

# Влияние параметров ионного потока на структуру и свойства покрытий из $\alpha$ -оксида алюминия, получаемых в дуговом разряде реактивным анодным испарением с ионным сопровождением

Н.В. Гаврилов, А.С. Каменецких, П.В. Третников, А.В. Чукин

Институт электрофизики Уральского отделения Российской академии наук Россия, 620016, Екатеринбург  
e-mail: alx@ier.uran.ru

DOI 10.31554/978-5-7925-0524-7-2018-126-133

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  $Al_2O_3$ , формирующейся на подложке из нержавеющей стали с изоструктурным  $Cr_2O_3$  подслоем при 600 °С.

## Введение

Существует несколько кристаллических модификаций оксида алюминия, среди которых единственной термодинамически стабильной является  $\alpha$ -фаза, твердость которой достигает 25 ГПа, а температура плавления - 2044 °С [1]. Благодаря сочетанию электрофизических и оптических свойств, высокой твердости, термостойкости, химической инертности, а также теплозащитных характеристик тонкие пленки  $Al_2O_3$  являются перспективным материалом для широкого спектра применений. Покрытия из  $\alpha$ - $Al_2O_3$  получают химическим осаждением из паровой фазы при температуре ~1000 °С [2]. Плазменная активация рабочей среды в процессе осаждения покрытия позволяет снизить температуру кристаллизации покрытия до 700 °С [3]. Более низкие температуры формирования  $\alpha$ - $Al_2O_3$  покрытий достигнуты методами физического осаждения с интенсивным ионным сопровождением и использованием изоструктурного подслоя из оксида хрома, который облегчает формирование зародышей  $\alpha$ -фазы на поверхности подложки [4].

Получение однофазных покрытий  $\alpha$ - $Al_2O_3$  затруднено тем, что  $\gamma$ -модификация  $Al_2O_3$  имеет более низкую поверхностную энергию, поэтому она стабильна при малом размере кристаллитов (до 12 nm) [5], что обуславливает преимущественный рост  $\gamma$ -фазы в условиях интенсивного ионного воздействия, способствующего увеличению числа центров кристаллизации и уменьшению размера кристаллитов.

Наиболее детально исследовано влияние параметров ионного потока на структуру и свойства  $\gamma$ - $Al_2O_3$  покрытий, получаемых методом реактивного магнетронного распыления (RMS) [6]. С использованием RMS при дополнительной генерации плазмы высокочастотным (RF) разрядом однофазные  $\gamma$ - $Al_2O_3$  покрытия формировались при температурах свыше 600 °С и энергии ионов 70 - 140 eV. В диапазоне температур 300 - 600 °С при энергии ионов ~70 eV формировались аморфно-кристаллические покрытия, микротвердость которого увеличивалась с повышением мощности RF разряда. Было установлено, что рост микротвердости связан с формированием и ростом концентрации в аморфной фазе 100 nm кластеров, состоящих из кристаллитов  $\gamma$ -фазы с размером около 5 nm.

В работе [7] для анализа результатов экспериментов по получению покрытий методом RMS при различной энергии ионов и отношения потока ионов к полному потоку частиц, формирующих покрытие,  $j_i/j_a$  использовали обобщенный параметр  $d_{pa}$  – число смещений на атом, который определяется произведением числа смещенных атомов на ион на  $j_i/j_a$ . При амплитуде напряжения смещения 50 - 300 V и температуре 500 °С покрытия были рентгеноаморфными вплоть до достижения значений  $d_{pa} > 0,8$ . С увеличением температуры до 550 °С  $\gamma$ - $Al_2O_3$  покрытия формировались при  $d_{pa} > 0,6$ , а при 600 °С все покрытия были кристаллическими. Минимальное значение отрицательного 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  $\text{Ar-O}_2$  газовой смеси с катодным пятном на алюминии, применялся в [8]. В диапазоне энергий ионов 40 - 200 eV при температуре 720 °C на подложке из Si без изоструктурного подслоя 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 энергетического спектра ( $>100$  eV). При температуре образцов менее 500 °C и потенциале смещения -50 V были получены аморфные покрытия, при потенциале -100 V и температуре свыше 700 °C наблюдалась смесь  $\alpha$ - и  $\gamma$ -фаз, а в диапазоне 700 - 200 °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  $\text{dra}$  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 алюминия 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 подавался кислород. Такой подход позволил управлять скоростью испарения Al и регулировать степень ионизации плазмы и диссоциации кислорода. Поскольку испаренные атомы алюминия

