

TARTU ÜLIKOOL  
LOODUS- JA TÄPPISTEADUSKOND  
Füüsika instituut

Helle-Mai Piirsoo

**Nanostruktuursete oksiidkatete kõvaduse määramine**

Bakalaureusetöö (12 EAP)  
Materjaliteadus

Juhendajad: MSc Maido Merisalu,  
PhD Taivo Jõgiaas,  
prof. Väino Sammelselg

Kaitsmisele lubatud (.....)

Juhendajad .....

*allkiri, kuupäev*

Tartu 2018

## Nanostruktuursete oksiidkatete kõvaduse määramine

Käesolevas töös uuriti Tartu Ülikooli poolt patenteeritud alumiiniumsulami korrosioonikindlate oksiidkatete mehaanilisi omadusi. Katete valmistamisel varieeriti anodeerimiseks kasutatud elektrilist pinget ning aatomkihtsadestatud materjalide koostist, struktuuri ning kasvatamise pulsiaegu. Katete kõvadusi mõõdeti nanotäkkimise (ing. k. *nanoindentation*) meetodiga ning tekitatud täkkeid uuriti skaneeriva elektronmikroskoobiga. Kõige kõvemad olid katted, mille korral oli kasutatud 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> elektrolüüti ja anodeerimise pinget 10-15 V ning aatomkihtsadestusel pikemaid pulsi aegu. Parimateks aatomkihtsadestatud täite ja kattematerjalideks olid Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> laminaat.

**Märksõnad:** Kõvad katted, anodeerimine, aatomkihtsadestus, nanotäkkimine

**CERCS kood ja nimetus:** **T150** – Materjalitehnoloogia; **T152** – Komposiitmaterjalid; **T153** – Keraamilised materjalid ja -pulbrid; **T155** - Pinded ja pinnatehnoloogia; **T450** – Metallitehnoloogia, metallurgia, metallitooted; **P250** – Tahke aine: struktuur, termilised ja mehaanilised omadused, kristallograafia, faasitasakaal; **P401** – Elektrokeemia.

## Determining the Hardness of Nanostructured Oxide Coatings

**Abstract:** In this work the mechanical properties of corrosion resistant oxide coatings for aluminium alloys were studied. The hardness of the coatings was measured by nanoindentation and the indentations were studied afterwards by scanning electron microscopy. The studied coatings were made at various anodizing voltages, having a filling and top layer made by ALD. The hardest coatings were obtained by using 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> electrolyte and anodizing voltages of 10-15 V and having the anodic oxide layer coated and filled by ALD at long pulse times with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub>.

**Keywords:** Hard coatings, anodizing, atomic layer deposition, nanoindentation

**CERCS codes and names:** **T150** – Material technology; **T152** – Composite materials; **T153** – Ceramic materials and powders; **T155** - Coatings and surface treatment; **T450** – Metal technology, metallurgy, metal products; **P250** – Condensed matter: structure, thermal and mechanical properties, crystallography, phase equilibrium; **P401** – Electrochemistry.

## Sisukord

Kasutatud lühendid	5
Sissejuhatus	6
1. Kirjandus ülevaade	7
1.1 Alumiiniumisulamid	7
1.1.1 Alumiiniumisulamite klassifikatsioon	7
1.1.2 Alumiiniumisulam Al 2024-T3	9
1.2 Õhukesed kõvad katted	9
1.2.1 Kovalentsetel sidemetel põhinevad kõvad katted	10
1.2.2 Kõvaduse suurendamine katetes kiirendatud ioonidega sadestamisel	10
1.2.3 Nanostruktuursed katted	10
1.3 Anodeerimine	11
1.4 Aatomkihtsadestus	13
1.5 Nanotäkkimine	14
1.5.1 Nanotäkkeri ehitus	14
1.5.2 Teravik	15
1.5.3 Oliver-Pharr'i mudel	15
1.5.4 CSM meetod	17
1.5.5 Vead nanoindenteerimisel	17
1.6 Skaneeriv elektronmikroskoopia	18
1.6.1 Skaneeriva elektronmikroskoobi ehitus	19
1.6.2 Mõõdetavad signaalid	21
1.6.3 Katseobjektide ettevalmistus	22

1.6.3 Fokuseeritud ioonkiire kasutamine materjalide uuringutel	22
1.7 Probleemipüstitus	24
2. Eksperimentaalne osa	25
2.1 Proovide eeltöötlus	25
2.2 Anodeerimine	26
2.3 Aatomkihtsadestus	26
2.4 Kõvaduse mõõtmine	26
2.5 Skaneeriv elektronmikroskoopia	27
3. Tulemused ja analüüs	28
3.1 Anodeerimisel saadud oksiidkatete kõvadused	29
3.2 ALD mõju anoodsete katete kõvadusele	31
3.2.1 ALD parameetrite mõju pooride täitumisele anoodses kattes	32
3.2.2 ALD meetodil kaetud anoodsed katted	33
3.2.3 ALD meetodil täidetud ja kaetud anoodsed oksiidkatted	34
3.2.4 Parim kate	37
4. Kokkuvõte	40
Viited	41
Summary	47
Lisa	48
Lihlitsents lõputöö reprodutseerimiseks	51

## **Kasutatud lühendid**

CVD – chemical vapor deposition – keemiline aurufaas-sadestus

ALD – atomic layer deposition – aatomkihtsadestus

CSM – continuous stiffness measurement – pidev jäikuse mõõtmine

SEM – scanning electron microscope(y) – skaneeriv elektronmikroskoop(ia)

EDS – energy dispersive x-ray spectroscopy - energiadiispersiivne röntgenspektroskoopia

FIB – focused ionbeam – fokuseeritud ioonkiir

## Sissejuhatus

Alumiinium ja selle sulamid on laialdaselt kasutuses paljudes valdkondades nende heade omaduste pärast [1-5]. Näiteks on alumiiniumsulam 2024 levinud lennundustööstuses, sest sulamil on väike tihedus, aga samas suur tugevus. Vase lisand selles sulamis muudab alumiiniumi mehaanilisi omadusi paremaks, aga teeb metalli atmosfääris niiskuse ja kloriidioonide mõjul korrodeeruvaks. Seetõttu peab sulamit 2024 kaitsma korrodeerumise eest, et tagada pikaks ajaks sellest valmistatud objektide eksploatatsioon [6-10].

