

Электрические свойства пленки алюмооксидной керамики на металле

И. Ю. Бакеев, Ю. А. Бурачевский, Э. С. Двилис,
Д. Б. Золотухин, Ю. Г. Юшков

Керамическая пленка оксида алюминия получена оригинальным методом электронно-лучевого испарения непроводящей мишени, состоящей из спрессованного порошка окиси алюминия, с помощью плазменного источника электронов, надежно функционирующего в форвакуумной области давлений (5 – 100 Па). Такие повышенные давления рабочего газа обеспечивали генерацию вблизи мишени плотной пучковой плазмы, нейтрализующей зарядку непроводящей мишени и тем самым способствующей ее эффективному плавлению и испарению электронным пучком. Исследованы электрические свойства (температурные зависимости проводимости, относительной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь для различных частот) керамической пленки оксида алюминия, осажденной на металлической подложке. Относительная диэлектрическая проницаемость полученной пленки на низких частотах (50 Гц) достигала 125, на частотах 10 – 100 кГц — 4 – 6. Тангенс угла диэлектрических потерь пленки находился в диапазоне от 0,015 при 100 кГц до 3 при 50 Гц.

Ключевые слова: диэлектрические пленки, алюмооксидная керамика, плазма, форвакуумная область давлений, электронный пучок.

DOI: 10.30791/1028-978X-2021-2-59-65

Введение

Создание электроизоляционных покрытий на металлических проводниках, функционирующих при повышенных температурах, является актуальной, но в то же время достаточно сложной задачей.

Существует достаточно большое количество методов создания электроизоляционных покрытий, использующих различные материалы [1]. Использование органических материалов, в частности пластмасс, ограничено их малой нагревостойкостью и термостойкостью. Напротив, керамические электроизоляционные материалы обладают высокой механической, электрической прочностью, термостойкостью и достаточно высокими значениями относительной диэлектрической проницаемости и малым тангенсом угла диэлектрических потерь [2]. Однако, нанесение керамических электроизоляционных материалов существенно осложнено их высокой температурой плавления и испарения, а также диэлектрическими свойствами при небольших температурах — факто-

рами, затрудняющими получение паров керамики при нагреве в печи или электронным пучком в высоком вакууме. Проблема эффективного испарения керамики может быть решена облучением керамической мишени мощным непрерывным пучком форвакуумного источника при повышенных давлениях среднего вакуума (около 10 Па). В таких условиях проблема зарядки диэлектрической мишени решается благодаря потоку ионов из создаваемой при распространении пучка вторичной пучковой плазмы. Возможность успешного создания диэлектрических покрытий на металлических поверхностях методом электронно-лучевого испарения керамической мишени с помощью плазменного источника электронов была показана в [3]. Однако, детальное исследование электрических свойств (таких как температурные зависимости проводимости, относительной диэлектрической проницаемости, тангенса угла диэлектрических потерь для различных частот) осажденных на металл диэлектрических покрытий методом электронно-лучевого испарения, оставалось за рамками исследования.

Цель работы — исследование электрических свойств электроизоляционного покрытия (пленки оксида алюминия), осажденного на металл методом электронно-лучевого испарения с применением форвакуумного плазменного источника электронов.

Техника и методика эксперимента

Исследования проводили на вакуумной установке с форвакуумным плазменным источником непрерывного пучка электронов на основе тлеющего разряда с полым катодом [4]. Рабочий газ — остаточная атмосфера — воздух при давлении 5–6 Па. Выбор воздуха был обусловлен нечувствительностью качества осаждаемых пленок к чистоте и составу рабочего газа при давлениях среднего вакуума. Схема установки для нанесения электроизоляционных покрытий приведена на рис. 1.

