

УДК 621.793,533.9.03

## ПОЛУЧЕНИЕ $Al_2O_3$ ПОКРЫТИЙ РЕАКЦИОННЫМ ТЕРМИЧЕСКИМ ИСПАРЕНИЕМ В ПЛАЗМЕ СИЛЬНОТОЧНОГО РАЗРЯДА С ПОЛЫМ АНОДОМ

© 2020 г. А. С. Каменецких<sup>а, \*</sup>, Н. В. Гаврилов<sup>а</sup>, Ю. С. Сурков<sup>а</sup>,  
П. В. Третников<sup>а</sup>, А. В. Чекин<sup>б</sup>

<sup>а</sup>Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, 620016 Россия

<sup>б</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, 620002 Россия

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

Поступила в редакцию 21.01.2019 г.

После доработки 02.03.2019 г.

Принята к публикации 02.03.2019 г.

Исследованы условия нанесения  $Al_2O_3$  покрытий в сильноточном разряде с испаряющимся анодом-тиглем и дополнительным полым анодом системы ионизации. Методами зондовой диагностики и оптической спектроскопии показано, что использование дополнительного полого анода обеспечивает увеличение плотности ионного тока на поверхности покрытий в ~2 раза и повышение концентрации атомарного кислорода в 1.6–2.6 раза. Методом реакционного анодного испарения получены нанокристаллические  $Al_2O_3$  покрытия и определен диапазон рабочих параметров, в пределах которого при температуре 600°C формируется фаза  $\alpha-Al_2O_3$ .

**Ключевые слова:**  $\alpha-Al_2O_3$ , разряд низкого давления, анодное термическое испарение, нанокристаллические покрытия, высокоскоростное нанесение, ионное сопровождение, рентгенофазовый анализ.

**DOI:** 10.31857/S1028096020010069

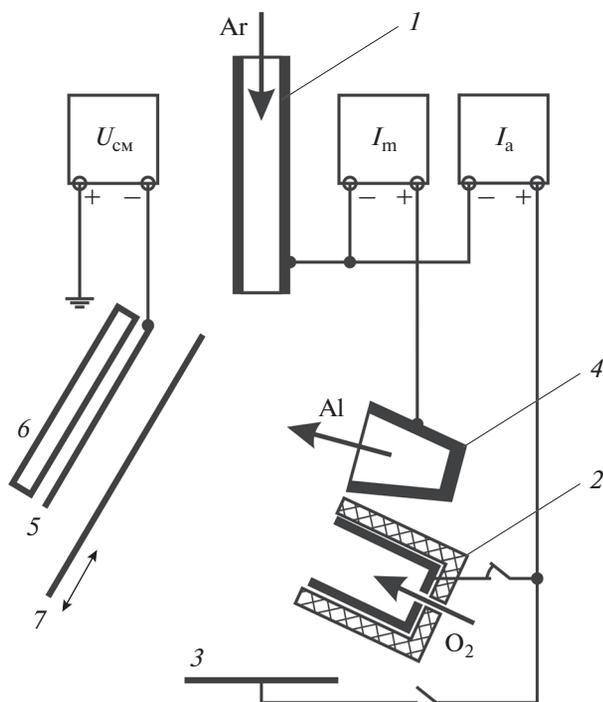
### ВВЕДЕНИЕ

Оксид алюминия, как керамический материал, обладающий высокими функциональными характеристиками, известен давно, но и на сегодняшний день он является одним из наиболее важных и перспективных материалов для эксплуатации в экстремальных условиях. Твердость оксида алюминия в кристаллическом состоянии превышает 20 ГПа, известно, что для кристаллической альфа-модификации она достигает 27 ГПа [1]. Высокая термостойкость и химическая инертность покрытий из  $\alpha-Al_2O_3$  обеспечивает существенное повышение эксплуатационных характеристик изделий из твердых сплавов [2], суперсплавов на основе никеля [3, 4], стоматологических и ортопедических протезов [5].

Формировать однофазные  $\alpha-Al_2O_3$ -покрытия при температурах более 700°C позволяют такие широко используемые методы нанесения покрытий, как химическое осаждение из паровой фазы [2] или катодное дуговое испарение [6]. Низкотемпературный синтез  $\alpha$ -фазы в покрытиях обеспечивается методом импульсного магнетронного распыления с интенсивным ионным сопровождением [7]. Однако низкая производительность

метода в среде кислорода [8] делает его технологическое применение экономически нецелесообразным.

Методы, основанные на термическом испарении в вакууме, являются одними из наиболее производительных [9]. Вместе с тем, по своим возможностям получения принципиально новых материалов, регулировки массового состава и зарядового состояния газовой компоненты и, следовательно, управления структурно-фазовым состоянием покрытий в реакционных процессах, эти методы уступают перечисленным выше. Для преодоления этих ограничений применяют дополнительные устройства, обеспечивающие увеличение интенсивности ионного сопровождения и активацию газовой среды в рабочем объеме. Например, в работе [10] совместно с электронно-лучевым испарителем был использован сильноточный разряд с полым катодом. Такое решение позволило увеличить плотность ионного тока до 75 мА/см<sup>2</sup>, при этом скорость нанесения покрытий составляла 1.5–3 мкм/мин. Были получены  $Al_2O_3$ -покрытия с основной  $\gamma$ -фазой. Несмотря на относительно высокие значения интенсивности ионного сопровождения и температуру под-



**Рис. 1.** Схема эксперимента. 1 – самонакаливаемый полый катод, 2 – полый анод, 3 – плоский анод, 4 – тигель, 5 – держатель образцов, 6 – нагреватель, 7 – заслонка.