Anodeerimine on levinud alumiiniumsulamite töötlemisviis, mis aitab tõsta nende korrosioonikindlust [11-19]. Anodeeritud kate on aga poorse nanostruktuuriga ning hea korrosioonikindluse saavutamiseks peab pinna katma värvikihiga või sulgema poorid [11,16,19]. Tavaliselt suletakse poore keetes anodeeritud alumiiniumsulamit deioniseeritud vees või nikkelatsetaadi lahuses. Pooride sulgemine tõstab veidi katte kõvadust (kuni 0,7 GPa) ning kõvemate katete saamiseks tuleb optimeerida anodeerimise parameetreid, et juba enne pooride sulgemist saada kõvem pinnakatte (kuni 5 GPa) [19]. Kõvad korrosioonikindlad katted on soovitud just seepärast, et nad suurendavad lisaks vastupidavusele korrosioonile ka materjalide kulumiskindlust. See on oluline detailide puhul, mille pind võib kasutusel saada puutekontakti ja mehaanilisi kahjustusi [20].

Aatomkihtsadestamine on õhukeste kilede aurufaasist sadestamise viis, mis on leidnud rakendust paljudes valdkondades, näiteks mikroelektronika tööstuses [21-23]. Seda meetodit kasutatakse edukalt ka korrosiooni kaitse eesmärgil. Uuringud on näidanud, et aatomkihtsadestamisel valmistatud kaitsekatted suurendavad metallobjektide korrosioonikindlust [24]. Viimastel aastatel on Tartu Ülikoolis arendatud korrosioonikindlaid pinnakatteid alumiiniumsulamitele [25]. Nende katete valmistamiseks anodeeritakse esmalt sulami pind ning seejärel kaetakse ja suletakse anoodsesse oksiidkihti jäänud poorid aatomkihtsadestuse meetodil.

Käesolevas töös uuritakse Tartu Ülikoolis patenteeritud korrosioonikindlate oksiidkatete mehaanilisi omadusi, kasutades selleks nanotäkkimise meetodit ja täkete täpsemaks uurimiseks skaneerivat elektronmikroskoopiat. Oksiidkatted olid valmistatud alumiiniumsulamile Al 2024-T3.

# 1. Kirjandus ülevaade

## 1.1 Alumiiniumisulamid

Alumiinium on laialdaselt kasutuses olev metall, sest sellel on mitmeid suurepäraseid omadusi: suhteliselt väike tihedus, hea korrosioonikindlus, elektri- ja soojusjuhtivus ning vormitavus, ei ole inimesele mürgine ja taaskasutus on kergesti teostatav [1-2]. Alumiiniumi omadusi saab muuta lisanditega, juba vähese lisandiga sulami omadused erinevad puhta alumiiniumi omast märgatavalt. Näiteks, ainult 0,8% magneesiumi lisamine alumiiniumile tõstab sulami korrosioonikindlust ja lihtsustab keevitamisprotsessi [3-4]. Erinevaid sulameid kasutatakse eri rakenduste jaoks, sest ühe lisandi lisamine võib parendada ühte omadust ja samas halvendada teist, näiteks on Al sulamil 2024 suur tugevus, aga vähene korrosioonikindlus [3-4].

### 1.1.1 Alumiiniumisulamite klassifikatsioon

Alumiiniumisulamid jagunevad sepistatavateks ja valusulamiteks, mis omakorda jagunevad vastavalt peamistele lisanditele sulamites. Iga sulami klassi tähistatakse nelja numbriga [3].

**Sepistatavate sulamite** tähistuses näitab esimene number peamist lisandit, teine number sulami modifikatsiooni, kolmas ja neljas number on igal sulamil individuaalsed [3].

**Tabel 1.** Sepistatavate alumiiniumisulamite iseloomustus [3-4]

Sulam	Peamine lisand	Omadused	Peamised rakendused
1xxx	99.00% ja kõrgema puhtusastmega alumiinium	Korrosioonikindel, hea elektri- ja soojusjuht, hea vormitavus	Elektriseadmed, ravimi- ja toidupakid
2xxx	Vask (kuni 6%)	Suur tugevus (180...550 MPa), tavaliselt kuumtöödeldud, atmosfääris korrodeeruv	Lennukite, veokite, kosmoselaevade kered ja talad
3xxx	Mangaan (kuni 1,5%)	Korrosioonikindel, vormitav, hea soojusjuht	Köögi ja labori tarbed, joogi topsid, auto radiaator
4xxx	Räni (kuni 12%)	Hea voolavus, madal sulamistemperatuur,	Keevitustraat, joodis, arhitektuuri komponendid
5xxx	Magneesium (kuni 5%)	Korrosioonikindel, keskmise tugevusega (140-380 MPa), tugev madalatel temperatuuridel	Sillad, laevad, surveanumad, paagid

6xxx	Magneesium (kuni 1%) ja räni (kuni 1,5%)	Kuumtöödeldav, keskmine tugevus (150-380 MPa), korrosioonikindel	Torustik, sillad, autod
7xxx	Tsink (kuni 8%)	Kuumtöödeldav, suur tugevus (380-620 MPa), suur kõvadus, pole korrosioonikindel	Lennukid, autod, kosmosetööstus
8xxx	Muu (peamiselt raud, nikkel või liitium)	Suur tugevus (280-560 MPa), hea elektrijuhtivus	Elektriseadmed, kosmoselaevade detailid

**Valusulamites** on rohkem räni lisandit ning seetõttu on need hea voolavusega, aga tugevus on madalam sepistavatest sulamitest. Nende tähistuses näitab esimene number peamist lisandit, teine ja kolmas on individuaalsed, neljas on 0 või 1 vastavalt valandile [3].

**Tabel 2.** Alumiiniumi valusulamite iseloomustus [3-4]

Sulam	Peamine lisand	Omadused	Peamised rakendused
2xx.x	Vask (kuni 6%)	Suur tugevus (130-450 MPa), kõva, kuumtöödeldav	Lennuki osad, kolvi pead
3xx.x	Räni (5-22%) ja vask (kuni 4,5%)	Tugev (130-275 MPa), kõva, kuumtöödeldav, voolav	Auto osad, pumbad, kolvid, elektriseadmed
4xx.x	Räni (5-12%)	Suur plastsus, korrosioonikindel	Laeva ja arhitektuuri komponendid, hambaravi seadmed
5xx.x	Magneesium (kuni 10%)	Hea korrosioonikindlus, ilus välimus	Akna, ukse raamid, köögitarvikud
6xx.x	Magneesium ja räni	-	Ei kasutata
7xx.x	Tsink (kuni 8%)	Ilus välimus, kuumtöödeldav, tugev (200-380 MPa)	Mööbel, aia tööriistad, kontori masinad
8xx.x	Tina (kuni 6%)	Hea töödeldavus	Laagrid

Alumiiniumisulamite mehaanilisi omadusi mõjutab ka töötlemine ning seetõttu on loodud standardiseeritud süsteem sulami töötamise märkimiseks [5].