поступают в объем с тепловой энергией, ионизация газовой смеси происходит в разрядном промежутке, а слой пространственного заряда у подложки является бесстолкновительным, то энергия ионов на поверхности покрытия определялась, в основном, величиной потенциала смещения.

Плотность ионного тока на растущую поверхность покрытия регулировалась изменением величины анодного тока, а температура образцов задавалась радиационным нагревателем. Возможность независимой регулировки в широких пределах 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 °C и неизменных газовых условиях в реакционном объеме.

## Методика эксперимента

Ток разряда с самонакаливаемым полым катодом 1, изготовленным из нитрида титана, регулировался в пределах 2 - 32 А и распределялся между неохлаждаемым анодом-тиглем 2 (далее - тигель) с помещенной внутрь навеской алюминия и полым анодом (далее - анод) 3 системы ионизации (рис. 1). Самонакаливаемый катод стабильно при раздельной подаче  $\text{O}_2$  через внутреннюю полость анода непосредственно в реакционный объем. В малой входной апертуре анода ( $1 \text{ cm}^2$ ) оказываются совмещенными поток  $\text{O}_2$  и большая доля анодного тока разряда, следствием чего является увеличение плотности плазмы и доли атомарных частиц кислорода, что влияет на условия формирования покрытий.

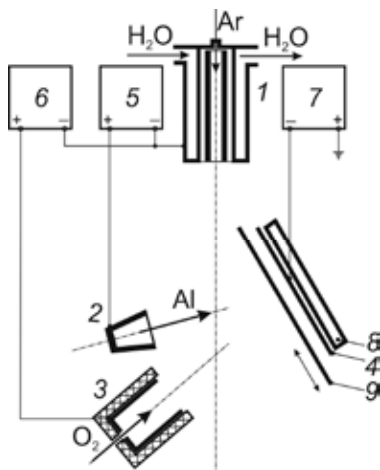


Рис. 1. Схема устройства для нанесения покрытий. 1 – самонакаливаемый полый катод, 2 – тигель, 3 – анод, 4 – держатель образцов, 5-7 – блоки питания, 8 – нагреватель, 9 – заслонка.

Тигель с характерным размером полости 8 mm был изготовлен из графита марки МГ-1. Анод из нержавеющей стали имел принудительное водяное охлаждение и помещался в керамический экран. Плоский держатель образцов 4 площадью 40x70 mm<sup>2</sup> был установлен на расстоянии 60 mm от тигля. Токи в цепях тигля  $I_c$  и анода  $I_a$  регулировались отдельно с помощью источников питания 5, 6. К держателю образцов прикладывалось импульсное напряжение смещения (50 кГц, 10 мкс). С тыльной стороны держателя образцов был установлен нагреватель 7, тепловое излучение которого обеспечивало регулируемый нагрев размещенных на держателе образцов до 800 °С. Температура тигля и держателя образцов измерялась хромель-алюмелевыми термопарами. Заслонка 8 устанавливалась между тиглем и держателем образцов на стадии разогрева тигля.

Образцы из нержавеющей стали AISI430 с размерами 15×15×1 mm механически полировались и очищались в ультразвуковой ванне в ацетоне. Затем на поверхность части образцов магнетронным распылением наносился подслой Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> толщиной 200 nm.

