а).

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Gitzen W.N.* Alumina as a ceramic material. Columbus: Am. Ceram. Soc. 1970, 262 p.
2. *Lux B., Colombier C., Altena H., Sijernberg K.* // Thin Sol. Films. 1986. V. 138. P. 49.
3. *Taschner C., Ljungberg B., Alfredsson V. et al.* // Surf. Coat. Technol. 1998. V. 108–109. P. 257.
4. *Jin P., Xu G., Tazawa M. et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 2134.
5. *McHale J.M., Auroux A., Perrotta A.J., Navrotsky A.* // Science. 1997. V. 277. P. 788.
6. *Sridharan M., Sillassen M., Bottiger J. et al.* // Surf. Coat. Technol. 2007. V. 202. P. 920.
7. *Prenzel M., Kortmann A., Stein A. et al.* // J. Appl. Phys. 2013. V. 114. Art. № 113301.
8. *Sarakinos K., Music D., Nahif F. et al.* // Phys. Stat. Sol. (RRL). 2010. V. 4. P. 154.
9. *Rosen J., Mra'z S., Kreissig U. et al.* // Plasma Chem. Plasma Proces. 2005. V. 25. P. 303.
10. *Гаврилов Н.В., Каменецких А.С., Третников П.В., Чукин А.В.* // ПЖТФ. 2017. № 20. С. 86.
11. *Noyan C.I., Cohen B.J.* Residual stress measurement by diffraction and interpolation, N.Y.: Springer, 1987. 276 p.
12. *Raizer Yu.P.* Gas discharge physics. N.Y.: Springer, 1997. 449 p.
13. *Davis C.A.* // Thin Sol. Films. 1993. V. 226. P. 30.
14. *Thornton J.A.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1993. V. 4. P. 3059.
15. *Kelly P.J., Arnell R.D.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 1998. V. 16. P. 2858.