**Tabel 3.** Kokkuvõttev tabel alumiiniumisulamite tööstlustest [5]

Tähistus	Tööstlus	Sulamid
F ( <i>as fabricated</i> )	-	Kõik
O ( <i>annealed</i> )	Lõõmutamine	Kõik
H* ( <i>strain hardened</i> )	Külm töötlus	Sepistatavad sulamid
T* ( <i>thermally treated</i> )	Termotöötlus	2xxx, 6xxx, 7xxx, 8xxx, 2xx.x, 3xx.x, 7xx.x

\*Tähistustele H ja T lisatakse number, et tähistada täpsemalt tööstluses läbi viidud etappe [5].



### 1.1.2 Alumiiniumisulam Al 2024-T3

Sulami Al 2024 peamine lisand on vask, mille massiprotsent sulamis võib varieeruda 3.8 kuni 4.9 %. Lisaks sisaldab see veel magneesiumi ( 1.2 – 1.8 %), mangaani ( 0.3 – 0.9 %) ja alla poole protsendi leidub räni, rauda, tsinki, tsirkooniumi, titaani, kroomi [6-7]. Sulamil 2024 on hea tugevuse ja massi suhe, mille tõttu on ta laialt kasutatud lennutööstuses [10]. Maksimaalne tõmbetugevus on 190 – 550 MPa, kõvadus on 1.344 GPa ja tihedus on 2.78 kg/m<sup>3</sup> [3-4,6-7]. Sulam 2024 pole atmosfääris korrosioonikindel ning kasutamisel see anodeeritakse ning sulgetakse poorid või kaetakse õhukese alumiiniumi kihiga (ing. k. *Al-cladding*) [10]. Sulamil on suurepärased mehaanilised omadused, kuid vilets korrosioonikindlus, mis on tingitud termotöötlustest (T3 – kuumtöötlus, külmöötlus ja vanandamine). Siin tekitatakse sulamisse mikroskoopilised metallilised osakesed, mis sisaldavad suuremas koguses elektrokeemiliselt passiivsemaid lisandelemente ning vähem alumiiniumit. Need osakesed suurendavad materjali tugevust, kuna takistavad dislokatsioonide levikut, kuid samas tekitavad ka lokaalseid galvaanilisi paare ümbritseva alumiiniumirikka maatriksiga, mis viib paratamatult korrosioonini niisketes ja kloori sisaldavates keskkondades. Sama nähtus esineb ka 6xxx ja 7xxx seeria sulamites, kus lisandid suurendavad tugevust, aga vähendavad korrosioonikindlust [5,8,9].

### 1.2 Õhukesed kõvad katted

Kõvadus on materjali omadus panna vastu lokaalsele koormusele ilma plastse deformatsioonita. Ühed kõvemad materjalid, kovalentsete sidemete ja suure aatomite pakketiheduse tõttu, on teemant (~70 - 100 GPa) ja kuubiline boornitriid BN (46 – 48 GPa) [26,27]. Materjale, mille kõvadus on suurem kui 40 GPa, nimetatakse superkõvadeks [28]. Selliseid materjale on otsitud ja uuritud juba pikemat aega ning mõned parimad tulemused on saavutatud nanostruktuuridega [26,29-37].

Materjalide kasutamisel kõvade pinnakatetena on kolm suuremat uurimissuunda [38]:

- Kovalentsetel sidemetel põhinevad kõvad katted [39-44]
- Kõvaduse suurendamine katetes kiirendatud ioonidega sadestamisel [45-48]
- Nanostruktuursed katted [29-37]

### 1.2.1 Kovalentsetel sidemetel põhinevad kõvad katted

Teemant ja kuubline BN on metastabiilsete (minek stabiilsemasse vormi on kineetiliselt tõkestatud) struktuuridega ühendid, mis tekivad kõrge temperatuuri ja rõhu tingimustes. Teemant tekib looduslikult maapõues, kuublist BN looduslikult ei leidu, aga mõlemat materjali saab kasvatada näiteks keemilise aurufaas-sadestamise (ing. k. *chemical vapor deposition* – CVD) meetodil [27]. Seda meetodit saab kasutada ka superkõva (50 GPa) amorfse boorkarbiidi (BC) kasvatamiseks, mille suur kõvadus on tingitud kovalentsetest sidemetest ja ikosaedri kujuliste boori kristallide nanostruktuurist [27,39-40]. Superkõvadeks (64 GPa) materjalideks on ka boorsüsiniknitiidi (BCN) kuubiline ja amorfne struktuur [27,41]. Samuti on uuritud ka kuubilise struktuuriga  $C_3N_4$ , mida on võimalik kasvatada kõvadusega kuni 50 GPa, [42] ning  $OsB_2$ ,  $RuB_2$ ,  $RuO_2$ ,  $OsO_2$  ja  $B_{22}O$  superkõvasid katteid [27,43-44].

### 1.2.2 Kõvaduse suurendamine katetes kiirendatud ioonidega sadestamisel

Kasvatades katteid (nt  $CrAlN$ ,  $TiN$ ) aurufaasist plasmasadestamisega, saab muuta pommitavate ioonide energiat ja sellest tulenevalt ka kile omadusi [37,45-46]. Suure energiaga ioonid paiskavad katte aatomeid rohkem klastritest ja kristallisatsiooni tsentritest laiali, mis põhjustab kile tihenemist ja terade suuruste vähenemist [47]. Polükristalliliste katete kristalliitide suuruse vähendamine on kõvaduse ja tugevuse suurendamise üheks meetodiks [33]. Lisaks struktuuri tihenemisele, tekib ioonidega pommitamisel survepinge, mis lõksustab defektid ning materjali plastsus väheneb [48].