ложек ( $700^\circ\text{C}$ ), сформировать  $\alpha$ -фазу в покрытиях не удалось.

В настоящей работе для получения  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытий использован альтернативный способ, исключая необходимость применения электронной пушки и сопутствующих элементов: высоковольтных источников питания, средств защиты от ионизирующего излучения и транспортировки электронного пучка. Метод основан на использовании разряда с самонакаливаемым полым катодом, в котором ток электронов распределяется между термоизолированным анодом-тиглем и дополнительным анодом системы ионизации. Перераспределение тока электронов между анодными электродами позволяет регулировать плотность потока испаренных атомов алюминия, ионного тока на поверхности образцов и степень диссоциации кислорода.

В цели работы входило исследование параметров ионного потока и плазмы, генерируемых в сильноточном разряде с полым анодом; получение  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытий методом реакционного анодного термического испарения и определение диапазона рабочих параметров, в пределах которого при температуре  $600^\circ\text{C}$  формируются однофазные  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  покрытия.

## МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Схема эксперимента показана на рис. 1. Самонакаливаемый полый катод 1 был изготовлен из нитрида титана методом магнитно-импульсного прессования [11]. Внутренний диаметр катода составлял 10 мм, а высота – 80 мм. В качестве анода системы ионизации (далее анод) использовался полый цилиндрический электрод 2 с диаметром апертуры 10 мм или диск 3 диаметром 80 мм. Внешняя поверхность полого анода была закрыта керамическим экраном, анод принудительно охлаждался проточной водой. Аргон и кислород подавали в разрядный промежуток отдельно через катодную и анодную полости соответственно. В экспериментах с плоским анодом кислород подавали в прианодную область. Парциальное давление аргона составляло 0.13 Па, давление кислорода регулировали в диапазоне 0–0.26 Па изменением потока газа в диапазоне от 0 до  $40\text{ см}^3/\text{мин}$ .

В экспериментах использовался термоизолированный анод-тигель 4 (далее тигель) с внутренним диаметром 8 мм, изготовленный из графита марки МГ-1. В тигель загружали гранулированный алюминий класса “ЧДА” (ТУ 6-09-3742-74). Ток в цепи тигля и анода регулировали отдельно. Максимальный ток в цепи тигля составлял 4 А, при этом температура тигля достигала  $1050^\circ\text{C}$ . Ток в цепи анода регулировали в диапазоне от 0 до 30 А.

Покрытия наносили на образцы из стали AISI430 с размерами  $15 \times 15 \times 1$  мм. Предварительно на поверхности образцов методом реакционного магнетронного распыления был сформирован изоструктурный с  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$ -слоем оксида хрома толщиной 100 нм. Параметры решетки  $\alpha$ - $\text{Al}_2\text{O}_3$  и  $\alpha$ - $\text{Cr}_2\text{O}_3$  отличаются на 4%. Изоструктурный слой выступает в качестве кристаллографического шаблона, обеспечивающего локальный эпитаксиальный рост  $\alpha$ -фазы [12]. Образцы размещали на держателе 5, на тыльной стороне которого был установлен радиационный нагреватель 6. Покрытия наносили при температуре образцов  $600^\circ\text{C}$ .

Толщину покрытий определяли методом шагового истирания на приборе Calotest (CSM Instruments) с точностью до 0.1 мкм. Твердость покрытий и модуль Юнга измеряли с помощью ультрамикротвердомера DUN-211/211S (Shimadzu) по методу Оливера–Фарра [13].

Рентгенофазовый анализ покрытий проводился на рентгеновском дифрактометре XRD-7000 (Shimadzu) в излучении  $\text{CuK}\alpha$  с графитовым монохроматором на вторичном пучке. Съемка проводилась в диапазоне углов дифракции 15–107 град по  $2\theta$ , с шагом сканирования 0.05 град. и временем на один шаг 5 с. Расшифровка дифрактограмм выполнялась при помощи программного обеспечения дифрактометра XPert High Score Plus

и баз данных PDF-2. Размер кристаллитов и величина микроискажений определялись по истинному физическому уширению линий дифракции методом Вильямсона–Холла с использованием данных об эталонном образце и полнопрофильного анализа по Ритвельду.

Уровень внутренних напряжений в покрытиях оценивали с использованием соотношения [14]:

$$\sigma = \frac{E \Delta d}{2\mu d}, \quad (1)$$

где  $E$  – модуль Юнга,  $\mu$  – коэффициент Пуассона,  $\Delta d/d$  – относительное изменение постоянной кристаллической решетки. Результаты вычислений не учитывают влияние таких факторов, как распределение полей локальных напряжений вблизи границ зерен, и использовались только для качественной оценки.