В источнике, в результате горения тлеющего разряда с полым катодом 1 создавалась эмиссион-

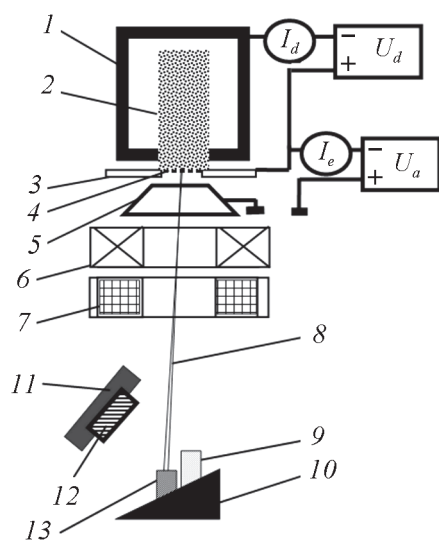


Рис. 1. Схема экспериментальной установки: 1 — полый катод; 2 — плазма полого катода; 3 — анод; 4 — перфорированный электрод; 5 — ускоряющий электрод (экстрактор); 6 — фокусирующая катушка; 7 — магнитная отклоняющая система; 8 — электронный пучок; 9 — мишень из спрессованного оксида алюминия; 10 — графитовый тигель; 11 — держатель образца; 12 — образец; 13 — мишень из спрессованного талька.

Fig. 1. Schematic of experimental setup: 1 — hollow cathode; 2 — plasma of hollow cathode; 3 — anode; 4 — perforated electrode; 5 — accelerating electrode (extractor); 6 — focusing coil; 7 — magnetic deflecting system; 8 — electron beam; 9 — target of pressed alumina powder; 10 — graphite crucible; 11 — sample holder; 12 — sample; 13 — target of pressed talc.

ная плазма 2. Электронный пучок 8 формировался со стороны анода 3 источника, через отверстия в перфорированном электроде 4, в результате отбора электронов с плазменной границы. Ускоренный напряжением между анодом 3 и экстрактором 5 электронный пучок фокусировался магнитной фокусирующей системой 6 и наводился на мишени из оксида алюминия 9 и из талька 13 магнитной отклоняющей системой 7. Более детальное описание технических характеристик плазменного источника электронов приведено в [5].

Металлический образец 12, на который осаждалась диэлектрическая пленка, закреплялся в держателе 11 так, чтобы расстояние от образца 12 до распыляемой мишени 9 по нормали не превышало 50 мм. При этом температура образца, определяемая визуально по цвету калинга, не превышала 500 °С [6]. Угол между направлением нормали к поверхности образца и направлением распространения электронного пучка составлял 45°.

Для компенсации разницы коэффициентов теплового расширения металла, из которого был изготовлен образец (медь, титан и нержавеющая сталь 12Х18Н10Т), и наносимой пленки оксида алюминия (различия примерно в 3 раза [7]), сначала на металлическую подложку наносили тонкий слой талька $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ толщиной 200–300 нм, скорость напыления 15–20 нм/мин, а затем оксид алюминия. Общая толщина диэлектрического покрытия составляла от 5 до 11 мкм. Напыление проводили в одном цикле откачки отклонением электронного пучка 8 магнитной отклоняющей системой 7. Общая скорость нанесения покрытия составляла 120–150 нм/мин. Одновременно изготавливали 4 образца. Разброс по толщине диэлектрического покрытия в одной серии не превышал 15%.

Испаряемые мишени имели форму цилиндров и были получены из спеченных горячим прессованием при температуре 300–400 °С химически чистых порошков талька (размер частиц 30–50 мкм) и оксида алюминия (размер частиц ~ 100 мкм). Размеры мишеней: длина — 8–12 мм, диаметр — 10 мм. Процесс осаждения диэлектрической пленки на образец осуществляли следующим образом. Сфокусированный электронный пучок, направляемый на верхний торец испаряемой мишени 13 из талька, испарял верхний ее слой, тем самым создавая на образце тонкий слой талька, который компенсировал различия теплового расширения металлического образца и диэлектрической пленки. Затем электронный пучок отклоняли и направляли на мишень 9 из оксида алюминия, являющейся ос-

новным компонентом диэлектрического покрытия. Процессу испарения предшествовали стадии прогрева мишеней (для обезгаживания) и предварительного спекания керамической мишени, которые проводили постепенным увеличением мощности электронного пучка в течение 20 – 25 мин. В процессе испарения оксида алюминия ускоряющее напряжение составляло 18 – 22 кВ, ток пучка 20 – 30 мА, а плотность мощности поддерживали на уровне 500 Вт/мм². Диаметр электронного пучка на верхнем торце распыляемой мишени устанавливали с помощью одиночной магнитной линзы и поддерживали таким, чтобы образующаяся ванна расплава, из которой происходит испарение, заполняла всю верхнюю часть испаряемой мишени. В результате скорость роста диэлектрической пленки составляла 150 – 160 нм/мин.

