

06

## Нанокристаллические покрытия $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, полученные реакционным термическим анодным испарением в дуговом разряде при низкой температуре

© 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> Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург

<sup>2</sup> Уральский федеральный университет им. Б.Н. Ельцина, Екатеринбург

¶ E-mail: alx@ier.uran.ru

Поступило в Редакцию 5 июня 2017 г.

Впервые методом анодного термического испарения Al в дуговом разряде в кислородно-аргоновой смеси получены нанокристаллические покрытия Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> на нержавеющей стали с использованием подслоя из Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при температуре 600°C. Проанализировано влияние состояния поверхности образцов и энергии ионов на фазовый состав, микроструктуру и свойства покрытий. Фаза  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> формируется в диапазоне значений потенциала смещения 25–200 V, с ростом которого размер микрокристаллитов уменьшается от 60 до 15 nm, а твердость покрытия возрастает от 8 до 20 GPa.

DOI: 10.21883/PJTF.2017.20.45154.16903

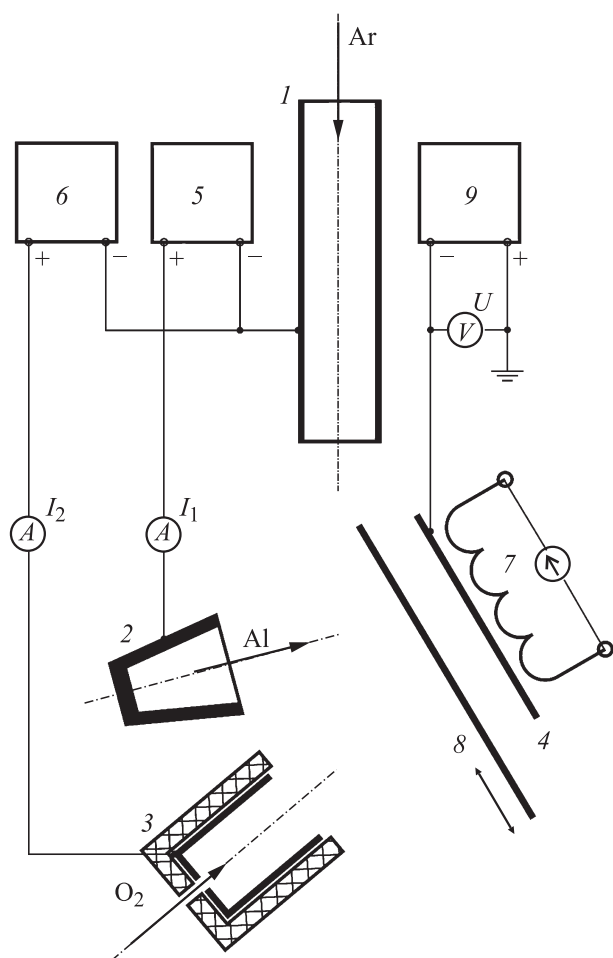
Для получения кристаллических покрытий из оксида алюминия наиболее широко используют химическое осаждение из паровой фазы [1], реакционное электронно-лучевое испарение Al [2], а также реакционное магнетронное распыление [3]. Термодинамически стабильную фазу  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обычно получают химическим осаждением при температуре ~ 1100°C, плазменная активация позволяет снизить температуру до 560°C [1,4]. При использовании физических методов покрытие в процессе осаждения подвергают интенсивной ионной обработке, что позволяет снизить температуру образования  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> до 500°C [3]. Кроме того, обычно требуется создание условий, облегчающих формирование зародышей фазы, что достигается нанесением на подложки изоструктурного  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подслоя Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> [5].