Параметры плазмы разряда измеряли зондовыми методами. Падение потенциала на двойном электрическом слое, формирующемся вблизи выходной апертуры полого анода, измеряли методом двойного зонда. Погрешность измерений, обусловленная различием концентраций и электронных температур плазмы в точках расположения зондов, по порядку величины составляет 0.1 В. Измерения проводили на осциллографе Tektronix TPS 2024 с полосой пропускания 200 МГц. Плотность ионного тока измеряли с помощью плоского зонда площадью  $4 \times 4$  см, имеющего потенциал  $-100$  В относительно заземленной вакуумной камеры и располагавшегося на расстоянии 6 см от торца полого анода.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

### Условия генерации плазмы

Для определения условий формирования покрытий в сильноточном разряде с испаряющимся анодом-тиглем и дополнительным анодом системы ионизации была проведена серия экспериментов по исследованию параметров плазмы и ионного потока на поверхности образцов.

На рис. 2 приведены зависимости напряжения на разрядном промежутке  $U$  от величины потока кислорода в режиме горения разряда с плоским и полым анодами при токе 10 А. В режиме с плоским анодом во всем диапазоне изменения потока кислорода величина  $U$  слабо меняется и составляет  $\sim 64$  В. Для режима с полым анодом характерны существенно большие значения  $U$  (95–130 В). С ростом потока кислорода в полый анод до  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$  наблюдалось резкое уменьшение  $U$  со 130 до 90 В. При потоках кислорода более  $10 \text{ см}^3/\text{мин}$  величина  $U$  меняется слабо.

Отличие величины и характера изменения  $U$  в режимах с различными конфигурациями анодов обусловлено тем, что плотность электронного то-

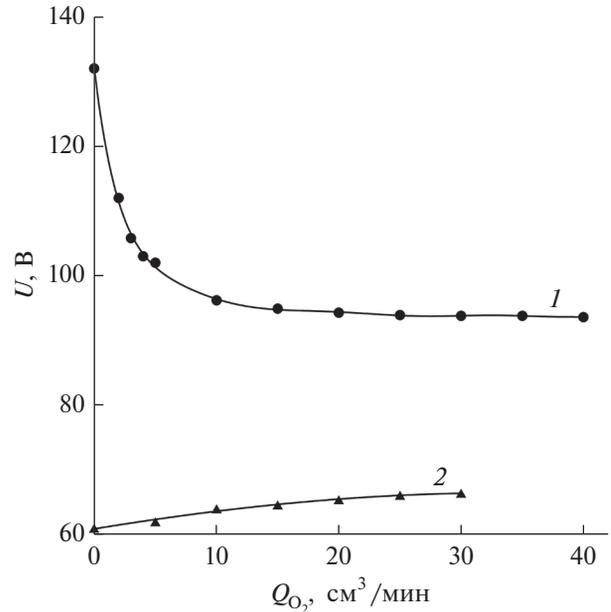


Рис. 2. Зависимости напряжения на разрядном промежутке от потока кислорода в режиме горения разряда с полым (1) и плоским (2) анодами. Ток разряда 10 А.

ка в анодной апертуре существенно превышает плотность хаотического электронного тока, что приводит к возникновению двойного электрического слоя [16] и проявляется в увеличении напряжения на разрядном промежутке. Величина падения потенциала на двойном слое в условиях эксперимента превышает потенциал ионизации кислорода ( $\sim 12.07$  эВ) в несколько раз. Следствием образования двойного слоя вблизи апертуры полого анода является возникновение обратного ионного потока, величина которого, согласно соотношению Ленгмюра для стационарного двойного слоя [17], пропорциональна плотности тока электронов  $j_e$  и отношению масс электрона  $m_e$  и иона  $M$ :

$$\frac{j_i}{j_e} = \sqrt{\frac{m_e}{M}}. \quad (2)$$

Плотность ионного тока была измерена плоским собирающим зондом, установленным напротив выходной апертуры полого анода. Увеличение тока на анод сопровождается линейным ростом плотности ионного тока, которая достигает  $6 \text{ mA}/\text{cm}^2$  при токе 20 А (рис. 3). Экспериментально измеренные значения совпадают с результатами численного расчета, выполненного с использованием соотношения (2). В режиме горения разряда с плоским анодом большой площади ( $12.5 \text{ cm}^2$ ) величина плотности ионного тока была в 2 раза меньше.

На рис. 4 приведены результаты зондовых измерений напряжения на двойном слое. При по-

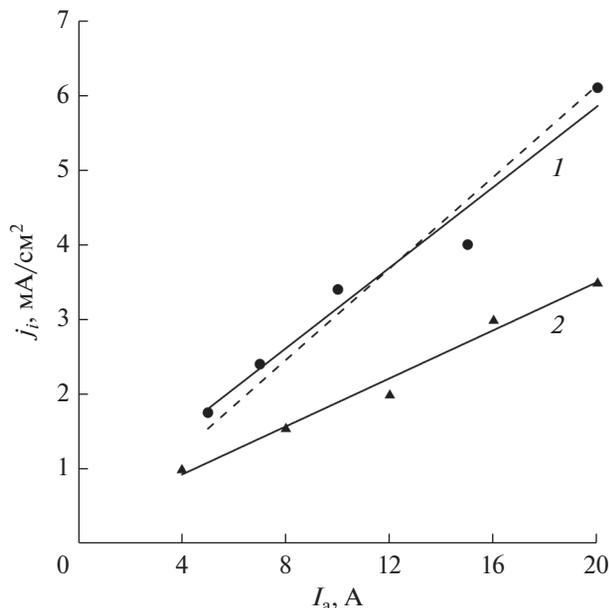


Рис. 3. Экспериментальные и расчетная (штриховая линия) зависимости плотности ионного тока от тока разряда в режиме горения с полым (1) и плоским (2) анодами. Поток кислорода  $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ .

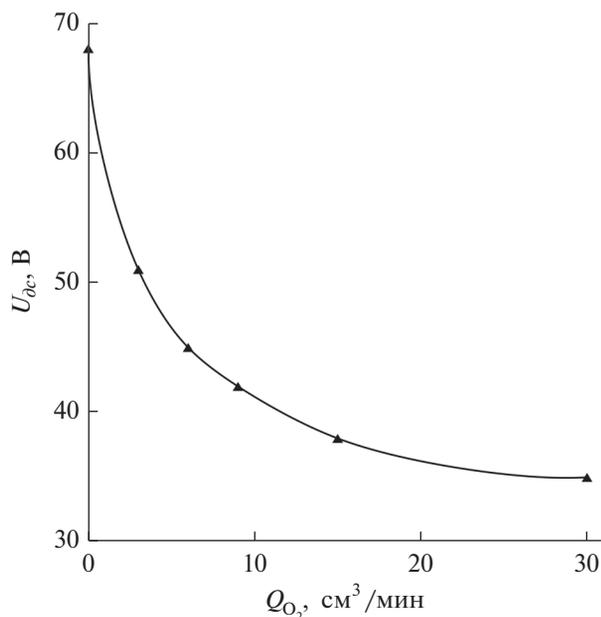


Рис. 4. Зависимость напряжения на двойном электрическом слое от потока кислорода. Ток разряда 10 А.

стоянном токе разряда (10 А) и давлении аргона (0.13 Па) напряжение на двойном слое монотонно убывает от 68 до 35 В с увеличением потока кислорода от 0 до 20 мл/мин.

Влияние потока газа на величину напряжения на двойном слое обусловлено изменением частоты

ионизации  $\nu_i$ , которая определяет величину ионного тока:

$$j_i \sim \nu_i \sim n_0 \sigma_i(E) V_e(E), \quad (3)$$

где  $n_0$  – концентрация газа,  $\sigma_i(E)$  – сечение ионизации электронным ударом в функции энергии электронов  $E$ ,  $V_e(E)$  – скорость электронов. При заданной плотности электронного тока во входной апертуре полого анода напряжение на двойном слое устанавливается таким образом, чтобы обеспечить требуемое для выполнения условия (2) значение частоты ионизации. Таким образом, рост концентрации газа при увеличении потока кислорода будет сопровождаться уменьшением напряжения на двойном слое и энергии электронов, поступающих в анодную полость, с соответствующим снижением  $\sigma_i(E)$  и  $V_e(E)$  до значений, при которых устанавливается необходимая плотность ионного тока.

При использовании молекулярного газа в анодной полости наряду с ионизацией интенсивно протекают процессы диссоциации газа. Спектры оптической эмиссии плазмы были получены в режимах горения разряда с полым и плоским анодами (рис. 5). В спектрах помимо линий  $\text{ArI}$  и  $\text{ArII}$  высокую интенсивность имели линии атомарного кислорода  $\text{OI} - 777.4 \text{ нм}$  ( $3p^5P \rightarrow 3s^5S$ ) и  $844.6 \text{ нм}$  ( $3p^3P \rightarrow 3s^3$ ) (врезка рис. 5), которые соответствуют переходам из состояния, возникающего в результате реакции диссоциативного возбуждения  $e + \text{O}_2 \rightarrow e + \text{O}^* + \text{O}$  [17]. Интенсивность линий атомарных ионов  $\text{OII}$  (876–878 нм) и линий молекулярных ионов  $\text{O}_2^+$  была на два порядка меньше. Линии ионов алюминия в спектрах не наблюдались.

На рис. 6 приведены зависимости интенсивности линии атомарного кислорода  $\text{OI}$  (844.6 нм) от потока кислорода. При постоянном давлении аргона концентрация атомов кислорода монотонно возрастает с увеличением тока разряда и потока кислорода в анодную область. В режиме горения разряда с полым анодом концентрация атомов кислорода в 1.6–2.6 раза выше, чем в режиме горения с плоским анодом. Наиболее существенное различие концентраций наблюдается при повышенном потоке кислорода, что обусловлено уменьшением напряжения на двойном слое с ростом потока газа в анодную полость и энергии электронов вплоть до значений, соответствующих их максимуму сечения диссоциации кислорода электронным ударом ( $\sim 30 \text{ эВ}$ ) [18].

