

МІКРОМЕХАНІЧНІ ТА ЕЛЕКТРОФІЗИЧНІ ВЛАСТИВОСТІ НАНОСТРУКТУРОВАНІХ ДІЕЛЕКТРИЧНИХ ПОКРИВІВ Al_2O_3 НА ПЛОСКИХ НАГРІВНИХ ЕЛЕМЕНТАХ

З. А. ДУРЯГІНА¹, Т. М. КОВБАСЮК¹, С. А. БЕСПАЛОВ², В. Я. ПІДКОВА¹

¹ Національний університет "Львівська політехніка";

² Президія НАН України, Київ

З використанням іонно-плазмової розрядної системи на плоскому нагрівному елементі з алюмомагнієвого сплаву АМг2 отримано діелектричний шар Al_2O_3 нанорозмірної структури. Напилений шар складається з двох підшарів загальною товщиною 13...15 нм з розміром зерен від 4 до 306 нм. Шорсткість поверхні знаходиться в межах 50...60 нм. За коефіцієнта адгезії HSC ~ 1 мікротвердість шару Al_2O_3 за Меєром становить 0,788, а модуль Юнга – 75,433 GPa.

Ключові слова: нагрівний елемент, напилення плазмове, діелектричний шар, мікроструктура.

На сьогодні плівкові нагрівні елементи (Film Heating Element) ефективно замінюють існуючу елементну базу електронагрівних приладів з протяжними функціональними елементами. Завдяки почерговому розташуванню відносно тонких діелектричного та резистивного шарів на металевій підкладці забезпечується рівномірний розподіл температури по поверхні, висока адгезія і постійний тепловий потік на контактній поверхні теплообміну.

Першим етапом отримання плоского нагрівного елемента є нанесення на металеву підкладку діелектричного шару. Найпоширеніші методи одержання такого шару – резистивне випаровування у вакуумі та іонно-плазмові (Вч-катодний та Вч-анодний). Можливості першого методу обмежені через високу температуру випаровування більшості оксидів. Зокрема, для оксиду алюмінію температура плавлення дорівнює 2030°C, а температура, за якої тиск пари становить 10^{-2} mm Hg (початок випаровування), 1800°C. Вч-магнетронний (реактивний) метод дозволяє отримати практично будь-які діелектричні плівки: оксиди, нітриди, оксинітриди тощо. Основним недоліком плівок, отриманих ВЧ-катодним та ВЧ-магнетронним методами, є виникнення великих механічних напружень, що призводить до різкого спаду електричної міцності.

Нижче досліджені електрофізичні та мікромеханічні властивості діелектричних покривів Al_2O_3 , отриманих з використанням іонно-плазмової розрядної системи. Під час формування діелектричного шару важливо забезпечити його надійне зчеплення з підкладкою, адже порушення суцільності зменшуватиме його експлуатаційну надійність. Оскільки такі покриття використовуватимуть як функціональні шари плоских нагрівних елементів, то слід зазначити, що стан поверхні зовнішнього шару Al_2O_3 (його шорсткість, рівень дефектності) впливатиме на якість створеного на ньому резистивного шару.

Матеріали та методика досліджень. Шар оксиду алюмінію формували іонно-плазмовим напиленням алюмінію на підкладку з алюмомагнієвого сплаву АМг2 в атмосфері кисню за попередньо встановленим режимом: час $\tau = 10$ min,

тиск $P = 1,9 \text{ Pa}$, напруга $E = -60 \text{ V}$ [1, 2]. Підкладки розміщували у реакційній камері в підкладкотримачі на відстані 400...500 mm від катода. Катоди виготовляли у вигляді стрижнів $\varnothing 40 \text{ mm}$ з алюмінію А1 99,7. Плазмовий потік спрямовували від катодної області до підкладки. Кут розходження пучка становив $\sim 20 \text{ degree}$. Це забезпечило оптимальну щільність іонів у потоці плазми. Після завантаження зразків у реакційну камеру гібридної іонно-плазмової системи її вакуувували. Потім упродовж 30 min геліконним джерелом у режимі “колона” виконували завершальне очищення підкладок у потоці плазми аргону за тиску 0,93 Pa, потенціалу на підкладці -100 V та струму на зразку 0,15 A. Під час очищення іони аргону бомбардували підкладку, усуваючи з її поверхні залишки забруднень та домішок.