После загрузки в тигель навески Al весом 0,1 g и установки на держателе образцов камера откачивалась турбомолекулярным насосом до давления  $1 \cdot 10^{-3}$  Pa и проводился нагрев образцов и тигля до рабочих температур. Для этого

через катодную полость подавался аргон и зажигался разряд между катодом и анодом с током 4 A. После нагрева катода и перехода разряда из режима тлеющего разряда в дуговой режим ток в цепи тигля повышали до 3,5 A, что обеспечивало его нагрев до ~950 °С, плавление и испарение Al. Устанавливалась величина тока через нагреватель, определяющая температуру образцов. После достижения требуемых температур тигля и образцов в камеру подавался кислород и задавались требуемые значения тока в цепи анода (2 - 32 A) и напряжения смещения (25 - 400 В). Затем открывалась заслонка и проводилось осаждение покрытия. Соотношение потоков Ag/O<sub>2</sub> составляло 40/30 (см<sup>3</sup>/мин), общее давление газовой смеси в камере в процессе нанесения покрытия составляло 0,3 Pa. Кристаллические покрытия толщиной 1,5 мкм наносились в течение 25 min, затем образцы остывали в вакууме до температуры 50 °С в течение 40 min.

Толщину покрытий измеряли методом абразивного износа с помощью прибора Calotest (CSM Instruments). Твердость и модуль упругости покрытий измеряли при нагрузке 10 мН с помощью динамического твердомера DUN-211/211S (Shimadzu). Структура покрытий в поперечном сечении образцов, полученном методом хрупкого скола, исследовалась на растровом электронном микроскопе LEO 982 (LEO).

Рентгенофазовый анализ покрытий проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в излучении Cu-K<sub>α</sub> с графитовым монохроматором на вторичном пучке.

### Результаты эксперимента

Плотные аморфные покрытия толщиной до 10 μm с гладкой поверхностью и твердостью 5-10 GPa были получены без ионного сопровождения при температуре образцов <300 °С, скорость осаждения достигала 10 μm/h.

На образцах без Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> подслоя, поверхность которых подвергалась предварительной очистке ионным распылением, в диапазоне температур 400 - 600 °С 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 изоструктурным подслоем при температуре образцов  $T = 600$  °С, в каждой из которых варьировался один из двух параметров: отрицательное напряжение смещения  $U$  и средняя плотность ионного тока  $j$ . При описании условий эксперимента приводятся значения измерявшегося непосредственно в эксперименте анодного тока  $I_a$ , величина  $j$  линейно зависит от  $I_a$  в диапазоне токов 8 - 32 А. При меньших токах линейность нарушается из-за сопоставимости величин тока в цепи тигля и анода. При токе  $I_a = 10$  А плотность составляла  $j = 3$  мА/см<sup>2</sup>.

На рис. 2 приведены зависимости микротвердости  $H$ , модуля упругости  $E$ , среднего размера областей когерентного рассеяния (CSR) и внутренних напряжений в покрытиях  $\sigma$  от  $U$  для покрытий, полученных при  $I_a = 10$  А. Величина внутренних напряжений определялась из

соотношения:  $\sigma = E/2\mu \Delta d/d$  (где  $\mu$  – коэффициент Пуассона) [11]. Результаты вычислений являются оценочными, поскольку не учитывают влияние таких факторов, как распределение полей локальных внутренних напряжений в окрестности границ зерен, и приводятся для сравнительного анализа образцов. Вклад напряжений, вызванных различием коэффициентов теплового расширения материала подложки и покрытия, незначителен -  $6 \cdot 10^{-3}$  ГПа.