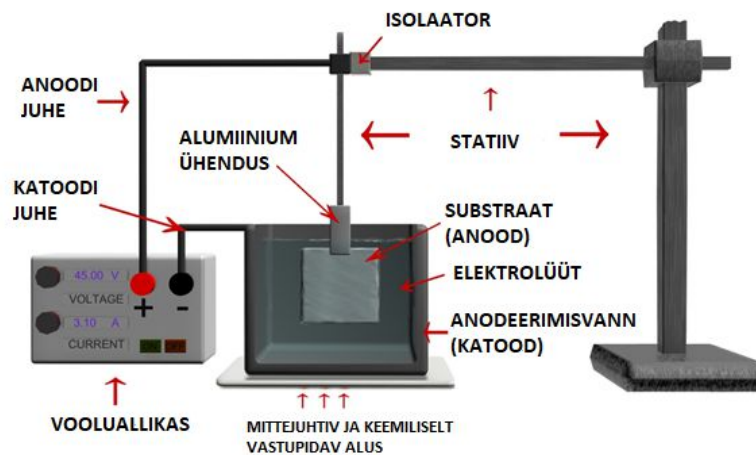
### 1.2.3 Nanostruktuursed katted

1970. aastal kirjeldas Koehler teoreetilist superkõva materjali laminaatstruktuuri [29]. Vaheldumisi õhukeste kihtidena (100 aatomtasandit) kahte võimalikult sarnaste võreparameetritega, soojuspaisumisteguritega ja võimalikult erinevate elastsusmoodulitega aineid ladudes peaksime saama superkõva katte [29]. Paar aastat hiljem kasvatati Al-Cu laminaat paksusega 70 nm ning leiti, et sellise katte voolumispiir ja purunemissitkus suurenesid vastavalt 4,2 ja 3,4 korda võrreldes tavapärase seguga [30]. Mitmeid laminaatstruktuuriga kõvasid katteid on valmistatud ülemineku metallide nitiididest kõvadusega üle 40 GPa [26], näiteks  $TiN/NbN$  (48GPa) [31] ja  $TiN/VN$  (55 GPa) [32] struktuurid. Tänapäeval eelistatakse lõiketööriistades laminaat kaitsekatteid homogeensetele katetele [27].

Kilede mehaanilisi omadusi saab muuta ka dispersioontugevdamisega. Simulatsioonidest on järeldatud, et kristalliitide suuruse vähendamine 10 - 50 nanomeetrini suurendab tugevust Hall-Petch'i seaduse järgi, edasisel kristalliitide vähendamisel plastsus suureneb teiste mehhanismide tõttu [33]. Nanokristallidega amorfses faasis on aga kristalliitides dislokatsioonide liikumine piiratud ning nanokomposiit materjalide tugevus ja kõvadus suurenevad ka väiksemate kristalliitide (alla 10 nm) suuruste korral [34]. Näiteks suureneb räni lisamisel TiN kattesesse kõvadus kuni 63 GPa-ni, sest amorfne räni takistab TiN kristalliitide kasvamist ja tekib TiN/Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> nanokomposiit [35]. Kindlate kasvutingimuste ja ioonpommitamisega saab nanokomposiidi TiN/SiN<sub>x</sub> kõvaduse teemandiga võrdseks (105 GPa) [36]. Uuritud on ka sarnaseid superkõvasid nanokomposiite tsirkooniumi, hafniumi, vanaadiumi, niobiumi, tantaali ja kroomiga [27]. Leitud on ka, et räni asendamine booriga annab samuti superkõva nanokomposiidi [37].

### 1.3 Anodeerimine

Anodeerimine on elektrokeemiline protsess, mille käigus muundatakse metalli pind oksiidkihiks. Alumiiniumisulamite korral kasutatakse anodeerimist peamiselt korrosiooni- ja kulumiskindluse suurendamiseks. Anodeeritakse ka titaani, et muuta selle värvust või parendada bioühilduvust [13].



**Joonis 1.** Skeem anodeerimise süsteemist [13].

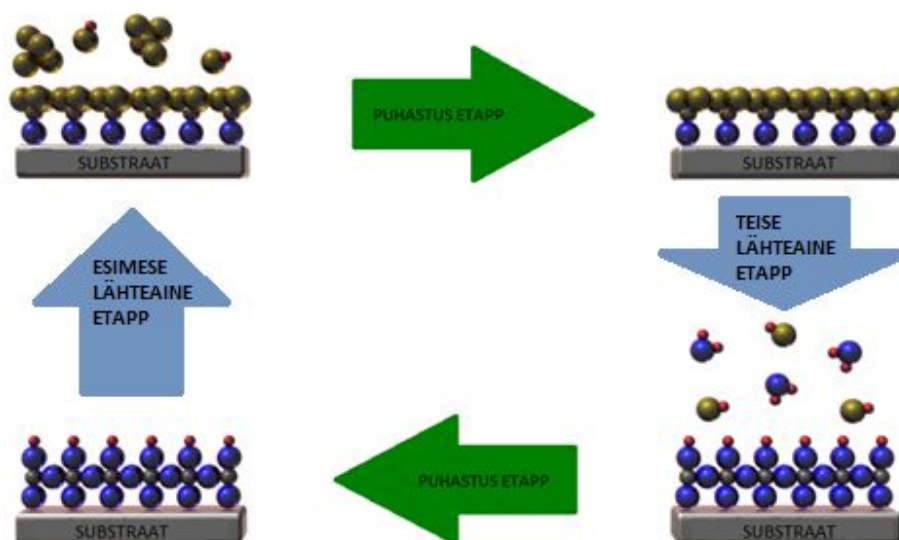
Anodeerimise süsteem (Joonis 1) koosneb voolluallikast, anodeerimisvannist (katood) ja anodeeritavast detailist (anood). Anodeeritav detail sukeldatakse anodeerimisvanni, mis on

täidetud kindla kontsentratsiooni ja temperatuuriga elektrolüüdi lahusega [13]. Anodeerimise protsessi tingimused, mida saab muuta on elektrolüüdi valmistamiseks kasutatavad kemikaalid ja nende kontsentratsioonid, temperatuur, rakendatav pinge ja voolutihedus ning protsessi läbiviimise aeg. Nende parameetrite varieerimine mõjutab oksiidikihi paksust ning pooride diameetrit ja seina paksust [17,18]. Kasvava oksiidikihi moodustavad heksagonaalsed sambad, mis aluse lähedal paiknevad tihedamalt, aga kaugemal tekitavad pooridega struktuuri [16]. Anodeerimisega saadud oksiidkihtide paksused ulatuvad reeglina poolest mikromeetrist kuni 100 mikromeetrit [11]. I tüüpi alumiiniumi anodeerimisel on elektrolüüdiks kroom(VI)happe lahus ning tekkinud oksiidikiht on hea nakkuvuse ja korrosioonikindlusega ning ei vähenda detaili väsimustugevust [11,12]. Kroomhape on aga mürgine ja kantserogeenne, mistõttu on see tänapäeval arenenud tööstusriikides, k.a. EL, elektrolüüdina kasutamiseks keelatud [14,50-51]. Alternatiivina kroomhappe lahusele kasutatakse mineraal ja orgaaniliste hapete segusid näiteks väävel ja boorhappe segu [11,12,15]. II tüüpi anodeerimise protsess viiakse läbi väävelhappe lahuses ning tekkinud oksiidikiht on korrosioonikindel ja hea välimusega [12-13]. III tüüpi anodeerimisel muudetakse protsessi tingimusi nii, et kasvaks eriti tihe ja kõva kate [11]. Kõvemate oksiidikatete saamiseks anodeerimisel on elektrolüüdiks väävelhappe lahus, mille kontsentratsioon on ~ 165g/l ning temperatuur < 10 °C. Lahuses võib olla ka lisand näiteks oblikhappe või boorhappe. Voolutihedus anoodi pinnal on vahemikus 2 kuni 5 A/dm<sup>2</sup> ning potentsiaal hoitakse staatiline, -pulsidena või vahelduv. Kihi paksus pärast protsessi peaks ületama 20 µm [19].