Досліджували будову поверхні сформованих діелектричних шарів на електронному мікроскопі JSM-6490LV (JEOL, Японія), оснащеному аналітичною приставкою для елементного аналізу (спектрометр з енергетичною дисперсією INCA Energy + Oxford). Визначали товщину, параметри структури та елементний склад шарів на растровому електронному мікроскопі з мікроаналізатором REMMA-102-02. Досліджували топографію поверхні на атомно-силовому мікроскопі (АСМ) Solver P47-PRO. Одержані зображення ідентифіковано програмою Image Analysis 2.

Теплові характеристики шарів досліджували за допомогою інфрачервоної камери SC7600-MB, що перетворює інфрачервоне (теплове) випромінювання в електронний сигнал, який обробляється і виводиться на екран у вигляді тепловізійного зображення.

Адгезію визначали склерометрією, що базується на безперервній реєстрації опору руху індентора по поверхні із заданим навантаженням. Довжина сканованої поверхні становила 683 μm . При цьому навантаження на індентор плавно збільшували від 0 до 150 g зі швидкістю 10 g/s, після чого навантаження плавно зменшували від 150 до 0 g. Тангенціальна сила (сила опору подряпуванню), яку реєстрували під час вимірювань, опосередковано свідчила про рівень адгезії.

Вимірювали температурні залежності діелектричних характеристик у режимі непрямого нагріву–охолодження зразків у печі зі швидкістю зміни температури $4 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ у діапазоні температур 20...400 $^\circ\text{C}$.

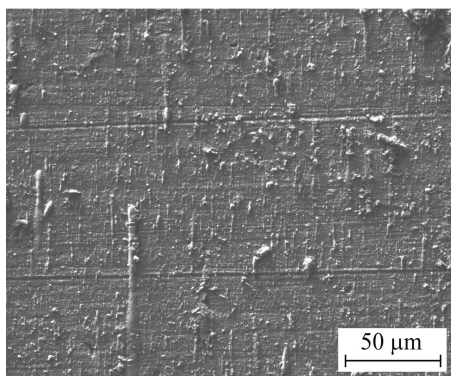


Рис. 1. Мікротопографія поверхні шару Al_2O_3 .

Fig. 1. SEM surface topography of Al_2O_3 layer.

Результати та їх обговорення. Одержаний шар Al_2O_3 має суцільну, гладку, візуально безпористу структуру поверхні з незначними заглибинами (до 1 μm). Окремі елементи структури поверхні мають вигляд виступів видовженої форми (рис. 1). Такі конгломерати з об'ємною часткою $\sim 40\%$ складаються із дрібнозернистих, щільно упакованих зерен, розміри яких коливаються в межах від 0,08 до 1 μm .

Локальним мікрорентгеноспектральним аналізом шару Al_2O_3 ідентифіковано атоми алюмінію та кисню з концентрацією, що відповідає оксиду Al_2O_3 стехіометричного складу (рис. 2). При цьому виявлено незначну об'ємну частку ($\sim 1\%$) домішкових атомів Mg та Cu. Світлі дисперсні частинки конгломератів більших розмірів відповідають оксиду алюмінію нестехіометричного складу з

дефіцитом атомів кисню. Отже, вакансії у його кристалічній ґратці найімовірніше будуть наслідком нестачі кисню.

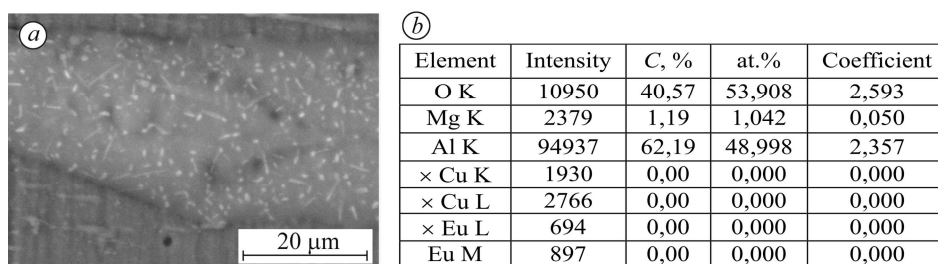


Рис. 2. Локальний мікрорентгеноспектральний аналіз поверхні шару Al₂O₃ (a) та елементний склад світлих включень (b).