Для проведения электрических измерений диэлектрического покрытия, на покрытие методом термического напыления в вакууме наносили алюминиевый электрод толщиной ~ 1 мкм, создавая плоский конденсатор с обкладкой диаметром 5 мм.

Температурные измерения проводили в трубчатой печи ПТ-0,4-28, обеспечивающей температурный диапазон от комнатной температуры до 350 °С с точностью ± 2 °С. Контроль температуры осуществляли с помощью термопары хромель – алюмель. Толщину нанесенных диэлектрических пленок определяли с помощью микроинтерферометра МИИ-4 и интерференционного микроскопа профилометра МНЛ-1. Зависимости емкости, объемного и поверхностного сопротивлений, полного сопротивления (иммитанса) и тангенса угла потерь от частоты измеряли с помощью LCR-Meter АММ-3148 (диапазон частот 50 Гц до 100 кГц). Измерение электрической емкости и объемного сопротивления на постоянном напряжении проводили с помощью Digital Multimeter Fluke 287. Рентгенофазовый анализ осуществляли на установке XRD-7000F (Shimadzu, Япония) в режиме скользящего пучка.

Результаты эксперимента и их обсуждение

Экспериментальное измерение эффективной диэлектрической проницаемости полученного алюмооксидного покрытия было выполнено методом конденсатора. Созданный плоский конденсатор (рис. 2) содержал двухслойный диэлектрик со слоями разной толщины и разными значениями относительной диэлектрической проницаемости (тальк $\epsilon_T = 4 - 5$; оксид алюминия $\epsilon_{OA} = 10$ [7]).

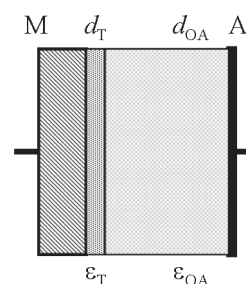


Рис. 2. Схема плоского конденсатора: d_T, d_{OA} — толщины слоев талька (Т) и оксида алюминия (ОА), $\epsilon_T, \epsilon_{OA}$ — относительные диэлектрические проницаемости талька и оксида алюминия, соответственно, М — металлическая подложка; А — алюминиевый электрод.

Fig. 2. Schematic of plane capacitor: d_T, d_{OA} — thicknesses of the layers of the talc (T) and aluminum oxide (OA), $\epsilon_T, \epsilon_{OA}$ — relative permittivity of the talc and aluminum oxide, respectively, M — metallic substrate; A — aluminum electrode.

Эквивалентная схема такого конденсатора представляет собой последовательное соединение двух емкостей. После несложных преобразований легко получить выражение для эффективного значения относительной диэлектрической проницаемости:

$$\epsilon_{eff} = \frac{\epsilon_{OA}\epsilon_T d_{\Sigma}}{d_T\epsilon_{OA} + d_{OA}\epsilon_T}, \quad (1)$$

где $d_{\Sigma} = d_T + d_{OA}$ — общая толщина диэлектрического покрытия.

Так как толщина талька составляла 200 – 300 нм, то для разных толщин диэлектрического покрытия, которая превышала 5 мкм, значение эффективного значения относительной диэлектрической проницаемости лежало в пределах от 8,3 до 9,7, что близко к значению $\epsilon_{eff} = 8,9$, полученного нами ранее в [8].