Oksiidikiht alumiiniumsulami pinnal kaitseb metalli edasise korrodeerumise eest, aga poorid selles kattes vähendavad korrosioonikindlust, mistõttu need reeglina suletakse. Lihtsaim meetod korrosioonikindluse suurendamiseks peale anodeerimist on pinna katmine värviga [11]. Poore saab sulgeda ka keetes anodeeritud detaili 100 kraadi juures umbes 15 minutit 5% nikkelatsetaadi lahuses või deioniseeritud vees [11]. Pooride sulgemine võib oluliselt suurendada ka pinnakatte kõvadust, eriti kui sulgemisel tekib uus faas, oksiidile tekivad lisandid või pooridesse satuvad osakesed [19].

## 1.4 Aatomkihtsadestus

Aatomkihtsadestus (*ing.k. atomic layer deposition – ALD*) on üliõhukeste (reeglina 1-100 nm) materjalikilede aurufaasist sadestamise viis, mis põhineb vahelduvatel iseküllastuvatel pinnareaktsioonidel. Aatomkihtsadestus on tihti teistest kasvatusviisidest eelistatum, sest saadavate katete paksust, keemilist koostist ja struktuuri saab sadestuse parameetrite abil täpselt reguleerida [21-23].



**Joonis 2.** Skeem aatomkihtsadestusest, kus on kujutatud tsüklilise protsessi olulisemad etapid [49].

Aatomkihtsadestuses osaleb vähemalt kaks lähteainet, mis võivad algselt olla gaasilisel, vedelal või tahkel kujul. Aatomkihtsadestamisel toimub kile kasv tsüklite kaupa (Joonis 2). Inertne kandegaas (nt  $N_2$  või argoon) kannab esimese lähteaine auru (vedelikke ja tahkiseid peab mõnikord kuumutama suurema aururõhu saamiseks) reaktsiooni kambrisse, kus asub kaetav objekt, mille pinnale lähteaine keemiliselt adsorbeerub – protsess on iseküllastuv. Viimane on tingitud adsorbeeruvate molekulide suurusega: mida suuremad on adsorbeeruvad molekulid, seda vähem neid pinnale mahub ja seda väiksem on pinna kaetus. Reaalselt adsorbeerub pinnale hulk lähteaine molekule, aga need on füsosorbeerunud, st. ei oma pinnaga keemilist sidet. Sellele järgneb puhastuspulss inertgaasiga, mis eemaldab üleliigse, füsosorbeerunud lähteaine ning lenduvad reaktsiooni kõrvalproduktid. Järgmisena viiakse kambrisse teine lähteaine, mis reageerib pinnale kemisorbeerunud esimese lähteaine radikaalidega ning see protsess on samuti iseküllastuv. Sellele

järgneb uuesti puhastuspulss inertgaasiga, mis eemaldab füsorsorbeerunud teise lähteaine ja lenduvad reaktsiooni kõrvalproduktid. Saadud pind, mis on osaliselt kaetud sadestatava aine monokihiga, on seejärel valmis reageerimiseks uuesti esimese lähteainega ja eelnevalt kirjeldatud tsüklilise protsessi kordamisega on võimalik saada pidev monokiht ning edasi sobiva paksusega materjalikiht, mille paksus sõltub sellest, kui palju tsükleid kasvatus käigus tehti [21-23]. Tavaliselt on tsüklis kaks lähteainet, aga neid võib olla ka rohkem vastavalt sellele, millise keemilise koostisega kiht soovitakse kasvatada ning kas tegu on kihilise struktuuriga [21]. Lähteaineid saab näiteks poole kasvatus pealt muuta, et kasvatada erinevate materjali kihtidega heterostruktuurseid kilesid – nanolaminaate. Nanolaminaatkilesid kasutatakse mikroelektronikas transistorides, superkõvade ja korrosioonikindlate kaitsekattedena [23-24,52].

## 1.5 Nanotäkkimine

Nanotäkkimine (ehk nanoindenteerimine – ing. k. *nanoindentation*) on meetod õhukeste materjalikihtide ja väikeste struktuuride (nt elektromehaaniline mikrosüsteem, nanoosakesed) mehaaniliste omaduste määramiseks. Peamiselt mõõdetakse materjali kõvadust ja elastsusmoodulit, aga on võimalik määrata ka kraapekindlust, katte – aluse adhesiooni, materjali roomavust, väsimust, möranemist [53,54]. Nanotäkkimisel surutakse teravik uuritavasse materjali ning mõõdetakse selleks kuluvat jõudu ja katseobjektis tekkiva jälje suurust. Jõud jäävad mN suurusjärku ning tekkivate täkete sügavused jäävad mikro- või nanomeetrite suurusjärku [55].

