

Краткие сообщения

13

Исследование влияния параметров осаждения на структуру и физико-химические свойства защитных покрытий из Al_2O_3

© А.Д. Погребняк,¹ Ф.Ф. Комаров,² А.Ш. Каверина,¹ О.В. Соболев,³
Ю.Н. Тюрин,⁴ А.И. Купчишин,⁵ М.К. Кылышканов⁶

¹ Сумский государственный университет,
40007 Сумы, Украина

² Белорусский государственный университет,
220030 Минск, Белоруссия

³ Харьковский политехнический университет,
61002 Харьков, Украина

⁴ Институт электросварки им. Е.О. Патона НАН Украины,
03680 Киев, Украина

⁵ Казахский национальный педагогический университет,
050010 Алматы, Республика Казахстан

⁶ Восточно-Казахстанский государственный технический университет им. Д. Серикбаева,
070004 Усть-Каменогорск, Республика Казахстан
e-mail: mixifox@mail.ru

(Поступило в Редакцию 10 октября 2012 г. В окончательной редакции 29 января 2013 г.)

Три серии образцов покрытий Al_2O_3 были получены методом микродугового оксидирования при различных условиях осаждения. Они были исследованы с помощью SEM-микроскопии с EDXS, RBS и рентгенофазового анализа XRD. Дефекты и поры в покрытии были исследованы методом позитронной аннигиляционной спектроскопии (PALS) при комнатной температуре, без вакуума. В процессе исследования не обнаружено образование нанометровых пор. Показано, что, меняя условия электролитно-плазменной обработки, можно изменять концентрацию и соотношение разного типа вакансионных дефектов в покрытии из Al_2O_3 .

Метод электролитно-плазменного оксидирования (или микродугового оксидирования) является одним из наиболее продуктивных и экономически эффективных методов получения оксидных покрытий. Полученные образцы обычно обладают высокими физико-химическими свойствами: стойкостью к высоким температурам и агрессивным средам, высокой адгезией к подложке. К недостаткам можно отнести наличие пор (от 0.5 до 2 vol.%), а также проникновение в покрытие неконтролируемых примесей из раствора электролита, в котором осуществляется оксидирование. Толщина получаемых оксидных покрытий в зависимости от электрического поля может варьировать в пределах 5–1000 μm [1–4].

Образцы Al_2O_3 были получены методом микродугового оксидирования. Нанесение осуществлялось на подложку из технического алюминия марки АД1 (состав: Al — 99.3%, Fe — 0.3, Si — 0.3, Cu — 0.05, Mg — 0.05%). Толщина полученных покрытий составила 45–50 μm . Технологические параметры осаждения приведены ниже в табл. 1.

Фазовый состав и структурное состояние исследовались методом рентгеновской дифракции на дифрактометре ДРОН-3М в излучении Cu-K α с использованием во вторичном пучке графитового монохроматора. Съемка дифракционного спектра для фазового анализа прово-

дилась по схеме сканирования $\theta-2\theta$ с фокусировкой по Брегу-Брентано в интервале углов от 15 до 90°. Съемка осуществлялась в поточечном режиме с шагом сканирования $\Delta(2\theta) = (0.05-0.2)^\circ$ и длительностью накопления импульсов в каждой точке 20–40 (в зависимости от ширины и интенсивности дифракционных максимумов).

XRD-анализ показал, что в образце 1 (рис. 1, кривая 1) содержание Al_2O_3 кристаллической фазы с гексагональной решеткой ($\gamma-Al_2O_3$) составляет около 60 vol.%, с ромбоэдрической решеткой ($\alpha-Al_2O_3$) около 35 vol.% и с кубической ($\eta-Al_2O_3$) менее 3 vol.%. В образце 2 (рис. 1, кривая 2) обнаружено формирование аморфной фазы (гало в интервале углов 20°–40°) около 10 vol.%. Содержание Al_2O_3 кристаллической фазы с гексагональной решеткой около 30 vol.%, с ромбоэдрической решеткой $\alpha-Al_2O_3$ около 60 vol.% и с кубической ($\eta-Al_2O_3$) — около 10 vol.%.