Исследование зависимости эффективного значения относительной диэлектрической проницаемости покрытия ϵ_{eff} от температуры для различных частот приведено на рис. 3. Из рис. 3 видно, что для частот более 10 кГц ϵ_{eff} практически не зависит от температуры. Для частоты 50 Гц наблюдается сложная зависимость с максимумом при температуре ~ 225 °С. Подобное поведение относительной диэлектрической проницаемости характерно для электронно-релаксационной поляризации [2]. Учитывая наличие границы раздела двух разных диэлектриков, неоднородную структуру, наличие примесей [8, 9], как дополнительный механизм мо-

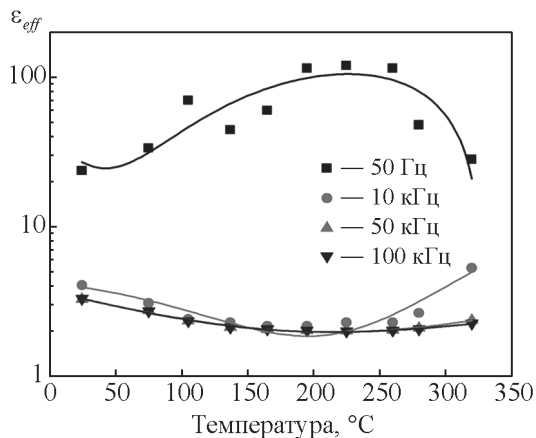


Рис. 3. Зависимость эффективного значения относительной диэлектрической проницаемости покрытия от температуры.

Fig. 3. Dependence of effective permittivity of coating on temperature.

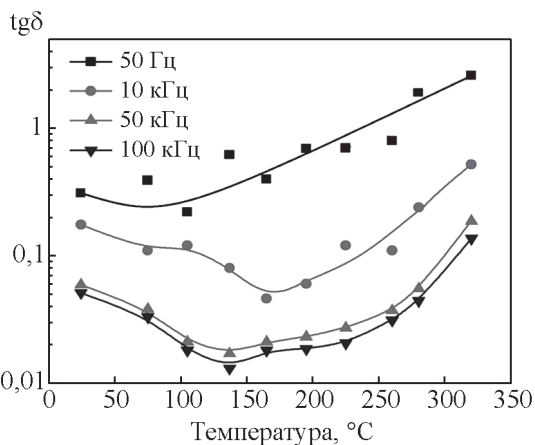


Рис. 4. Зависимость тангенса угла диэлектрических потерь покрытия от температуры.

Fig. 4. Dependence of dielectric losses tangent of coating on temperature.

жет иметь место и миграционная поляризация, что и проявляется при низких частотах.

На рис. 4 представлена зависимость тангенса угла диэлектрических потерь от температуры для различных частот. Из рис. 4 видно, что при увеличении температуры, наблюдается сначала спад, а затем возрастание тангенса диэлектрических потерь. При низких частотах рост может быть обусловлен как потерями на проводимость, так и релаксационными потерями. С ростом частоты (выше 10 кГц) влияние этих механизмов уменьшается [10].

Результаты исследования зависимости проводимости от температуры для различных частот

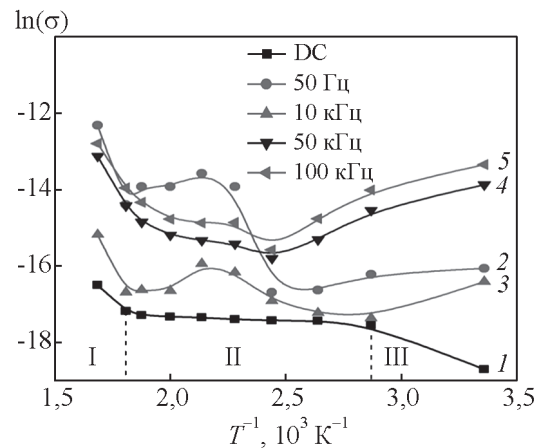


Рис. 5. Зависимость логарифма проводимости покрытия от обратной температуры.

Fig. 5. Dependence of coating conductivity logarithm on inverse temperature.