Методами зондовой диагностики было определено, что средняя энергия электронов в разряде с самонакаливаемым полым катодом и плоским анодом большей площади в диапазоне токов разряда 10–20 А составляет 12–15 эВ. Величина сечения диссоциации при такой энергии электронов в несколько раз меньше его максимального зна-

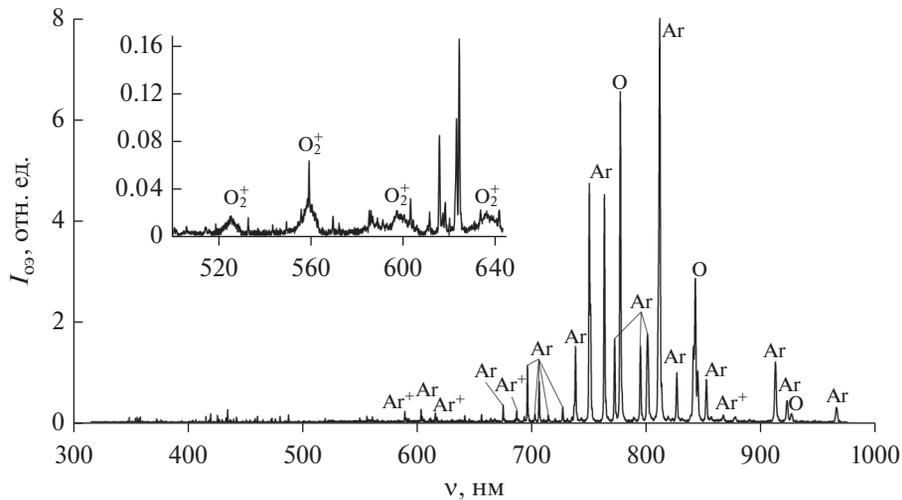


Рис. 5. Спектры оптической эмиссии плазмы в режиме горения разряда с полым анодом.

чения. Расчетные зависимости частоты диссоциации электронным ударом (рис. 6), полученные с использованием экспериментально измеренных значений энергии электронов и данных о сечении диссоциации [18], коррелируют с зависимостями интенсивности линии атомарного кислорода от потока газа. Полученные данные согласуются с результатами работ [19, 20] и указывают на то, что диссоциация прямым электронным ударом играет определяющую роль в образовании атомов кислорода в  $\text{Ar}-\text{O}_2$  плазме сильноточного разряда с самонакаливаемым полым катодом.

Таким образом, особенностями режима горения разряда с полым анодом является формирование потока ионов с энергией  $\sim 30-0$  эВ и увеличение концентрации атомарного кислорода в 1.6–2.6 раза.

#### Нанесение покрытий

$\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытия были получены при изменении тока в цепи тигля от 1.8 до 4 А, температура тигля при этом регулировалась в диапазоне 800–1050 град. По результатам измерения толщины покрытий определено, что скорость роста покрытий в указанном диапазоне изменялась от 0.5 до 6 мкм/ч. В режиме без ионного сопровождения (в отсутствии тока в цепи анода) формировались плотные аморфные покрытия с гладкой поверхностью и твердостью 5–10 ГПа.

В режиме горения разряда с плоским анодом в широком диапазоне токов (4–20 А) и напряжений смещения (50–250 В) были получены аморфно-кристаллические покрытия, в которых основной кристаллической фазой была  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ . Средний размер кристаллитов уменьшался с увеличением тока в цепи анода в диапазоне 5.5–7.25 нм. На рис. 7 показаны зависимости твердости покры-

тий в функции напряжения смещения. С ростом напряжения смещения наблюдается резкое увеличение твердости покрытий с 10 до 22 ГПа, модуль Юнга при этом достигает 230 ГПа, что соответствует значениям для монокристаллического  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  [21]. С ростом анодного тока величина напряжения смещения, при котором происходит увеличение твердости покрытий смещается в сторону меньших значений (50–100 В при анодном токе 16 А).

Рост твердости покрытий при увеличении тока в цепи анода и напряжения смещения обусловлен

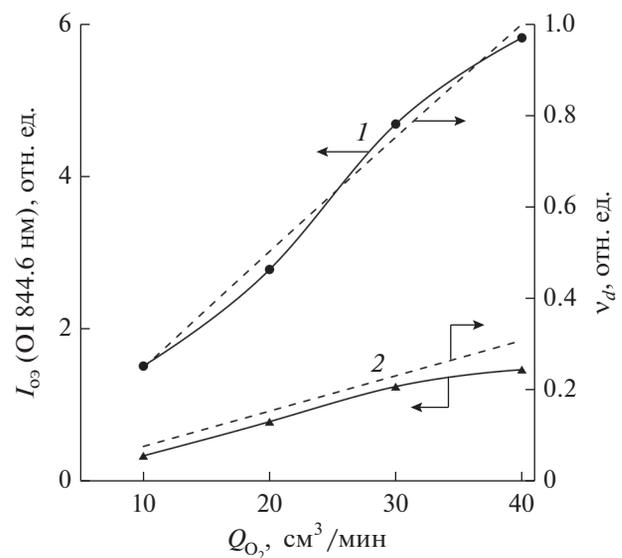


Рис. 6. Зависимости интенсивности линии ОI 844.6 нм и частоты диссоциации кислорода прямым электронным ударом (показаны штриховыми линиями) от потока кислорода в режиме горения разряда с полым (1) и плоским (2) анодами.