Судя по кривой 3 (гало в интервале углов 20–40°), в покрытии 3 достаточно большое количество (около 20 vol.%) аморфной фазы, содержание Al_2O_3 кристаллической фазы с гексагональной решеткой ($\gamma-Al_2O_3$) около 24 vol.%, а с ромбоэдрической решеткой около 70 vol.% и с кубической решеткой ($\eta-Al_2O_3$) — около 6 vol.%.

Таблица 1. Параметры образцов из алюминия, подвергающихся оксидированию

№ образца	Режимы оксидирования образцов при напряжении источника							
	300 V		400 V		500 V		400 V	
	эл. ток, А	время оксидирования, min	эл. ток, А	время оксидирования, min	эл. ток, А	время оксидирования, min	эл. ток, А	время оксидирования, min
1	2 → 0	1	1.5 → 0	30	3 → 0	1	0.2 → 0	5
2	2 → 0	2	2 → 0	25	1.5 → 0	1	0	5
3	2 → 0	5	1.5 → 0	30	3 → 1	10	0	3

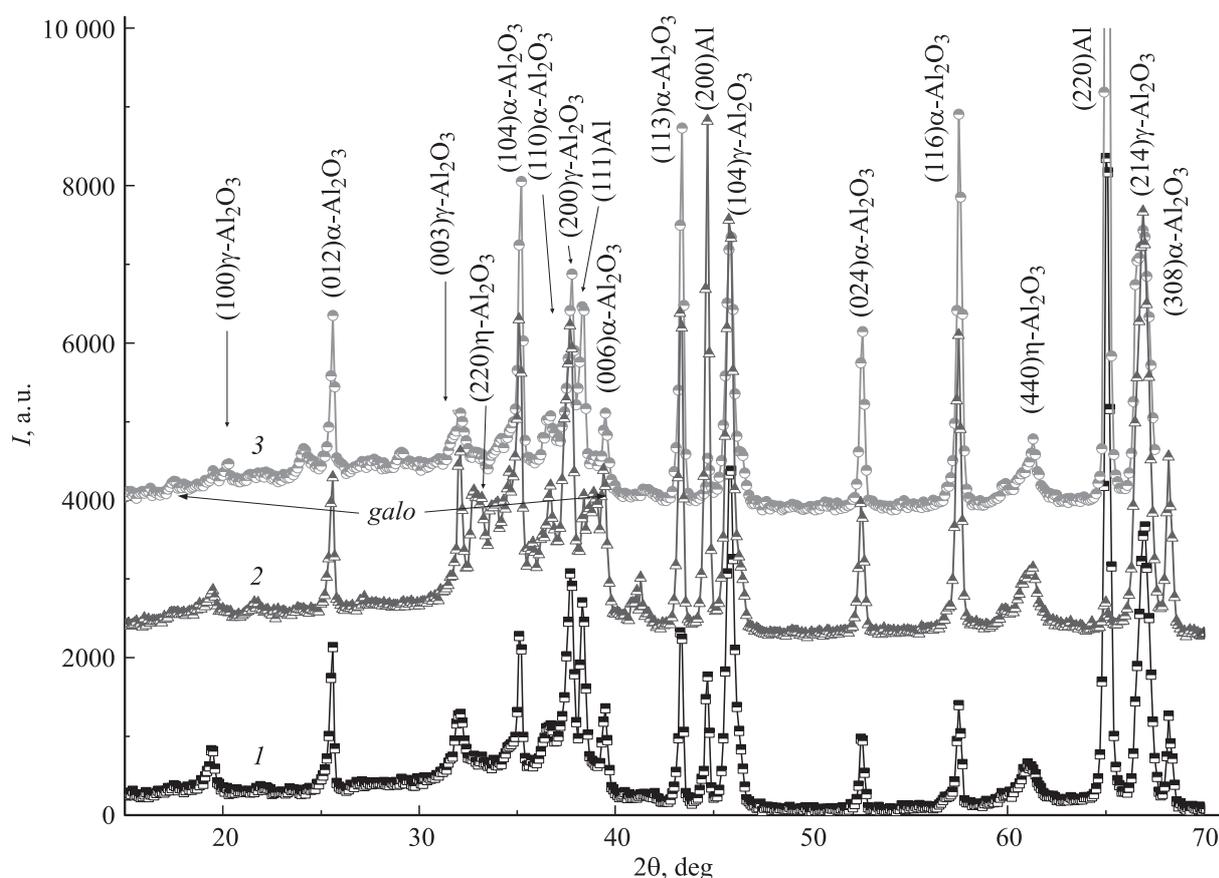


Рис. 1. Дифрактограммы образцов, полученные с помощью XRD.