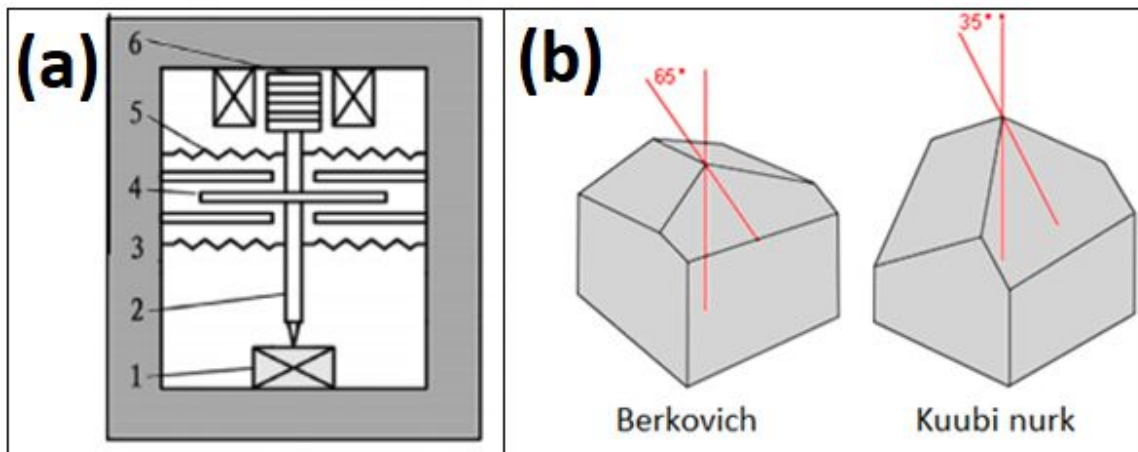
### 1.5.1 Nanotäkkeri ehitus

Teraviku kolonni liigutab mähis, kui vool seda läbib, sest mähis asub konstantses magnetväljas. Jõud registreeritakse voolu mõõtmisel [56].

$$F(t) = B * l * i(t), \quad (1)$$

kus  $B$  on magnetvälja magnetinduktsioon,  $l$  on mähise pikkus,  $i(t)$  on mähist antud hetkel läbiv elektrivoolu tugevus.

Kolonni hoiavad paigal vedrud. Teraviku liikumist mõõdab mahtuvus andur, mille pinge muutuse registreerimisel saab leida teraviku nihet objekti – täkke sügavust (Joonis 3) [57].



**Joonis 3.** (a) Skeem nanotäkkeri tähtsamatest komponentidest, kus 1 on proov, 2 on teraviku kolonn, 3 ja 5 on kolonni hoidvad vedrud, 4 on mahtuvus andur, 6 on mähis magnetite vahel [57]; (b) Teravike otsa geometria [58].

### 1.5.2 Teravik

Nanotäkkimisel kasutatakse tavaliselt Berkovichi tüüpi teemantteravikku, mis on kolmnurkne püramiid, mille külgede vahel 142-kraadine nurk ning vertikaaltelje ja külgede vahel 65-kraadine nurk (Joonis 3) [55]. Berkovichi teravik on eelistatum, sest kolmekülgsel püramiidi saab teha kõige teravamaks, aga siiski on teraviku tipu raadius mõnikümme nanomeetrit [55,59].

Koonusekujulise teraviku eelis on selle sümmeetrilisus. Sfäärilist teraviku kasutatakse pehmete materjalide mõõtmisel. Kasutatakse ka veel kuubi nurga teravikku (Joonis 3) [60].

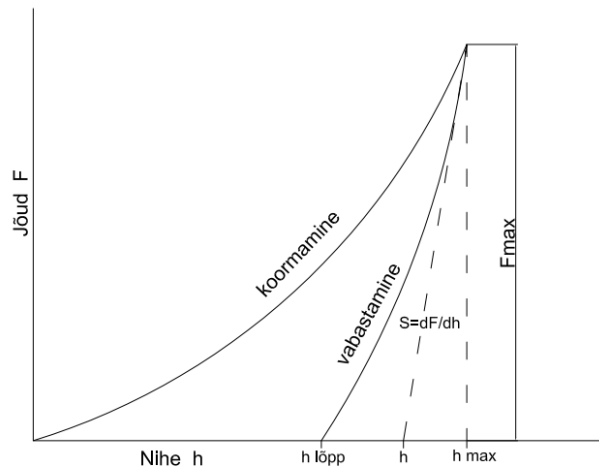
### 1.5.3 Oliver-Pharr'i mudel

Definitsiooni järgi on kõvadus täkkimise katses rakendatud jõu ja teraviku poolt jäetud jälje ehk tække projektsiooni pindala suhe [57]:

$$H = \frac{F_{max}}{A}, \quad (2)$$

kus  $F_{max}$  on maksimaalne teravikule rakendatud koormus, mis on registreeritud graafikul (Joonis 4), ja  $A$  on jälje projektsiooni pindala, mida optiliste mõõteriistadega on tülikas määrata ning seetõttu arvutatakse  $A$  välja tække sügavuse järgi [57,61]. Teraviku kontaktala funktsioon  $A=A(h)$  seab vastavusse tække sügavuse  $h$  ja teraviku ning katseobjekti kontaktala projektsiooni pindala  $A$ . Funktsiooni  $A$  saab leida geometria seaduste kaudu teades teraviku mõõtmeid, kuid teraviku tipu

raadiust on keeruline täpselt määrata ning seetõttu on kontaktala funktsiooni leidmiseks eelistatum meetod teraviku kalibreerimine. Kalibreerimisel tähtsaks kindla elastsusmooduli ja kõvadusega materjali ning leitakse vastav funktsioon, mille rakendamisel saadakse tulemuseks õige elastsusmoodul [57,59].



**Joonis 4.** Koormamise-vabastamise katse graafik [57].

Katseobjekti elastsusmooduli leidmiseks leitakse katseobjekti ja teraviku summaarne elastsusmoodul  $E_r$  (*reduced modulus*) [57].

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi} * S}{2 * \sqrt{A}}, \quad (3)$$

kus  $S$  on kontakti jäikus. Vabastamise graafiku ülemise osa tuletis [57].

$$S = \frac{dF}{dh}, \quad (4)$$

Teades teraviku elastsusmoodulit  $E_i$ , Poissoni tegurit  $\nu_i$  ja objekti Poissoni tegurit  $\nu$ , saab leida katseobjekti elastsusmooduli  $E$  [57].

$$\frac{1}{E_r} = \frac{1 - \nu^2}{E} + \frac{1 - \nu_i^2}{E_i}, \quad (5)$$

Õhukeste kilede puhul saab mehaaniliste omaduste määramisel kasutada Oliver-Pharr'i mudelit juhul, kui täkkimise sügavus ei ületa 10% kile paksusest. Vastasel korral hakkab tulemusi mõjutama substraat, millele kile on kantud [59]. Välja on töötatud mitmeid teisi mudeleid, mis võtavad substraadi mõju arvesse ning võimaldavad arvutada ka õhukeste kilede mehaanilisi



omadusi [62-63]. Antud töös huvitab meid kate ja substraadi koosmõju ning kilede kõvadusi eraldi välja ei arvutata.