Методом мощного импульсного магнетронного распыления (HiPIMS) покрытия  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> были получены при температуре подложки 650°C и скорости роста покрытия 0.7  $\mu\text{m/h}$  [6]. В мощном дуальном магнетроне, работавшем в среднечастотном режиме (41 kHz), покрытие  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> наносилось со скоростью 0.27  $\mu\text{m/h}$  при минимальной температуре 480°C [3]. Наиболее высокие скорости осаждения нанокристаллических покрытий  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> достигнуты методом реакционного электронно-лучевого испарения Al с использованием сильноточного дугового разряда с самонакаливаемым катодом для ионизации парогазовой среды [2]. При температуре 700°C, энергии ионов 75–150 eV и плотности ионного тока до 75 mA/cm<sup>2</sup> скорость осаждения составляла 1.5–3  $\mu\text{m/min}$ .

В настоящей работе для получения покрытия  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> использован метод реакционного анодного испарения Al в разряде с самонакаливаемым полым катодом. Ток разряда распределяется между охлаждаемым анодом-тиглем и анодом системы ионизации, что позволяет управлять скоростью испарения Al и плотностью ионного тока на растущую поверхность покрытия. Использование среднечастотного (50 kHz) источника напряжения смещения и омического нагревателя в такой системе обеспечивает контроль энергии ионов, бомбардирующих покрытие, и температуры образцов. Независимая регулировка в широких пределах основных параметров процесса нанесения покрытия делает возможным определение условий, обеспечивающих формирование  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> при пониженных температурах подложки и высокой скорости осаждения покрытия.

Целью работы является систематическое исследование влияния энергии ионов и исходного состояния поверхности подложек из нержавеющей стали на структуру и свойства покрытий, осаждаемых при постоянной скорости испарения Al, плотности ионного тока, температуре образцов, потоках газов и неизменном общем давлении газа в реакционном объеме. Выбор условий эксперимента основывался на результатах их предварительной оптимизации.

Газоразрядная система (рис. 1) состояла из самонакаливаемого полого катода 1, охлаждаемого анода-тигля 2 (далее тигель) с помещенной внутрь навеской Al и анода 3 системы ионизации (далее анод). Конструкция катодного узла и технология изготовления катода из TiN описаны в [7]. Ток в цепи катода регулировался в пределах 2–30 А, поток Ar через катодную полость составлял 40 сссм. Держатель



**Рис. 1.** Схема эксперимента. 1 — самонакаливаемый полый катод, 2 — тигель, 3 — полый анод, 4 — держатель образцов, 5, 6, 9 — блоки питания, 7 — нагреватель, 8 — заслонка.

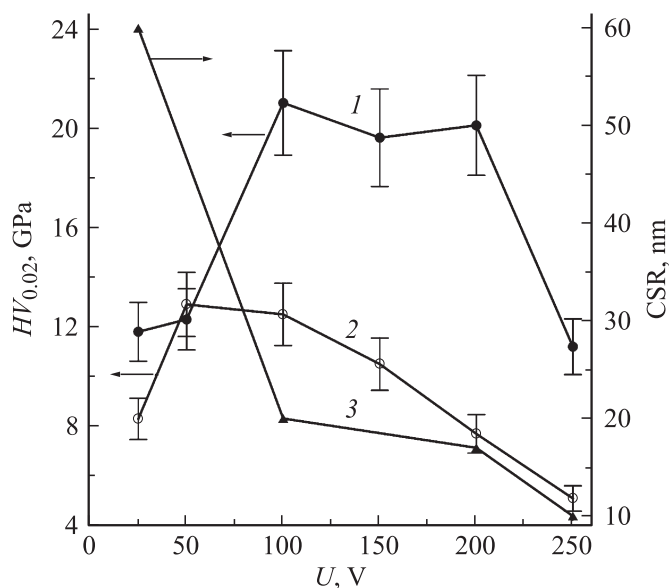
образцов 4 был установлен на расстоянии 6 см от тигля. Тигель с диаметром полости 8 мм был изготовлен из графита марки МГ-1.

Полый цилиндрический анод системы ионизации с размером входной апертуры 10 mm был изготовлен из нержавеющей стали, помещался в керамический экран и имел водяное охлаждение. Через анодную полость подавался  $O_2$  (30 sccm).