Анализ RBS (резерфордское обратное рассеяние ионов) проводился с использованием характеристического рентгеновского излучения, индуцированного протонами (PIXE и μ -PIXE) при начальной энергии 1.5 MeV, размере пучка 2–4 μm , токе $\approx 10^{-5}$ А. Анализ общего спектра PIXE проводился с помощью программы GUPIXWIN, что позволило получить информацию о количественном содержании элементов и стехиометрии. Исследования показали (рис. 2), что концентрация Al в покрытиях значительно отличается в зависимости от режима осаждения, в то время как концентрация кислорода остается примерно одинакова — около 60 at.%. В образце 3 концентрация Al составляет около 20.5 at.%,

а для образцов 1 и 2 эти значения близки 25.5–26 at.%. Кроме того, в покрытиях присутствует Mg (около 11 at.%), Ca (2–3 at.%), фосфор (0.5–3 at.%), а остальное — сопутствующие элементы: Cu от 0.15 до 0.3 at.% и вольфрам 0.01 at.%. Примесные элементы проникают в покрытие в процессе оксидирования частично из материала подложки, частично из электролита, в котором происходит оксидирование образца [5]. Все результаты представлены в табл. 2. Если сравнивать эти данные с результатами исследования фазового состава покрытий (рис. 2), можно сделать вывод, что такие элементы как P и Ca входят в состав аморфной фазы, из которой трудно выделить вклад элементов в оксидной форме.

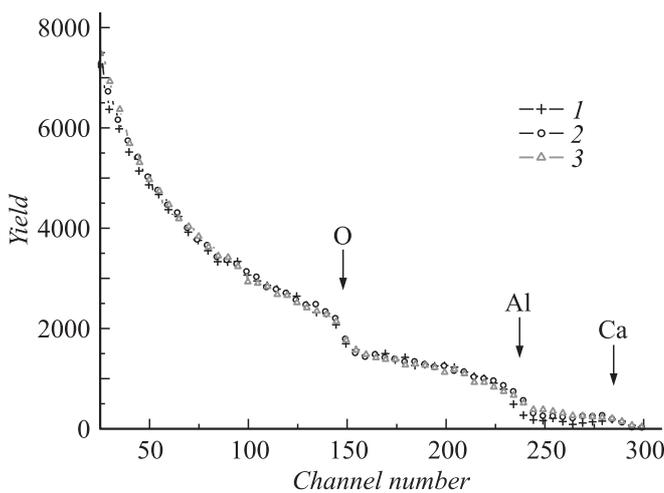


Рис. 2. Энергетические спектры обратно рассеянных ионов для образцов Al с покрытием из Al_2O_3 для трех разных режимов.

Таблица 2. Интегральный состав полученных покрытий

№ образца	Элемент						
	Содержание элемента в покрытии, %						
	O	Mg	Al	S(P)	Ca	Cu	W
3	62	11	20.5	3	3	0.3	0.01
2	60	11	25.5	0.5	3	0.15	0.01
1	60	11	26	0.5	2	0.25	0.01

В то же время концентрация Mg одинакова для всех трех режимов обработки.

На рис. 3 представлены SEM- с EDXS-изображения покрытий. Как видно из рисунков, образцы имеют достаточно плотную структуру с невысоким содержанием пор. Наибольшее их количество у образца 1.

Метод позитронной аннигиляционной спектроскопии был выбран для исследования дефектов в образцах, поскольку он позволяет определять как электронную структуру, так и различные несовершенства особо малых размеров в твердых телах и пористых системах, такие как вакансии, вакансионные кластеры и свободные объемы до одного кубического нанометра [6]. Для проведения исследования образцы были сложены в виде так называемого „сэндвича“ (образец–источник–образец). Эксперименты проводились на установке, которая основана на схеме „быстро–быстрых совпадений“, т.е. измерение времени жизни, а также отбор энергии в этой установке выполняется в быстром канале. Временное разрешение спектрометра колеблется от 180 до 280 ps. Определение времени жизни позитронов может осуществляться с точностью до 1 ps. Каждый образец измерялся при комнатной температуре, без вакуума, в течение 25 h. Количество отсчетов на каждый образец составляло $5.2 \cdot 10^6$. Полученные спектры были проанализированы при помощи программы LT 9 [7,8].