#### **1.5.4 CSM meetod**

CSM (*Continuous Stiffness Measurement*) meetod on dünaamiline mõõtmisviis, kus toimub pidev jäikuse ja kontaktala mõõtmine teraviku liikumisel materjalis sügavamale [64]. Koormuse suurenemisel teravik võngub maksimaalsest koormusest suurusjärgu väiksema amplituudiga ning võnkesagedusest saab leida kontakti jäikuse [54]. Selle meetodiga saab mõõta materjali mehaaniliste omaduste sügavusest sõltuvuse funktsiooni [61,64]. CSM meetod on täpsem võrreldes tavalise koormamise-vabastamise tsükliga, mille puhul tuleks sama tulemuse saamiseks teha kümneid kordusmõõtmisi [54].

#### **1.5.5 Vead nanoindenteerimisel**

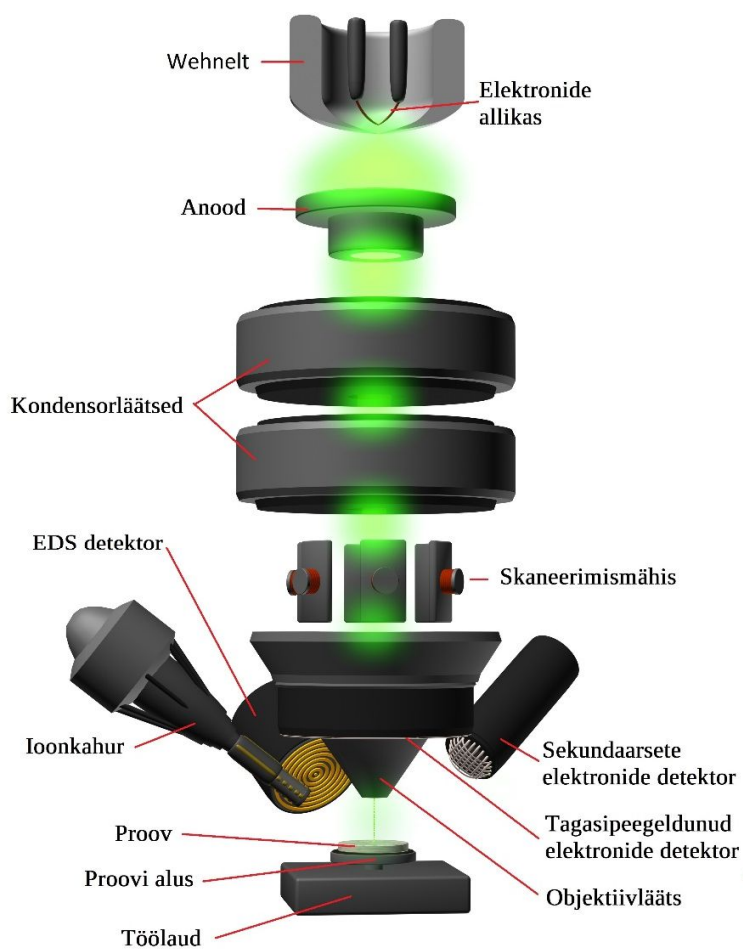
Pinna karedus mõjutab nanotäkkimise tulemuste täpsust. Teravik võib saavutada kontakti pinna kõrgemate punktidega enne õiget pinnakontakti tekitades tulemuste hajumist. Seetõttu peab suurema karedusega pindade puhul läbi viima rohkem mõõtmisi ning on parem, kui täkkimise paigad katseobjektile valib välja operaator optilise mikroskoobi abil, viies mõõtmised läbi objekti siledamates kohtades.

Plastsete materjalide täkkimisel võib esineda materjali kuhjumine (*pile-up*) teraviku ümber ning teraviku ja objekti vaheline tegelik kontaktala suureneb sügavuse järgi arvutatavast alast. Mõne materjali puhul võib esineda materjali lohku vajumine (*sink-in*) teraviku ümber ning tegelik kontaktala on hoopis väiksem.

Tulemuste täpsust mõjutab teraviku tipu kirjeldamise täpsus. Kontaktala määramise täpsust suurendatakse teraviku kalibreerimisega, mis viiakse läbi iga paari kuu tagant, sest mõõtmisel teravik kulub. Võimalikult täpselt tuleb määrata kontakti jäikus  $S$ . Selleks tuleks teha mitu koormamise-vabastamise katset või mõõta CSM režiimis [59]. CSM režiimi korral aga toimub materjali pehendamise teraviku võnkumise tõttu väikeste sügavuste korral (kui sügavuse ja võnkeamplituudi suhe on alla 150) [65]. Samuti võib suuremate võnkeamplituudide puhul esineda „woodpecker“ efekt, mil teravik tõuseb proovi pinnast eemale ning mõõtmistulemused on suure müraga ning ebausaldusväärsed [66].

## 1.6 Skaneeriv elektronmikroskoopia

Skaneeriv elektronmikroskoopia on üks enamlevinud meetodidest mikro- ja nanomaailma karakteriseerimisel, mida kasutatakse nii materjaliteaduses, kriminalistikas, bioloogias, geoloogias kui ka arheoloogias. Skaneeriva elektronmikroskoobi korral saadakse pilt uuritavast objektist skaneerides üle selle pinna kitsa elektroniirega ja mõõtes samaaegselt tekitatud signaale (Joonis 5).



NB! Lisaks on vaakumsüsteem kõrgvaakumi saavutamiseks. Nt. õlivaba kerija pump, turbomolekulaarpump, ionpumbad, metallist ja kummist tihendid, roostevabast terasest kamber jmt.

Copyright: Captain Corrosion OÜ

**Joonis 5.** Skeem skaneerivast elektronmikroskoobist [49].

### 1.6.1 Skaneeriva elektronmikroskoobi ehitus

**Elektronkahur** asub skaneeriva elektronmikroskoobi elektronkolonni tipus ning selle ülesanne on tekitada uuringuteks vajalik elektronide voog.

Termilises elektronkahuris (*thermionic gun*) eralduvad elektronid katoodist, mida köetakse elektrivooluga. Katoodi kõrgel temperatuuril ületab elektronide soojusliikumise energia väljumiseks vajaliku energia. Katoodina kasutatakse volfram traati, millest elektronid hakkavad stabiilselt väljuma 2700 K juures, või lantaanheksaboriidi  $\text{LaB}_6$ , mis hakkab elektrone kiirgama 1700 K juures. Elektronallikad vajavad tööks vaakumit vähemalt  $10^{-3}$  Pa, et katood ei oksüdeeruks [67].