При использовании полого анода в области его выходной апертуры ( $1 \text{ cm}^2$ ) оказываются совмещенными поток  $O_2$  и большая доля анодного тока разряда, следствием чего является увеличение плотности плазмы и доли атомарных частиц кислорода, что влияет на условия формирования покрытий. Процессы в плазме такого разряда будут предметом отдельного более детального исследования.

Токи в цепях тигля  $I_1$  и анода  $I_2$  регулировались отдельно. К держателю образцов прикладывалось импульсное (50 kHz) напряжение смещения  $U$ . С тыльной стороны держателя образцов был установлен резистивный нагреватель 7, тепловое излучение которого обеспечивало регулируемый нагрев образцов, размещенных на держателе, вплоть до  $600^\circ\text{C}$ . Заслонка 8 между тиглем и образцами устанавливалась на стадии разогрева тигля. Образцы из нержавеющей стали AISI430 размером  $15 \times 15 \times 1 \text{ mm}$  механически полировались и очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне. На поверхность части образцов магнетронным распылением наносился подслои  $Cr_2O_3$  толщиной 200 nm. На держателе одновременно устанавливались два образца: с подслоем и без него.

После откачки камеры турбомолекулярным насосом до давления  $1 \cdot 10^{-3} \text{ Pa}$  проводился нагрев образцов и тигля до рабочих температур. Для этого подавался поток Ag и зажигался разряд с током 4 A, который перераспределялся между анодом и тиглем таким образом, что в течение 10 min ток в цепи тигля повышался от 0 до 3.5 A. Это обеспечивало нагрев тигля до  $\sim 950^\circ\text{C}$ , плавление и испарение Al. Задавалась величина тока нагревателя и устанавливалась требуемая температура образцов. Затем в камеру подавался  $O_2$  и задавались значения тока  $I_2$ , определяющего плотность ионного тока, и  $U$ , определяющего энергию ионов, в диапазонах  $I_2 = 8\text{--}20 \text{ A}$  и  $U = 25\text{--}250 \text{ V}$ . Осаждение покрытия проводилось при соотношении потоков Ag/ $O_2$ , равном 4/3, и общем давлении газовой смеси в камере 0.2 Pa. Покрытия толщиной  $1.5 \mu\text{m}$  наносились в течение 0.5 h, затем образцы охлаждались в вакууме до температуры  $50^\circ\text{C}$  в течение 40 min. Степень неоднородности распределения толщины покрытия на поверхности образца диаметром 40 mm не превышала 12%.