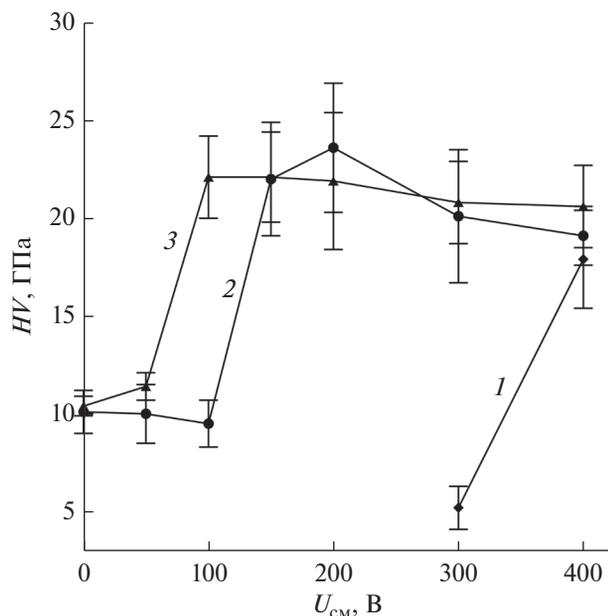


Рис. 7. Зависимости твердости  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытий, полученных в режиме горения разряда на плоский анод, от напряжения смещения образцов. Ток в цепи анода: 1 – 4, 2 – 8, 3 – 16 А.

увеличением доли  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  фазы в покрытиях. Объемная доля кристаллической фазы  $V_k$  была определена в соответствии с правилом аддитивного сложения параметров аморфной и кристаллической фаз [22]:

$$HV = HV_a \left[ 1 + V_k \left( \frac{E_k}{E_a} - 1 \right) \right], \quad (4)$$

где  $HV$ ,  $E_k$  и  $HV_a$ ,  $E_a$  – значения твердости и модуля Юнга кристаллической и аморфных фаз, соответственно. Установлено, что объемная доля  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  в покрытиях с наибольшей твердостью достигает 0.8.

Дифрактограммы покрытий, полученных в режиме горения разряда с полым анодом, показаны на рис. 8. В отличие от покрытий, полученных в режиме с плоским анодом, для всех образцов этой серии в спектрах наблюдаются линии фазы  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  [23]. Наиболее сильные линии  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  соответствуют углам дифракции  $2\theta$ :  $\sim 25.5^\circ$ ,  $35^\circ$ ,  $37.7^\circ$ ,  $43^\circ$ ,  $57.2^\circ$ ,  $76.5^\circ$ . Кристаллиты  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  формируются уже при относительно низком напряжении смещения – 25 В, имеют преимущественную ориентацию (012) ( $2\theta \sim 25.5^\circ$ ) и средний размер ОКР порядка 60 нм. В диапазоне напряжений смещения 25–200 В получают однофазные  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытия. При напряжении смещения более 200 В в покрытиях появляется  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , дальнейший рост напряжения приводит к подавлению  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -фазы.

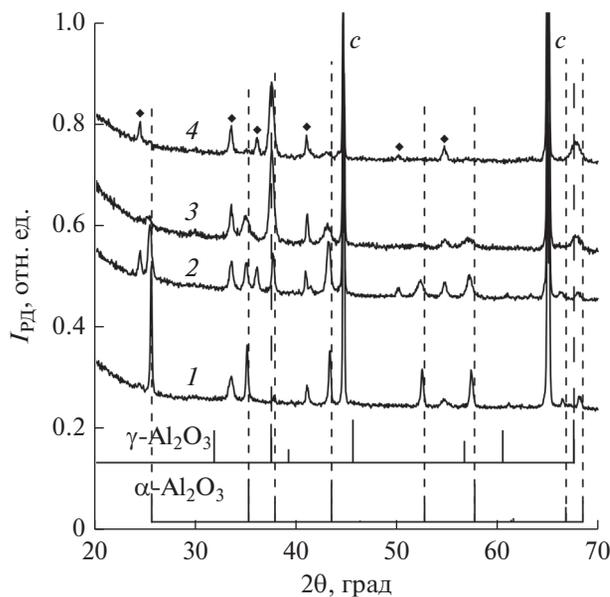


Рис. 8. Дифрактограммы образцов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытием, полученных в режиме горения разряда с полым анодом. Напряжение смещения образцов: 1 – 25, 2 – 100, 3 – 200, 4 – 250 В. *c* – подложка,  $\blacklozenge$  –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

Переход от доминирующей  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -фазы в покрытиях к  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  с увеличением напряжения смещения обусловлен уменьшением размера кристаллитов до критических размеров, не обеспечивающих стабилизацию  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -фазы. В работе [24] было показано, что  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  обладает более высокой поверхностной энергией, чем  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , и при уменьшении размера кристаллитов до 12 нм ее формирование становится энергетически невыгодным. В условиях нашего эксперимента средний размер ОКР  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  монотонно уменьшается до 12 нм при увеличении напряжения смещения до 250 В.