Полученные методом PALS спектры определяются выражением

$$S(t) = \sum_{k=1}^n I_k \exp(-\lambda_k t), \quad (1)$$

где λ — компонента времени жизни позитрона, равная $1/\tau$ (τ — время жизни позитрона в дефекте), k — номер компоненты (от 1 до 3). Численно такой спектр можно проанализировать с использованием следующих функций:

$$\lambda_1 = \lambda_b + \kappa_V,$$

$$\lambda_2 = \lambda_V,$$

$$I_1 = 1 - I_2,$$

$$I_2 = \frac{\kappa_V}{\lambda_1 - \lambda_V}, \quad (2)$$

где λ_1, λ_2 — компоненты времени жизни позитронов, λ_b — время жизни позитронов в покрытии, λ_V — время жизни позитронов в дефекте, κ_V — скорость захвата позитронов дефектами.

Во время измерений были зафиксированы только короткие компоненты времен жизни. Формирование по-

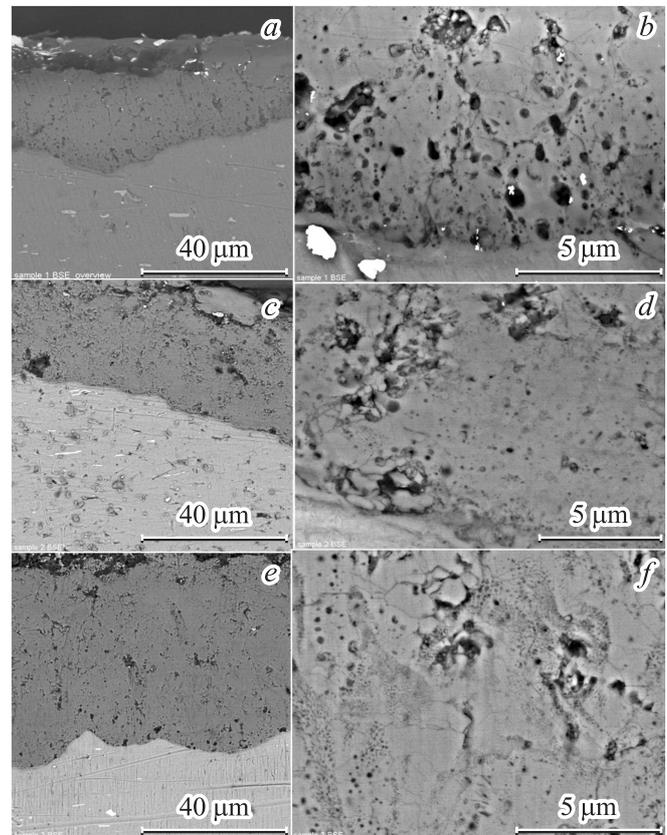


Рис. 3. Фотографии покрытий, полученные с помощью SEMEDXS-микроскопии в режиме BSE (back scattered electrons). *a, c, e* — общий вид сечения образцов № 1, 2, 3 соответственно; *b, d, f* — увеличенное изображение покрытий образцов № 1, 2, 3 соответственно.

зитрония не было обнаружено ни в одном образце, что может свидетельствовать об отсутствии в покрытиях крупных дефектов (объемов–нанопор), в которых может образовываться атом позитрония (P_s). Это также может быть связано с тем, что образцы могут содержать некоторые заряженные частицы (ионы) из электролита, в котором проводилось окисление, которые притягивают к себе позитроны, тем самым мешая образованию P_s [9].

Результаты обработки спектров времени жизни показали, что все спектры имеют по 2 компоненты времени жизни $\tau_1 \approx 200$ и $\tau_2 \approx 400$ ps, с различной интенсивностью. Из теоретических работ [8] известно, что концентрация дефектов определенного типа в покрытии прямо пропорционально зависит от интенсивности соответствующей компоненты жизни позитрона. Для первого образца получили интенсивности соответствующих компонент времени жизни 75 и 25%, для второго — 92 и 8%, для третьего — 79 и 21%.