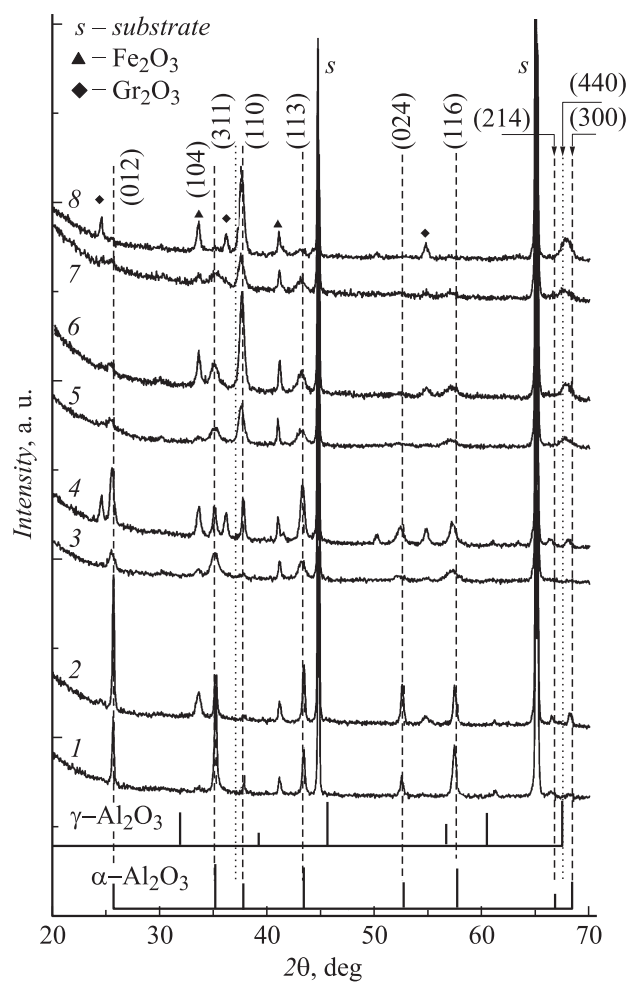


**Рис. 2.** Зависимости твердости (1, 2) и среднего размера областей когерентного рассеяния (3) от напряжения смещения образцов с подслоем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  (1) и без подслоя (2).

Для оценки степени кристалличности покрытия измерялась микро-твердость ( $H$ ) поверхности. Как известно, твердость аморфного  $\text{Al}_2\text{O}_3$  составляет порядка 5 GPa, тогда как твердость покрытия  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  достигает 28 GPa [8]. Толщина покрытий измерялась методом шарового истирания на приборе „Calotest“.

На рис. 2 приведены зависимости  $H$  от  $U$  для покрытий, полученных при  $I_2 = 10$  А, средней плотности ионного тока  $3 \text{ mA/cm}^2$  и температуре образцов  $600^\circ\text{C}$ . Величина  $H$  покрытий с подслоем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  достигает максимума (22 GPa) при  $U = 100$  В, при увеличении напряжения свыше 200 В величина  $H$  резко снижается. Максимальное значение  $H$  покрытий без подслоя (13 GPa) получено при  $U = 50$  В.

На рис. 3 приведены дифрактограммы, полученные на приборе XRD-7000 (Shimadzu) в медном излучении с монохроматором на дифрагированном пучке. Спектры покрытий с подслоем, осажденных в



**Рис. 3.** Дифрактограммы образцов AISI430 с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытием. Напряжение смещения: 1, 2 — 25, 3, 4 — 100, 5, 6 — 200, 7, 8 — 250 В. 1, 3, 5, 7 — образцы с  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -подслоем, 2, 4, 6, 8 — образцы без подслоя.

диапазоне значений  $U = 25\text{--}200$  В, содержат полный набор пиков, соответствующих  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ . С ростом  $U$  меняется текстура покрытия: сначала

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 с подслоем, полученным при  $U = 250$  V, пики  $\alpha$ -фазы исчезают, появляются рефлекс (400)  $\gamma$ -фазы и линии, соответствующие  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Интенсивный спектр  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  для покрытий без подслоя наблюдается только при минимальном  $U = 25$  V. С ростом  $U$  пики  $\alpha$ -фазы резко уменьшаются по амплитуде и значительно уширяются. Интенсивный рефлекс (400)  $\gamma$ -фазы возникает уже при  $U = 200$  V.

С использованием результатов рентгенофазового анализа (РФА) по формуле Шеррера определены средние размеры областей когерентного рассеяния (CSR), зависимость которых от  $U$  приведена на рис. 2. С увеличением  $U$  от 25 до 100 V размер субзерен  $\alpha$ -фазы уменьшается с 60 до 20 nm, при  $U$  более 200 V CSR снижается до 10 nm.

Из совокупности полученных результатов следует, что на подложках с изоструктурным подслоем  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при температуре  $600^\circ\text{C}$  и постоянном отношении скорости испарения и плотности ионного тока фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  формируется в диапазоне энергий ионов 25–200 eV, причем для получения наиболее плотных и твердых покрытий с размером субзерен 20 nm требуется повышенная энергия ионов 100–200 eV. Уменьшение размера субзерен до 10 nm при более высокой энергии ионов (250 eV) препятствует стабилизации  $\alpha$ -фазы. Известно, что формирование  $\gamma$ -фазы, характеризующейся более низкой поверхностной энергией, чем у  $\alpha$ -фазы, становится энергетически выгодным при удельной площади поверхности свыше  $125\text{ m}^2/\text{g}$  [9]. Появление слабых линий  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в спектре с интенсивными линиями  $\alpha$ -фазы ранее наблюдалось для покрытия  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , полученного методом реакционно-магнетронного распыления при температуре  $750^\circ\text{C}$  и максимальном напряжении смещения 300 V [10], однако полное исчезновение  $\alpha$ -фазы при достижении некоторой пороговой энергии ионов ранее не наблюдалось.