При  $U$  менее 50 В величина  $H$  составляет  $\sim 10$  ГПа,  $E \sim 220$  ГПа, а размер ОКР 60 нм. С ростом  $U$  до 100 В величина  $H_\mu$  быстро увеличивается с до 24 ГПа, а размер CSR уменьшается до 20 нм. В диапазоне напряжений 100 - 200 В величины  $H$  и ОКР изменяются слабо. С ростом напряжения от 200 до 250 В величина  $H$  снижается до 23 ГПа, CSR уменьшается до 10 нм. Величина  $E$  достигает максимального значения  $\sim 350$  ГПа при  $U = 150$  В и снижается до 280 ГПа с увеличением  $U$  от 150 до 250 В. Уровень внутренних напряжений достигает 3,7 ГПа при  $U = 200$  В и снижается на порядок величины при увеличении  $U$  до 250 В.

На рис. 3 приведены дифрактограммы покрытий, которые содержат полный набор основных пиков, характеризующих  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (PDF 01-088-0826). 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 (400)  $\gamma$ - фазы (PDF 01-070-9085).

На рис. 4 приведены зависимости  $H$ ,  $E$ , ОКР и  $\sigma$  от величины анодного тока для покрытий, полученных при напряжении смещения  $U = 100$  В и температуре образцов 600 °С. Резкие изменения  $H$  и  $E$  наблюдаются при малых (<4 А) и больших (>24 А) токах. Уровень внутренних напряжений резко увеличивается до  $\sim 3$  ГПа при росте анодного тока до 4 А, достигает 4,5 ГПа при токе 24 А и снижается на порядок величины при дальнейшем увеличении тока. Рост плотности ионного тока вследствие увеличения анодного тока

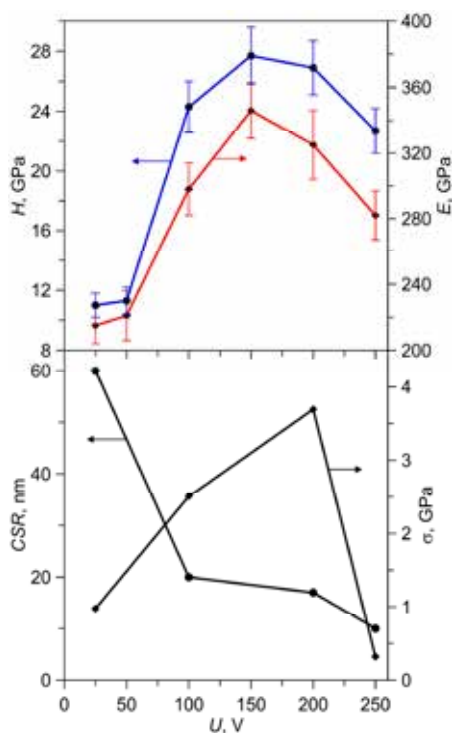


Рис. 2. Зависимости твердости, модуля упругости, среднего размера ОКР и внутренних напряжений покрытий от напряжения смещения. Ток на анод 10 А.

при неизменной энергии ионов приводит к немонотонному изменению среднего размера ОКР, который достигает минимального значения 15 nm при токе на анод 16 А.

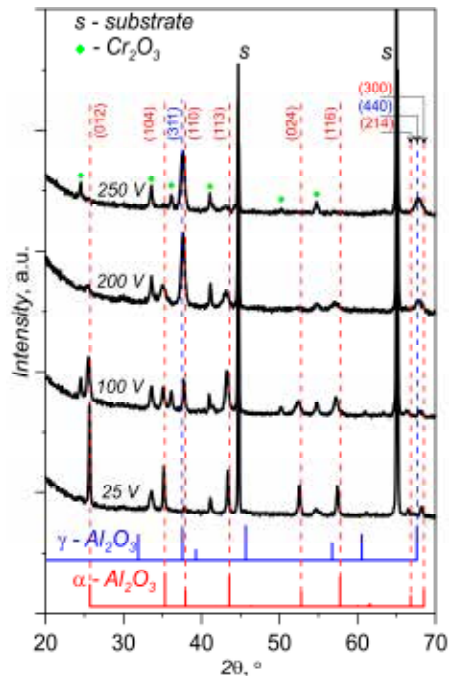


Рис. 3. Дифрактограммы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытий, полученных при различных напряжениях смещения, токе на анод 10 А и температуре 600 °С.