Как следует из полученных результатов, все позитроны, введенные в покрытие, аннигилировали после того, как были захвачены дефектами, поскольку их время жизни превышает значение времени жизни свободных позитронов в чистом сапфире ($\tau \approx 140$ ps) [10]. Времена жизни позитронов, аннигилирующих в моновакансиях, составляет ≈ 165 ps [11], что согласуется с первой компонентой времени жизни в нашем эксперименте. Вторая компонента времени жизни более длинная, но не на много. Согласно [10,11], такие значения могут соответствовать временам жизни в вакансиях алюминия (V_{Al}) и би-вакансиях (V_{Al-Al}) или (V_{Al-O}), которые смешались и сформировали одну общую компоненту времени жизни, т.е. получили усредненное время жизни для двух типов дефектов.

Таким образом, в работе было показано, что, изменяя параметры осаждения, можно получать покрытия с различным фазовым и компонентным (примесным) составом, а также влиять на изменение концентрации дефектов в них, что является определенным шагом в изучении оксидных покрытий по сравнению с работами [1–4,11–17].

Работа выполнялась при частичной финансовой поддержке проекта № 011U001382 „Разработка основ формирования сверхтвердых наноструктурных многокомпонентных покрытий с высокими физико-механическими свойствами“.

Список литературы

- [1] Yerokhin A.L., Nie X., Leyland A., Matthews A., Dowe S.J. // Surf. Coat. Tech. 1999. Vol. 122. N 2–3. P. 73–93.
- [2] Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. // ЖТФ. 2002. Т. 72. Вып. 11. С. 119–120.
- [3] Tyurin Yu.N., Pogrebnyak A.D. // Surf. Coat. Tech. 2001. Vol. 142–144. P. 293–299.
- [4] Погребняк А.Д., Тюрин Ю.Н. // ЖТФ. 2004. Т. 74. Вып. 8. С. 109–112.
- [5] Pogrebnyak A.D., Ruzimov Sh.M., Alontseva D.L. et. al. // Vacuum. 2007. Vol. 81. P. 1243–1251.
- [6] Графутин В.И., Илюхина О.В., Мясущева Г.Г., Прокопьев Е.П., Тимошенко С.П., Фунтиков Ю.В., Бурил П. // Ядерная физика. 2009. Т. 72. Вып. 10. С. 1730–1739.
- [7] Kansy J. // Sci. Forum. 2001. Vol. 652. P. 363–365.
- [8] Krause-Rehberg R., Leipner H.S. Positron Annihilation in Semi-conductors. Berlin: Springer-Verlag, 1999. 378 p.
- [9] Djourelou N., Palacio C.A., Baerdemaeker J.De. et. al. // J. Phys.: Condens. Matter. 2008. Vol. 20. P. 95 206–95 214.
- [10] Shek C.H., Gu T.S., Lin G.M., Lai J.K.L. // Appl. Phys. A. 1998. Vol. 66. P. 413–418.
- [11] Dauwe C., Tsumbu M. // Phys. Rev. B. 1992. Vol. 45. P. 9–14.
- [12] Engelhart W., Dreher W., Eibl O., Schier V. // Acta Materialia. 2011. Vol. 59. N 20. P. 7757–7767.
- [13] Volceanov E., Volceanov A., Stoleriu S. // J. Europ. Ceram. Soc. 2007. Vol. 27. N 2–3. P. 759–762.
- [14] Isobe T., Daimon K., Sato T. // Ceram. Intern. 2008. Vol. 34. N 1. P. 213–217.
- [15] Musil J., Blažek J., Zeman P., Prokšova Š., Šašek M., Čerstvý R. // Appl. Surf. Sci. 2010. Vol. 257. N 3. P. 1058–1062.
- [16] Погребняк А.Д., Кульментьева О.П., Кобзев А.П., Тюрин Ю.Н., Головенко С.И., Бойко А.Г. // Письма в ЖТФ. 2003. Т. 29. Вып. 8. С. 8–15.
- [17] Погребняк А.Д., Кылышканов М.К., Тюрин Ю.Н., Каверина А.Ш. // ЖТФ. 2012. Т. 82. Вып. 6. С. 106–114.