Fig. 2. Local X-Ray microanalysis of Al₂O₃ surface (a) and element composition of white inclusions (b).

Дослідження торцевих мікрошліфів за глибиною оксидного шару показали, що він суцільний, безпористий, має гарну адгезію до поверхні, рівномірний за товщиною (~ 15 μm) (рис. 3a). Враховуючи час іонно-плазмового напилення (τ = 10 min), встановили, що продуктивність нанесення шару становить 1...1,5 μm/min. Нерівномірність структури шару Al₂O₃ пов'язана із нестабільністю горіння плазми під час нанесення оксиду алюмінію реактивним плазмовим напилюванням [1]. У діапазоні кисневого насичення усі відкриті поверхні покривають шаром оксиду алюмінію. За таких умов швидкість формування шару різко знижується, зростає інтенсивність утворення дуги, розряд при цьому стає нестабільним. Це може бути причиною того, що сформований шар складається з двох підшарів, які різняться за своєю будовою. Перший підшар, товщиною 1,5...2,5 μm, дисперсної структури з розміром зерна у межах 90...200 nm, розташований біля підкладки. Другий підшар, товщиною 12,5...13,5 μm, характеризується фрагментованою будовою з розмірами зерен у межах 0,09...1 μm. Мікрорентгеноспектральний аналіз за товщиною шару (L) вказує на присутність алюмінію (48...55%), кисню (51...46%) та домішок (1%) (рис. 3b).

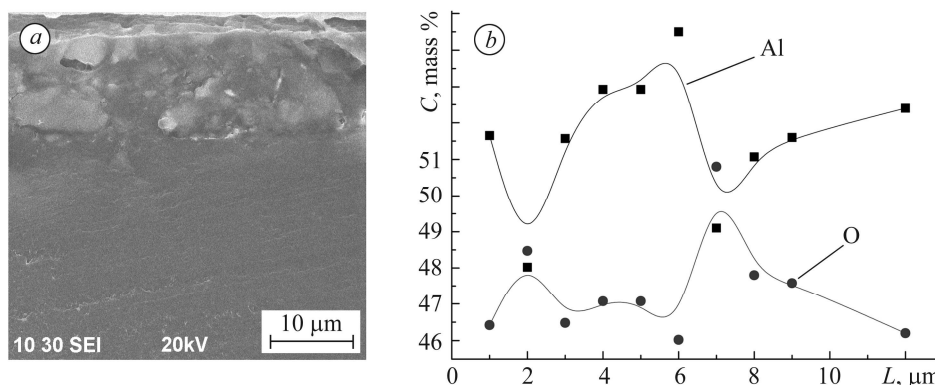


Рис. 3. Мікроструктура (a) та розподіл елементів (b) за товщиною шару Al₂O₃.

Fig. 3. Microstructure (a) and elements distribution (b) by thickness of the Al₂O₃ layer.

Мікротопографія поверхні, досліджена методами АСМ, характеризується розвинутим мікрорельєфом димплової будови. Між орієнтованими рядами витягнутих зерен знаходяться хаотично розповсюджені фрагменти структури значно менших розмірів із округлими вершинами (рис. 4).

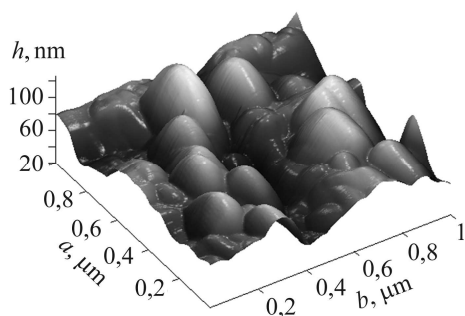


Рис. 4. Мікротопографія поверхні шару Al_2O_3 , досліджена методами АСМ.