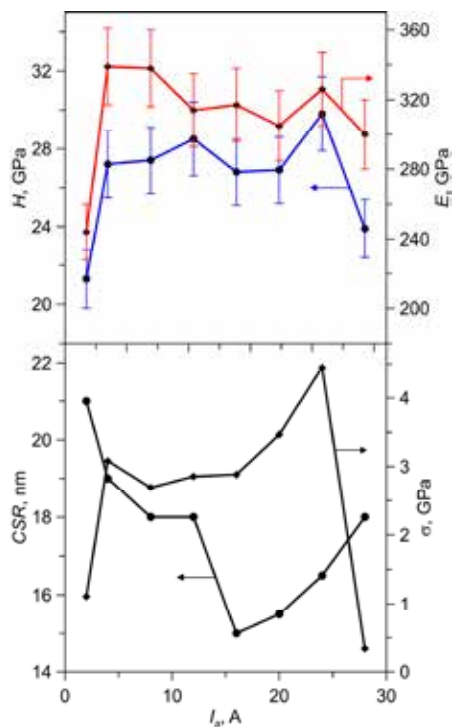


Рис. 4. Зависимости твердости, модуля упругости, среднего размера ОКР и внутренних напряжений покрытий от тока на анод. Напряжение смещения 100 V.

На рис. 5 приведены дифрактограммы этих покрытий, из которых видно, что фаза α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> присутствует во всех образцах. В пределах данной серии интенсивности рефлексов фазы растут по мере увеличения тока. При этом наблюдаются изменения в текстуре кристаллитов. Покрытие, полученное при максимальном токе 28 А, имеет очень сильную текстуру (110).

На дифрактограмме образца, полученного при минимальном токе 2 А на углах дифракции 30-40° видно небольшое гало уровня фона, что указывает на присутствие в этом образце аморфной компоненты. В остальных образцах этой серии аморфной компоненты не обнаружено. Фаза γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> обнаружена в образцах, полученных при токах 2 А и 4 А (основные линии дифракции на 37,5; 45,5 и 66°), причем содержание этой фазы в образце 2 А существенно выше, чем в образце 4 А, что говорит о подавлении формирования γ-фазы при увеличении тока.

На рис. 6 приведены зависимости H, ОКР и σ от величины анодного тока для покрытий, полученных при более низком напряжении смещения U = 50 V и температуре образцов 600 °С. Покрытия

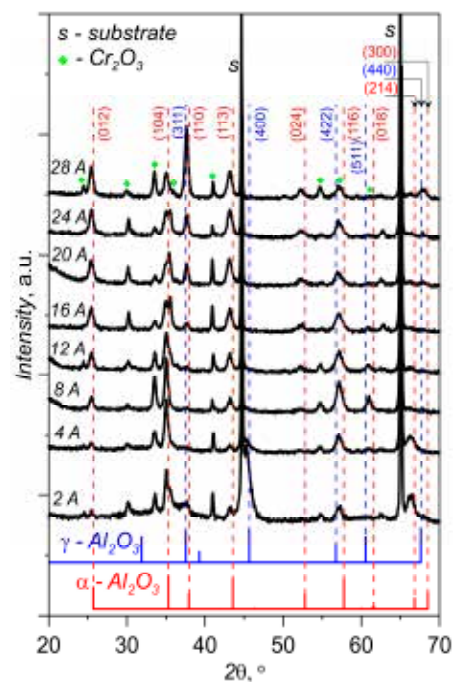


Рис. 5. Дифрактограммы Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> покрытий, полученных при различных токах на анод, напряжении смещения 100 V и температуре 600 °С.

имеют низкую  $H$ , которая при токах свыше 16 А примерно постоянна и составляет, в среднем, около 13,5 GPa. Величина ОКР монотонно снижается от 79 до 22 nm с ростом тока от 8 до 28 А. В диапазоне токов 12-16 А  $\sigma$  возрастает с 2,4 до 2,8 GPa, затем практически не меняется.