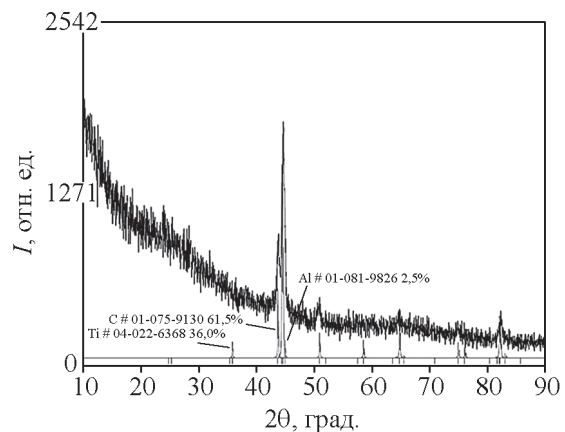


Рис. 6. Рентгеновская дифрактограмма пленки оксида алюминия на подложке из сплава ВТ-5.

Fig. 6. X-ray diffractogram of alumina coating on VT-5 alloy substrate.

приведены на рис. 5. Видно, что зависимость имеет сложный характер и тенденцию к росту с увеличением частоты.

При постоянном токе на кривой 1 (рис. 5) можно выделить три участка с различными энергиями активации проводимости (I — 0,212 эВ, II — 0,017 эВ, III — 0,418 эВ). Для частот 50 Гц и 10 кГц (кривые 2 и 3) при температуре ~ 440 К (~ 160 °С) имеют место максимумы проводимости, обусловленные, по-видимому, релаксационными процессами. При более высоких частотах наблюдается зависимость с минимумом в области температуры ~ 145 °С.

Рентгеноструктурный анализ полученной пленки общей толщиной ~ 5 мкм, нанесенной на подложку титанового сплава ВТ5, показал, что дифрактограмма (рис. 6) содержит рефлексы фаз титана и алюминия (компонентов материала подложки), а также рефлексы фаз углерода, попавшего в покрытие при напылении из графитового тигля, в котором размещался материал мишени. Кроме указанных рефлексов кристаллических фаз, на дифрактограмме имеется рентгеноаморфное гало, которое соответствует аморфной или квазиаморфной структуре полученного покрытия, структурные элементы которой (области когерентного рассеяния) отсутствуют или не превышают нескольких единиц нанометров.

Отсутствие кристаллических фаз в диэлектрическом покрытии, а также отсутствие диэлектрической нелинейности на вольтамперной характеристике подтверждает отсутствие поляризационных явлений типа сегнетоэлектрического эффекта.

Наличие границы двух диэлектриков с разными электрическими свойствами при подаче напряжения на конденсатор приводит к появлению свободного заряда на границе раздела [10]. Поверхностная плотность заряда при приложении к конденсатору напряжения 0,3 В (рабочее напряжение LCR Meter АММ-3148) составляет от единицы до десятка пКл/м².

При приложении постоянного напряжения к конденсатору время спада тока (роста сопротивления) зависит от полярности приложенного напряжения. При приложении отрицательной полярности к металлической подложке время достижения стационарного значения сопротивления составляет ~ 30 с, при смене полярности — порядка 14 – 15 мин. Причем сопротивление при этом возрастает в 9 – 10 раз. Главная причина такого поведения сопротивления (проводимости) является накопление свободного заряда на поверхности раздела слоев диэлектриков [10] и смена знака заряда на границе в оксиде алюминия и тальке при изменении полярности приложенного напряжения.

Выводы

Исследованы электрические свойства керамического покрытия, осажденного на металл методом электронно-лучевого испарения с применением форвакуумного плазменного источника электронов в среднем вакууме.

Показана сложная зависимость относительной диэлектрической проницаемости и проводимости

от температуры полученного покрытия, состоящего из двухслойного диэлектрика с разными электрическими свойствами слоев, в диапазоне температур от комнатной до 320 °С при разных частотах. При низких частотах (50 Гц), относительная диэлектрическая проницаемость достигает значения более 125. Наблюдаемые явления можно объяснить с точки зрения межслоевой (миграционной) поляризации.

Работы по осаждению и исследованию электроизоляционных свойств покрытий была выполнена при поддержке Российского Фонда Фундаментальных Исследований (РФФИ), проект №18-08-00539 А. Работа по исследованию процессов испарения диэлектрических мишеней поддержаны Грантом Президента Российской Федерации (№ МК-154.2020.8).