Дифрактограммы покрытий, полученных при различных токах в цепи полого анода и напряжении смещения – 100 В показаны на рис. 9. Во всех исследуемых образцах присутствует фаза  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ . По мере увеличения тока интенсивность рефлексов  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  возрастает, при этом наблюдается изменение преимущественной ориентации кристаллитов с (104) ( $2\theta \sim 35^\circ$ ) на (110) ( $2\theta \sim 37.7^\circ$ ). Средний размер ОКР во всем диапазоне изменения тока превышал 15 нм. Кристаллическая фаза  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  обнаружена в покрытиях, сформированных при токах в цепи анода до 4 А (включительно). Основные рефлексы  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$  наблюдаются при углах дифракции  $37.5^\circ$ ,  $45.5^\circ$  и  $66^\circ$ , интенсивность рефлексов уменьшается до значений, сопоставимых с порогом чувствительности, при увеличении тока. Можно сделать вывод, что при заданном напряжении смещения и температуре образцов существует минимальное значение

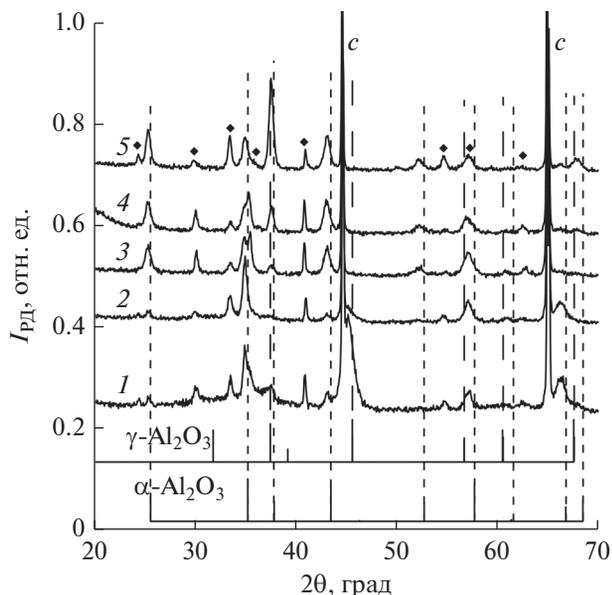


Рис. 9. Дифрактограммы образцов с  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытием, полученных в режиме горения разряда с полым анодом. Ток в цепи анода: 1 – 2, 2 – 4, 3 – 16, 4 – 20, 5 – 28 А. *c* – подложка,  $\blacklozenge$  –  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ .

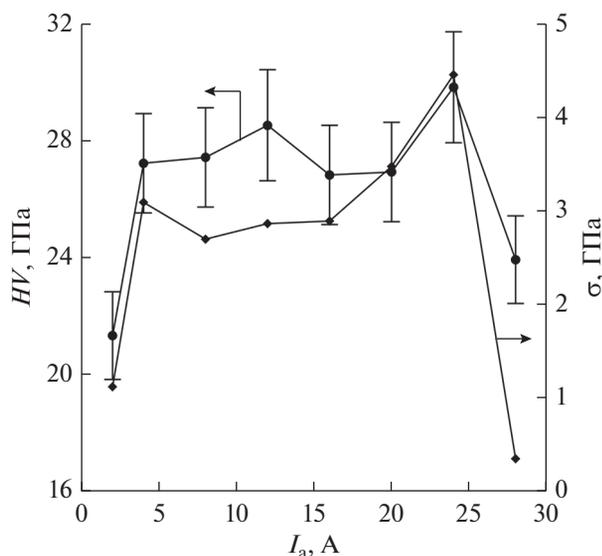


Рис. 10. Зависимости твердости покрытий и уровня микронапряжений от тока в цепи полого анода. Напряжение смещения образцов 100 В.

плотности ионного тока ( $\sim 2 \text{ мА/см}^2$  при 100 В и  $600^\circ\text{C}$ ), с превышением которого формируются однофазные  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытия.

При достижении тока в цепи анода 4 А твердость покрытий возрастает и достигает значений  $\sim 27 \text{ ГПа}$  (рис. 10). В диапазоне токов от 4 до 24 А твердость покрытий практически не меняется. При большем токе твердость покрытий снижает-

ся до 24 ГПа, вместе с этим наблюдается резкое уменьшение уровня внутренних напряжений в покрытиях на порядок величины (рис. 10). Относительно большой размер кристаллитов в покрытиях, наносимых при повышенном токе в цепи анода, низкий уровень внутренних напряжений позволили получать однофазные  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытия толщиной до 10 мкм с прочным адгезионным соединением с подложкой.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование полого анода в сильноточном разряде низкого давления обеспечивает увеличение плотности ионного тока на поверхность покрытий и рост степени диссоциации кислорода, напускаемого в анодную полость, примерно в 2 раза, по сравнению со значениями, достигаемыми в режиме горения разряда с плоским анодом.

Методом реакционного анодного испарения Al в разряде с самонакаливаемым полым катодом и полым анодом на металлических подложках с изоструктурным подслоем из  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  при температуре  $600^\circ\text{C}$  со скоростью 4 мкм/ч были получены нанокристаллические  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -покрытия. Показано, что условия для формирования однофазных  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытий обеспечиваются в диапазоне изменения тока в цепи полого анода 4–28 А и отрицательного напряжения смещения 25–200 В.  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ -покрытия, осаждаемые при анодном токе более 24 А, характеризуются низким уровнем внутренних напряжений, что позволяет сохранять прочность адгезионного соединения с подложкой при толщине покрытий вплоть до 10 мкм.