В спектрах покрытий (рис. 7) доминируют линии  $\alpha$ -фазы и наблюдаются следы  $\gamma$ -фазы, содержание которой находится на уровне нескольких %. Получить серии образцов с покрытиями, в которых стабильной и единственной фазой в достаточно широком диапазоне изменения плотности ионного тока и энергии ионов является  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ , при температуре 500 °C оказалось невозможно из-за преимущественного формирования смесей  $\alpha$  и  $\gamma$ -фаз или отслоения покрытий. На дифрактограмме покрытия, полученного при температуре 500 °C, анодном токе 24 А, пики кристаллических фаз имеют низкую интенсивность. Средний размер ОКР составил 14 nm, а величина  $\sigma$  – 3,7 GPa.

### Обсуждение результатов.

Особенностью использованного метода термического испарения является невысокая тепловая энергия испаряемых атомов (менее 0,1 eV), тогда как при катодном распылении средние энергии распыляемых частиц составляют (1-10 eV), а энергия однозарядных ионов, образуемых в катодном пятне дугового разряда, составляет несколько десятков eV [12]. Столь значительное различие в энергии конденсирующихся частиц способно оказать влияние на структуру 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.

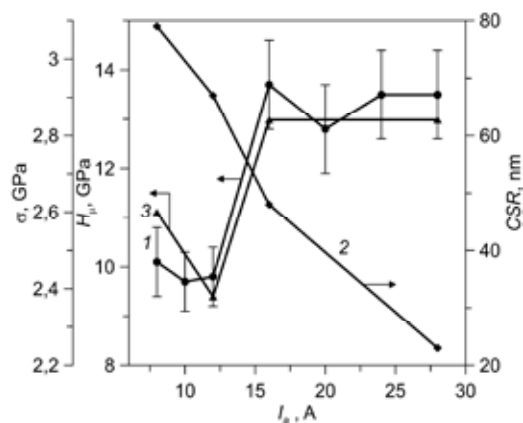


Рис. 6. Зависимости твердости (1), среднего размера ОКР (2) и внутренних напряжений покрытий (3) от тока на анод 10 А. Напряжение смещения 50 V.

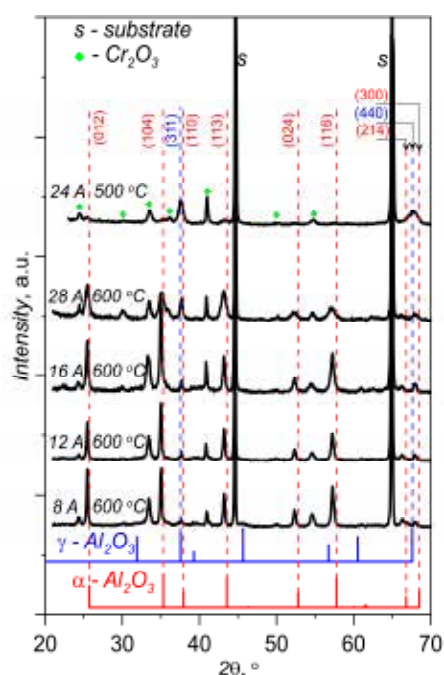


Рис. 7. Дифрактограммы  $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий, полученных при различных токах на анод, напряжении смещения 50 V.

Из полученных в работе результатов следует, что влияние энергии ионов на формирование  $\alpha$ -фазы при наличии  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  подслоя заключается в уменьшении размера кристаллитов и росте внутренних напряжений в покрытиях с ростом  $U$  (рис. 2), что приводит к увеличению плотности структуры и повышению микротвердости 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 внутренних

напряжений. При  $j = 3 \text{ mA/cm}^2$  этот переход наблюдался при напряжении смещения 250 V. Низкая интенсивность ионного воздействия ( $U < 100 \text{ V}$ ) приводит к формированию  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытий с низкой микротвердостью (до 8 GPa) и микроструктурой, имеющей пониженную плотность.