Литература

1. Справочник по электротехническим материалам. Под ред. Ю.В. Корицкого, В.В. Пасынкова, Б.М. Тареева. Т. 2. М.: Энергоиздат, 1987. 464 с.
2. Богородицкий Н.П., Пасынков В.В., Тареев Б.М. Электротехнические материалы. Л.: Энергоатомиздат, 1985, 304 с.
3. Yushkov Yu.G., Oks E.M., Tyunkov A.V., Zolotukhin D.B. Alumina coating deposition by electron-beam evaporation of ceramic using a forevacuum plasma-cathode electron source. *Ceramics International*, 2019, v. 45, iss. 8, pp. 9782 – 9787.
4. Бурдовицин В.А., Климов А.С., Медовник А.В., Окс Е.М., Юшков Ю.Г. Форвакуумные плазменные источники электронов. Томск: Изд-во Томского университета, 2014, 288 с.
5. Zenin A., Bakeev I., Burachevsky Yu., Klimov A., Oks E., Yushkov Yu. Forevacuum plasma electron source for dielectric surface treatment. *Proceedings of 20th International Symposium on High-Current Electronics (ISHCE)*, Tomsk, 16 – 22 Sept. 2018, pp. 43 – 45.
6. Краткий справочник по химии. Под ред. О.Д. Куриленко. Киев.: Наукова Думка, 1974, 967 с.
7. Таблицы физических величин. Справочник. Под ред. Акад. И.К. Кикоина. М.: Атомиздат, 1976, 1008 с.
8. Юшков Ю.Г., Бурачевский Ю.А., Золотухин Д.Б., Окс Е.М., Тюньков А.В., Юшков А.Ю. Параметры и свойства электроизоляционного покрытия окиси алюминия, осажденного на металле форвакуумным источником. *Прикладная физика*, 2020, №2, с. 53 – 58..
9. Yushkov Yu.G., Zolotukhin D.B., Tyunkov A.V., Oks E.M.. Ceramic coating deposition by electron beam evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 2017, v. 325, pp. 1 – 6.

10. Сканава Г.И. Физика диэлектриков (область слабых полей). М.-Л.: Гос. Изд. Техничко-технической литературы., 1949, 500 с.

References

1. Koricky Yu.V., Pasyukov V.V., Tareev B.M. *Spravochnik po elektrotehnicheskim materialam* [Reference book on electrotechnical materials]. Vol. 2, Moscow, Energoizdat Publ., 1987, 464 p.
2. Bogoroditsky N.P., Pasyukov V.V., Tareev B.M. *Electrotehnicheskie materialy: Uchebnik dlya vuzov* [Electrotechnical materials: Textbook for higher education]. Leningrad, Energoatomizdat Publ., 1985, 304 p.
3. Yushkov Yu.G., Oks E.M., Tyunkov A.V., Zolotukhin D.B. Alumina coating deposition by electron-beam evaporation of ceramic using a forevacuum plasma-cathode electron source. *Ceramics International*, 2019, vol. 45, iss. 8, pp. 9782 – 9787.
4. Burdovitsin V.A., Klimov A.S., Medovnik A.V., Oks E.M., Yushkov Yu.G. *Forvacuumnye plazmennye istochniki elektronov* [Forevacuum plasma-cathode electron sources]. Tomsk: Tomsk State University Press, 2014, 288 p.
5. Zenin A., Bakeev I., Burachevsky Yu., Klimov A., Oks E., Yushkov Yu. Forevacuum plasma electron source for dielectric surface treatment. *Proceedings of 20-th International Symposium on High-Current Electronics (ISHCE)*, Tomsk, 16 – 22 Sept. 2018, pp. 43 – 45.
6. Kurilenko O.D. *Kratliy spravochnik po himii* [Short reference book on chemistry]. Kiev, Naukova Dumka Publ., 1974, 967 p.
7. Kikoin I.K. *Tablicy fizicheskikh velichin. Spravochnik* [Tables of physical values. References book]. Moscow, Atomizdat Publ., 1976, 1008 p.
8. Yushkov Yu.G., Burachevsky Yu.A., Zolotukhin D.B., Oks E.M., Tyunkov A.V., Yushkov A.Yu. Parametry i svoistva electroizolyacionnogo pokrutiya okisi aluminiyua, osazhdennogo na metalle forvacuumnym istochnokom [Parameters and properties of electroinsulating coating of aluminum oxide, deposited on metal by fore-vacuum electron source]. *Prikladnaya Fizika — Applied Physics*, 2020, no. 2, pp. 53 – 58.
9. Yushkov Yu.G., Zolotukhin D.B., Tyunkov A.V., Oks E.M. Ceramic coating deposition by electron beam evaporation. *Surface and Coatings Technology*, 2017, vol. 325, pp. 1 – 6.
10. Skanavi G.I. *Fizika dielektrikov (oblast slabyh poley)* [Physics of dielectrics (region of weak fields)]. State Press of Technical Literature, Moscow-Leningrad, 1949, 500 p.