## БЛАГОДАРНОСТИ

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 17-08-00942.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Kohara T., Tamagaki H., Ikari Y. et al. // Surf. Coat. Technol. 2004. V. 185. P. 166. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2003.11.017>
2. Lux B., Colombier C., Altena H. et al. // Thin Solid Films. 1986. V. 138. P. 49. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(86\)90214-2](https://doi.org/10.1016/0040-6090(86)90214-2)
3. Muller J., Schierling M., Zimmermann E. et al. // Surf. Coat. Technol. 1999. V. 120–121. P. 16. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(99\)00333-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(99)00333-3)
4. Gao Y., Jie M., Liu Y. // Surf. Coat. Technol. 2017. V. 315. P. 214. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.02.026>
5. Park J.B., Bronzino. Biomaterials: Principles and Applications. London: CRC Press, 2002.

6. Yamada-Takamura Y., Koch U.F., Maier H. et al. // Surf. Coat. Technol. 2001. V. 142–144. P. 260. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01206-3](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01206-3)
7. Wallin E., Selinder T.I., Elfving M. // EPL. 2008. V. 83. P. 36002. <https://doi.org/10.1209/0295-5075/82/36002>
8. Wallin E., Helmersson U. // Thin Solid Films. 2008. V. 516. P. 6398. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2007.08.123>
9. Maissel L., Glang R. Handbook of Thin Films Technology. McGraw Hill Hook Company, 1970.
10. Zywitzki O., Goedicke K., Morgner H. // Surf. Coat. Technol. 2002. V. 151–152. P. 14. [https://doi.org/10.1016/S0257-8972\(01\)01632-2](https://doi.org/10.1016/S0257-8972(01)01632-2)
11. Gavrilov N.V., Kamenetskikh A.S., Paranin S.N. // Instrum. Exp. Tech. 2017. V. 60. № 5. P. 742. <https://doi.org/10.7868/S0032816217040152>
12. Jin P., Xu G., Tazawa M. et al. // J. Vac. Sci. Technol. A. 2002. V. 20. P. 2134. <https://doi.org/10.1116/1.1513641>
13. Oliver W.C., Pharr G.M. // J. Mater. Res. 1992. V. 7. № 6. P. 1564. <https://doi.org/10.1557/JMR.1992.1564>
14. Noyan C.I., Cohen B.J. Residual Stress Measurement by Diffraction and Interpolation. New York: Springer, 1987.
15. Block L.P. // Astrophysics and Space Science. 1978. V. 55. P. 59. <https://doi.org/10.1007/BF00642580>
16. Langmuir I. // Phys. Rev. 1929. V. 33. P. 954. <https://doi.org/10.1103/PhysRev.33.954>
17. Schulman M.B., Sharpton F.A., Chung S. et al. // Phys. Rev. A. 1985. V. 32. № 4. P. 2100. <https://doi.org/10.1103/PhysRevA.32.2100>
18. Itikawa Y. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 2009. V. 38. P. 1. <https://doi.org/10.1063/1.3025886>
19. Smirnov S.A., Rybkin V.V., Ivanov A.N. et al. // High Temp. 2007. V. 45. № 3. P. 291. <https://doi.org/10.1134/S0018151X07030029>
20. Kholodkova N.V., Kholodkov I.V., Brovikova I.N. // High Temp. 2009. V. 47. № 3. P. 448. <https://doi.org/10.1134/S0018151X09030195>
21. Bobzin K., Lugscheider E., Maes M. et al. // Thin Solid Films. 2006. V. 494. P. 255. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2005.08.162>
22. Zielinski P.G., Ast D.G. // Acta Mater. 1984. V. 32. № 3. P. 397. [https://doi.org/10.1016/0001-6160\(84\)90113-5](https://doi.org/10.1016/0001-6160(84)90113-5)
23. ICDD PDF-2 card 01-081-2267.
24. McHale J.M. // Science. 1997. V. 277. P. 788. <https://doi.org/10.1126/science.277.5327.788>

## Reactive Deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Coatings by Thermal Evaporation in a High-Current Discharge with a Hollow Anode

A. S. Kamenetskikh<sup>1,\*</sup>, N. V. Gavrilov<sup>1</sup>, Yu. S. Surkov<sup>1</sup>, P. V. Tretnikov<sup>1</sup>, A. V. Chukin<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Institute of Electrophysics, Ural Branch of the Russian Academy of Science, Yekaterinburg, 620016 Russia

<sup>2</sup>Ural Federal University, Yekaterinburg, 620002 Russia

\*e-mail [alx@iep.uran.ru](mailto:alx@iep.uran.ru)

The conditions of the Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings deposition in a high-current discharge with an evaporating crucible-anode and an additional hollow anode of the ionization system were investigated. Using probe diagnostics and optical spectroscopy, it was determined that an additional hollow anode provides an increase of the ion current density on the surface of the coatings by ~ 2 times and an increase of the atomic oxygen concentration by 1.6–2.6 times. The nanocrystalline Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> coatings were deposited by the method of reactive anodic evaporation and the range of operating parameters was determined within which the α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> phase was synthesized at a temperature of 600°C.

**Keywords:** α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, low-pressure gas discharge, anodic thermal evaporation, nanocrystalline coatings, high-rate deposition, ion assistance, XRD.