Формирование  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  на подложках без подслоя обусловлено наличием  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ , образующегося на поверхности нержавеющей стали при ее взаимодействии с атмосферой. Такие покрытия имеют низкую величину  $H$  во всем диапазоне изменения  $U$ . В экспериментах с предварительной очисткой поверхности подложек ионным распылением при низких  $U$  формировались аморфные и аморфно-кристаллические покрытия,  $H$  которых возрастала с увеличением  $U$  и соответственно доли кристаллической фазы в покрытии. Подобное изменение свойств покрытий

$\text{Al}_2\text{O}_3$  ранее наблюдалось при нанесении магнетронным распылением с ионным сопровождением в диапазоне температур 300–600°C [11]. В наших экспериментах аморфно-кристаллическое состояние покрытия при малых напряжениях смещения было подтверждено методом инфракрасной спектроскопии нарушенного полного внутреннего отражения. Формирование  $\gamma$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  фиксировалось методом РФА при достижении энергии ионов 100–150 eV.

Отношение величины ионного флюенса к числу атомов в покрытии на единицу поверхности, определяющее интенсивность ионного воздействия, оказалось близким к единице. Таким образом, средняя энергия, выделяющаяся в растущем покрытии при бомбардировке ионами, составляла в экспериментах 25–200 eV в расчете на один атом. Удельный энергосклад ионной бомбардировки, при котором обеспечивается формирование плотной наноструктурной  $\alpha$ -фазы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  с  $H = 22$  GPa, составил 3.6–7.2 MJ/cm<sup>3</sup>.

Таким образом, впервые получены однофазные покрытия  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  методом реакционного анодного испарения Al в условиях интенсивного ионного сопровождения. Показано, что при использовании изоструктурного подслоя на поверхности нержавеющей стали такое покрытие формируется при температуре образцов 600°C в широком диапазоне значений напряжения смещения 25–200 V, однако максимальная микротвердость покрытия (20 GPa) и наименьший размер субзерен (20 nm) достигаются при энергии ионов 100–200 eV. При более высоких напряжениях смещения и при использовании предварительной ионной очистки поверхности стали от оксида в покрытии формируется только  $\gamma$ -фаза  $\text{Al}_2\text{O}_3$ . Достигнута высокая скорость (до 3  $\mu\text{m}/\text{h}$ ) осаждения покрытий из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ .

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

## Список литературы

- [1] *Ruppi S.* // Int. J. Refract. Met. Hard Mater. 2005. V. 23. P. 306.
- [2] *Morgner H.* et al. // Surf. Coat. Technol. 1998. V. 108-109. P. 513.
- [3] *Cloud A.N.* et al. // Surf. Coat. Technol. 2008. V. 203. P. 808.
- [4] *Snyder R.* et al. // Surf. Coat. Technol. 2009. V. 204. P. 215.
- [5] *Andersson et al.* // J. Vac. Sci. Technol. A. 2004. V. 22. P. 117.



- [6] *Selinder T.I.* et al. // *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* 2009. V. 27. P. 507.
- [7] *Гаврилов Н.В., Меньшаков А.И.* // *Письма в ЖТФ.* 2012. Т. 38. В. 22, С. 58.
- [8] *Kumar R.* et al. // *Int. J. Current Engin. Technol.* 2013 V. 3. P. 1679.
- [9] *McHale J.M.* et al. // *Science.* 1997. V. 277. P. 788.
- [10] *Yamada-Takamura Y.* et. al. // *Surf. Coat. Technol.* 2001. V. 142-144. P. 260.
- [11] *Kohara T.* et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2004. V. 185. P. 166.