При изучении  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытий измерение микротвердости поверхности используется в качестве экспресс-метода оценки степени кристалличности покрытий [11]. Как известно, твердость аморфного оксида алюминия составляет порядка 5 ГПа, тогда как твердость объемных образцов  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  – 15-20 GPa [1]. В аморфно-кристаллическом состоянии  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытий значения микротвердости 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 микротвердостью, которая растет по мере увеличения интенсивности ионной обработки. Однако, если для  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  рост микротвердости обусловлен увеличением числа и размеров кристаллитов в процессе кристаллизации, то для  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  рост микротвердости связан с увеличением плотности покрытия вследствие изменение его кристаллической структуры, при этом, размер зерна, напротив, уменьшается.

Влияние  $j$  при постоянном  $U$  проявляется в существовании некоторой минимальной пороговой плотности тока, выше которой в покрытии на изоструктурном подслое формируется только  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  (рис. 4). При  $U = 100 \text{ V}$  пороговый уровень  $j$  составил  $2,4 \text{ mA/cm}^2$ . С ростом плотности тока возрастает уровень внутренних напряжений в покрытиях, меняется текстура покрытия, но размер зерна сохраняется примерно постоянным. При плотности тока около  $8 \text{ mA/cm}^2$  наблюдается резкое снижение уровня внутренних напряжений и формирование преимущественной текстуры, однако структура  $\alpha$ -фазы при этом сохраняется. В таком режиме получены  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  покрытия толщиной до  $10 \mu\text{m}$  с хорошей адгезией к подложке.

Оценочная величина отношения флюенса ионов к числу атомов в покрытии единичной площади толщиной  $1,5 \mu\text{m}$ , полученном за 25 min при плотности ионного тока  $3 \text{ mA/cm}^2$  и энергии ионов 100 eV, составила 1,4. Минимальная интенсивность ионной бомбардировки, при которой обеспечивается формирование  $\alpha$ -фазы, оцененная по числу смещений атомов кристаллической решетки с использованием полученной в [12] расчетной зависимости, оказывается примерно на порядок выше, чем при формировании  $\gamma$ -фазы при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  методом RMS [11].

Выбор постоянного параметра  $U$  и  $I_a$  в описанных выше двух сериях экспериментов был основан на предварительных результатах оптимизации режимов. Снижение напряжения смещения до 50 V привело к значительному уменьшению микротвердости покрытий во всем диапазоне токов. При монотонном снижении величины ОКР с ростом тока не было достигнуто характерное значение  $15 \mu\text{m}$ , которое сохранялось постоянным в опытах при  $U = 100 \text{ V}$ . Если исходить из примерно четырехкратного снижения величины  $d_{\text{ра}}$  при уменьшении энергии ионов со 100 до 50 eV, то для достижения сопоставимого уровня  $d_{\text{ра}}$  рабочий диапазон значений токов должен начинаться не с 8 A, а с 32 A, что качественно объясняет низкую твердость покрытий, полученных при токах 8 - 28 A.

Наиболее вероятной причиной преимущественного отслоения покрытий, наносимых при низкой плотности ионного тока и повышенной энергии ионов, является высокий уровень внутренних напряжений в покрытиях. В соответствии с моделью формирования напряжений сжатия в тонких пленках при ионной бомбардировке [13] напряжения сжатия возрастают как при уменьшении нормализованного ионного потока, который в этих экспериментах составлял менее 1, так и пропорционально  $(eU)^{1/2}$ , где  $eU$  – энергия ионов.

Столбчатая микроструктура покрытий, полученных при гомологической температуре  $T/T_m \sim 0,38$ ,

определяющейся отношением температуры подложки  $T$  к температуре плавления  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  ( $T_m = 2323 \text{ K}$ ), качественно соответствует зоне 2 модели структурных зон [14] с учетом ионного воздействия [15].