Fig. 4. Atomic-force microscopy microtopography of Al_2O_3 surface.

Кількісний аналіз розмірів зерен виконали на ділянці ($a \times b$) розміром $1 \mu\text{m}^2$, на висоті 65 nm від найглибшої западини. Ідентифікували шістнадцять зерен, що різняться за розмірами від 4 до 306 nm. При цьому середній діаметр зерен становить 86,2 nm, тоді як основну частину площі займають фрагменти структури розміром ~ 122 nm. Встановлено, що значне подібнення мікроструктури на поверхні і в глибині шару позитивно впливає на його діелектричні властивості [3]. Встановлено, що поверхня діелектричного шару характеризується розкидом нановиступів від 10 до 75 nm, тоді як основну частину поверхні займають виступи висотою 50...60 nm. Це дає можливість здійснити напilenня наступного функціонального (резистивного) шару.

Рівень дефектності сформованого шару Al_2O_3 в інфрачервоному спектрі визначали за допомогою тепловізійної камери [4]. Вихідна поверхня підкладки нагрівного елемента характеризується високою однорідністю теплофізичних властивостей, не містить тріщин, сколів чи пор. Заглиблення мікрорельєфу, що сформувалися під час очищення поверхні, проявляються темнішими відтінками. Через вищу теплопровідність, порівняно з шаром Al_2O_3 , підкладка має світліше забарвлення поверхні. На зображенні поверхні діелектричного шару Al_2O_3 в інфрачервоному випромінюванні не спостерігали ділянок, що суттєво відрізняються за теплофізичними властивостями. Відсутність точкових дефектів свідчить про однорідність його теплофізичних властивостей та низьку шорсткість [5].

Високий рівень адгезії шару оксиду алюмінію з підкладкою ($\text{HSC} \sim 1$) встановили методом склерометрії [6, 7]. За збільшеного навантаження на індентор від 0 до 150 g та його рівномірного зменшення зі швидкістю 10 g/s не виявили наскрізного руйнування шару, проте спостерігали ділянки поверхні, на яких відбувалося незначне зниження сили руху індентора в тангенціальному напрямі.

Методом мікроіндентування встановили, що середнє значення мікротвердості поверхні діелектричного шару Al_2O_3 за Меєром становить 0,788, а модуль Юнга при цьому дорівнює 75,433 GPa [7]. Загалом невеликий розкид значень (1,1% і 0,5% для мікротвердості і модуля Юнга, відповідно) вказує на однорідність та низький рівень дефектності структури дослідженого шару. Це підтверджується результатами встановлення дефектності шару методом анігіляції позитронів [8] та з використанням термографії [4].

Електропровідність сформованих шарів дослідили за змінного струму. Шляхом попереднього вимірювання напруги пробою діелектричного шару Al_2O_3 оцінювали характеристики електричної міцності. Напруга пробою діелектричного шару Al_2O_3 не виходить за межі 150...1200 V. Це пов'язано з вмістом фази Al_2O_3 нестехіометричного складу у сформованому шарі, яка характеризується дефіцитом атомів кисню.

Електропровідність плівок Al_2O_3 на низьких частотах майже не змінюється за кімнатної температури і становить $\sim 3 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \cdot \text{m}^{-1}$. У зразках Al_2O_3 за температури понад 300°C починалося монотонне зростання провідності, спричинене термоактивацією носіїв заряду з енергетичних рівнів 0,63 eV. У всіх досліджених зразках з ростом частоти електропровідність лінійно збільшується. Підвищення комплексної електропровідності обумовлене уповільненням механізмів поляризації.