*Статья поступила в редакцию — 10.08.2020 г.
после доработки — 12.09.2020 г.
принята к публикации — 13.09.2020 г.*

Бакеев Илья Юрьевич — Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (634050, Томск, проспект Ленина, 40), кандидат технических наук, младший научный сотрудник, специалист по плазменной электронике. E-mail: bakeeviyu@mail.ru.

Бурачевский Юрий Александрович — Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (634050, Томск, проспект Ленина, 40), кандидат физико-математических наук, доцент, специалист по плазменной электронике. E-mail: Yury_BYA@mail.ru.

Двилис Эдгар Сергеевич — Национальный исследовательский Томский политехнический университет (634050, Томск, проспект Ленина, 30), доктор физико-математических наук, профессор Отделения материаловедения ИШНПТ ТПУ, специалист в области материаловедения порошковых и керамических материалов. E-mail: dvilis@tpu.ru.

Золотухин Денис Борисович — Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (634050, Томск, проспект Ленина, 40), кандидат физико-математических наук, старший научный сотрудник, специалист по плазменной электронике. E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com.

Юшков Юрий Георгиевич — Томский государственный университет систем управления и радиоэлектроники (634050, Томск, проспект Ленина, 40), кандидат технических наук, старший научный сотрудник, специалист по плазменной электронике. E-mail: yushkovyu@mail.ru.

Electrical properties of aluminum oxide ceramics film on a metal

I. Yu. Bakeev, Yu. A. Burachevsky, E. S. Dvilis, D. B. Zolotukhin, Yu. G. Yushkov

The work is devoted to the study of electrical properties (temperature dependences of conductivity, relative dielectric constant, dielectric loss tangent for various frequencies) of an aluminum oxide ceramic film deposited on a metal substrate. The film was created by the original method of electron beam evaporation of a non-conductive target, consisting of a compressed alumina powder, using a plasma electron source, which is able to reliably operate in the fore-vacuum pressure range (5 – 100 Pa). Such increased working gas pressures ensures the generation of a dense beam plasma near the target, which neutralizes the charging of a non-conducting target and thereby provides its effective melting and electron beam evaporation.

Keywords: dielectric films, alumina ceramics, plasma, fore-vacuum pressure range, electron beam.

***Bakeev Ilya** — Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics (Tomsk, 634050, Lenina prospect, 40), PhD (Eng), junior research fellow, specialist on plasma electronics. E-mail: bakeeviyu@mail.ru.*

***Burachevsky Yury** — Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics (Tomsk, 634050, Lenina prospect, 40), PhD (Phys-Math), associate professor, specialist on plasma electronics. E-mail: Yury_BYA@mail.ru.*

***Dvilis Edgar** — National Research Tomsk Polytechnic University (Tomsk, 634050, Lenin Avenue, 30), Dr Sci (Phys-Math), professor of Materials science department, specialist in the field of materials science of powder and ceramic materials. E-mail: dvilis@tpu.ru.*

***Zolotukhin Denis** — Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics (Tomsk, 634050, Lenina prospect, 40), PhD (Phys-Math), senior research fellow, specialist on plasma electronics. E-mail: ZolotukhinDen@gmail.com.*

***Yushkov Yury** — Tomsk State University of Control Systems and Radioelectronics (Tomsk, 634050, Lenina prospect, 40), PhD (Eng), senior research fellow, specialist on plasma electronics. E-mail: yushkovyu@mail.ru.*