### Заключение

Методом реакционного термического испарения с ионным сопровождением получены покрытия из  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  на металлической подложке с изоструктурным  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  подслоем при  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  и изучено влияние параметров ионного потока на структуру и свойства покрытий.

Установлено, что в условиях эксперимента  $\alpha$ -фаза формируется в диапазоне энергий ионов  $25 - 200 \text{ eV}$ , при этом увеличение энергии ионов приводит к снижению размера кристаллитов до  $10 \text{ }\mu\text{m}$ , росту микроискажений кристаллической решетки до  $0,6 \%$  и формированию  $\gamma$ -фазы.

Микротвердость  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий возрастает при увеличении энергии ионов от  $25$  до  $100 \text{ eV}$  от  $\sim 10 \text{ GPa}$  до значений, характерных для объемного корунда ( $25 \text{ GPa}$ ). В отличие от  $\gamma$ -фазы рост микротвердости с увеличением энергии ионов 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  $100 \text{ eV}$ . При меньшей плотности тока в покрытии формируется смесь фаз и появляется аморфная составляющая. 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).

При низкой энергии ионов ( $50 \text{ eV}$ ) не удается увеличить твердость  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытий свыше  $14 \text{ GPa}$  путем увеличения плотности ионного тока до  $8 \text{ mA/cm}^2$ , а при низкой плотности ионного тока ( $\sim 1 \text{ mA/cm}^2$ ) и повышенной энергии ионов (до  $300 \text{ eV}$ ) в покрытиях возникают высокие сжимающие напряжения, приводящие к отслоению покрытий.

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 – 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  $600 \text{ }^\circ\text{C}$  реактивным магнетронным распылением.

*Работа выполнена при поддержке РФФИ, проект № 17-08-00942-а.*

### Литература

1. W.N. Gitzen, Alumina as a Ceramic Material, American Ceramic Society, Columbia, 1970.
2. B. Lux, C. Colombier, H. Altena, K. Stjernberg // Thin Solid Films 138 (1986) 49.
3. Ch. Taschner, B. Ljungberg, V. Alfredsson, I. Endler, A. Leonhardt // Surf. Coat. Technol. 108–109 (1998) 257–264.
4. P. Jin, G. Xu, M. Tazawa, K. Yoshimura, D. Music, J. Alami, U. Helmersson // J. Vac. Sci. Technol. A 20 (2002) 2134–2136.
5. J.M. McHale, A. Auroux, A.J. Perrotta, A. Navrotsky // Science 277 (1997) 788.
6. M. Sridharan, M. Sillassen, J. Bottiger, J. Chevallier, H. Birkedal // Surf. Coat. Technol. 202 (2007) 920–924.
7. M. Prenzel, A. Kortmann, A. Stein, A. Keudell, F. Nahif, J.M. Schneider // J. Appl. Phys. 114 (2013) 113301.
8. K. Sarakinos, D. Music, F. Nahif, K. Jiang, A. Braun, C. Zilkens, J.M. Schneider // Physica Status Solidi (RRL) 4 (2010) 154–156.
9. J. Rosen, S. Mraz, U. Kreissig, D. Music, J.M. Schneider // Plasma Chem. Plasma Proces., 25 (2005) 303–317.
10. N.V. Gavrilov, A.S. Kamenetskikh, P.V. Tretnikov, A.V. Chukin // PJTF 20 (2017) 86–94
11. C. I. Noyan and B. J. Cohen, Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpolation, Springer, New York, 1987.
12. Yu.P. Raizer. Gas Discharge Physics. Springer, New York, 1997.
13. C.A. Davis // Thin Solid Films. 226 (1993) 30–34.
14. J.A. Thornton, Deposition technologies for films and coatings. Development and applications, Noyes Publications, New Jersey, 1982.
15. P.J. Kelly, R.D. Arnell // J. Vac. Sci. Technol. A 16 (1998) 2858–2869.