ВИСНОВКИ

Досліджено структуру, електрофізичні та мікромеханічні властивості діелектричних шарів Al_2O_3 плоских нагрівних елементів, отриманих іонно-плазмовим напиленням на підкладці із алюмомагнієвого сплаву АМг2. Встановлено особливості структури, фазового складу, адгезійних, мікромеханічних та електрофізичних властивостей таких шарів, які забезпечують високу експлуатаційну надійність. Мікрогеометрія зовнішньої поверхні шару Al_2O_3 характеризується регулярним (50...60 nm) мікрорельєфом димплової будови з чітко окресленими межами зерен, розміром 0,8...1 μm . Напилений шар складається із двох підшарів загальною товщиною 13...15 μm з розміром зерен від 4 до 306 nm. Встановлено, що за коефіцієнта адгезії HSC ~ 1 мікротвердість діелектричного шару за Меєром становить 0,788, а модуль Юнга – 75,433 GPa. Шорсткість поверхні R_a при цьому знаходиться в межах 50...60 nm. Напряга пробою діелектричного шару Al_2O_3 не виходить за межі 150...1200 V.

РЕЗЮМЕ. С использованием ионно-плазменной разрядной системы на плоском нагревательном элементе из сплава АМг2 получено диэлектрический слой Al_2O_3 наноразмерной структуры. Напыленный слой состоит из двух подслоев общей толщины 13...15 μm с размером зерен от 4 до 306 nm. Шероховатость поверхности находится в пределах 50...60 nm. При коэффициенте адгезии HSC ~ 1 микротвердость слоя Al_2O_3 по Мееру составляет 0,788, а модуль Юнга – 75,433 GPa.

SUMMARY. Using the ion-plasma discharge system for film heating elements (substrate Al–Mg alloy) the Al_2O_3 dielectric film with nanoscale structure is obtained. Al_2O_3 layer consists of two sublayers with total thickness of 13...15 μm with a grain size of 4...306 nm. Surface roughness is 50...60 nm. For adhesion coefficient HSC ~ 1 the microhardness of Al_2O_3 layer by Meyer is 0.788, and the Young's modulus – 75.433 GPa.

1. Зиков О. В., Яковін С. Д., Дудін С. В. Синтез діелектричних сполук на базі магнетрону постійного струму // Фізична інженерія поверхні. – 2009. – 7, № 3. – Р. 195–203.
2. Дослідження діелектричних шарів на конструкційних матеріалах, сформованих гібридною іонно-плазмовою розрядною системою / З. А. Дурягіна, С. А. Беспалов, В. Я. Підкова, Д. Ю. Полоцький // Металлофиз. новейшие технол. – 2011. – 33. – С. 393–400.
3. Structure and Properties of Mg, Al, Ti oxide and nitride layers formed by ion-plasma sputtering / V. Pidkova, I. Brodnikovska, Z. Duriagina, V. Petrovskyy // Functional Materials. – 2015. – 22, № 1. – Р. 1–6.
4. Thermal imaging research of structural features and thermophysical stability of protective oxide layers, applied by the ion-plasma spraying method / Z. Durjagina, S. Prokhorenko, B. Stadnyk, M. Wozny, V. Pidkova, K. Mas, S. Olshevska, N. Hots // Promiary Automatyka Kontrola. – 2015. – 59, № 9. – Р. 942–945.
5. Duryagina Z. A., Pidkova V. Y., and Petchak. R. Application of positron annihilation to study the structure of the dielectric layers // Metal Science and Treatment of Metals. – 2013. – № 1. – Р. 33–38.
6. Duryagina Z., Pidkova V., and Bepalov S. Methodology application of protective insulation coatings on steel 40X13 // Problems of corrosion and corrosion protection of materials. Physicochemical Mechanics of Materials. – Special Issue № 9. – 2012. – Р. 506–510.
7. Патент на корисну модель (с-1395) Україна, МПК (2013.01) С23С 14/00. Спосіб отримання діелектричної плівки на основі оксиду алюмінію / З. А. Дурягіна, А. П. Оксенок, В. Я. Підкова, С. О. Ольшевська, Н. В. Цигилик. – № u20130016. – Опубл. 10.07.2013; Бюл. № 13.
8. Wykorzystanie metody anihilacji pozytonow do badan struktury i wlasnosci defektow strukturalnych w przypowierzchniowych warstwach stali 12H17T i 12H18N10T / Z. Durjagina, R. Pietrzak, N. Szczerbowski, R. Szatanik // Inzynieria Powierzchni. – 2009. – 4. – Р. 46–50.

Одержано 17.03.2015