Külma katoodiga elektronkahuris (*field emission electron gun*) kiirgab elektrone väljaefekti tõttu tugevas elektriväljas ( $10^9 \text{V/m}$ ) asuv metall (tavaliselt volfram), millel on terav, vähemalt  $0.1 \mu\text{m}$  raadiusega tipp, et tekitada kõrge elektriväli [68]. Antud elektronide allikas vajab töötamiseks ülikõrget vaakumit ( $10^{-7}$  Pa), et vältida teraviku tipu pinna reostumist läbi adsorptsiooni ja korrosiooni jääkgaasi osakeste poolt, mis halvendab elektronide emissiooni kuni selle katkemiseni [69].

Schottky elektronkahur on kombinatsioon termilisest ja külmast elektronkahuritest. Anood tekitab elektrivälja volframist teravikule, mille tipu teravus ei ole reeglina nii suur kui külmkatoodil. Teravik on kaetud elektronide väljumistöö vähendamiseks  $\text{ZrO}_2$ -ga ning kuumutatud 1700 K-ni, et tagada elektronide stabiilne väljumisvoog [69].

**Wehnelt** on elektronkahurit ümbritsev kate, mis on negatiivse potentsiaali all, et koondada elektronide voogu, ja mille keskel on auk elektronide väljumiseks.

**Anood** asetseb elektronide allika ja seda ümbritseva Wehnelti all, ning selle ülesanne on kiirendada elektriväljaga Wehnelti katte avast väljunud elektrone. Nende elektronide kiirendus ja sellest tulenevalt ka nende lõplik energia sõltub operaatori poolt valitud pingest anoodil, mis on tavaliselt vahemikus 1kV kuni 30kV [67-68].

**Kondensorläätsed** on elektromagnetilised läätsed, mis tekitavad elektronkolonnis allapoole suunatud paralleelsete jõujoontega magnetvälja elektronkiire koondamiseks elektronoptilise telje suunas. Magnetvälja tugevust saab muuta läätse pooli läbiva voolu tugevusega. Magnetväljas mõjub elektronidele Lorentzi jõud [68]:

$$F = B ev \sin\alpha, \quad (6)$$

kus  $B$  on magnetvälja tugevus,  $e$  elementaarlaeng,  $v$  elektroni kiirus ja  $\alpha$  nurk elektroni liikumis suuna ja magnetvälja suuna vahel.

**Apertuur** on elektronkolonnis paiknev avaus, mis ei lase läbi liiga suure nurga all hajuvaid elektrone ja vähendab tänu sellele aberratsioone. Aberratsioon on kõrvalekalle optilises süsteemis, mis moonutab saadavat pilti. Apertuuravasid on SEM-i elektronkolonnis vähemalt 2, millest esimene paikneb kondensorläätsede süsteemi järel ja teine objektiivläätses sees enne proovikambrit [70].

**Skaneerimismähise** ülesanne on suunata kiirendatud ja fokuseeritud elektronid etteantud asukohta proovi pinnal, kasutades selleks kas optilise teljega risti olevaid elektri- või magnetvälju. Elektrivälja genereeritakse kondensaatori plaatide vahel. Magnetvälja genereeritakse skaneerimismähiste abil. Elektrivälja puhul saab elektronikiire kaldenurka mõjutada spetsiaalsete plaatide vahelise potentsiaali muutmisel, magnetvälja puhul saab elektronikiire kaldenurka muuta mähist läbiva voolutugevuse muutmisega [67].

**Objektiivlääts** on elektromagnetlääts, mis paikneb elektronkolonni lõpus enne proovikambrit. Selle läätses ülesanne on kitsendada elektronkiirt veelgi ja fokuseerida see proovi pinnale. Aberratsioonide vähendamiseks ja kõrgema lahutuse saamiseks saab uuematel SEM-idel objektiivläätses magnetvälja väljutada proovini [70].

**Proovikambri** asuvad uuritav objekt ja detektorid. Proov on kinnitatud alusele ja see omakorda töölauale, millega on võimalik katseobjekti igas suunas liigutada, pöörata ja kallutada ning hoida seda etteantud asukohas liikumatult paigal. See võimaldab teha huvipakkuvatest pinnadetailidest erinevate nurkade all suure lahutusega ja suurendusega pilte [68]. Proovikambri küljes on sageli ka lüüsikamber, mis võimaldab sisestada proovikamberisse kiiresti väiksemaid objekte, ilma et peaks aega kulutama kogu proovikambri ventileerimise ja vakumeerimise peale.

**Everhart-Thornley detektor** mõõdab primaarse elektronikiire poolt tekitatud sekundaarseid elektrone, mis väljuvad proovist. Signaali mõõtmiseks kiirendatakse vähese energiaga sekundaarsed elektronid esmalt detektorisse positiivselt pingestatud kollektorvõrega, mis ümbritseb detektori stsintillaatorit. Läbi võre liikunud ja kiirendatud elektronid tekitavad stsintillaatoris katoodluminesentsist valguse signaali, mis interakteerub fotokordistis oleva fotokatoodiga. Selle tulemusena väljuvad katoodist välisfotoefekti tõttu elektronid, mis kiirendatakse elektrivälja abil edasi esimese dünoodi poole, kust lüüakse välja uusi elektrone. Väljunud elektronid kiirendatakse seejärel järgmisele dünoodile, kust väljub veelgi rohkem

elektrone, mis kiirendatakse järgmisele dünoodile jne. Viimaselt dünoodilt kogutakse suur elektronide hulk anoodile, mis tekitab vooluimpulsi, mis muundatakse pingemuutuseks ja mida mõõdetakse [71]. Detektor võib asuda objektiivlätse sees (TLD – *Trough-the-Lens-detector*), kus registreeritakse ainult sekundaarsete elektronide signaale, mis läätse magnetväljas Lorentsi jõul läbi lätse detektorisse liiguvad, või proovikambris, kus detektor registreerib nii sekundaarseid ja kui ka tagasipeegeldunud elektronide signaale. Seda Everhart-Thornley detektorit saab kasutada ka ainult tagasipeegeldunud elektronide signaali registreerimiseks. Selleks pingestatakse stsintillaatorit ümbritsev kollektorvõre negatiivselt, mis takistab madalama energiaga sekundaarsete elektronide pääsemist detektorisse, kuid laseb läbi suurema energiaga tagasipeegeldunud elektrone [70].

**Energiadispersiivne röntgenspektromeeter** (ing. k. *energy dispersive x-ray spectrometer* - EDS) on skaneerivale elektronmikroskoobile lisatav mõõteseade, mis võimaldab mõõta karakteristliku röntgenkiirguse energiat ja intensiivsust. Proovikambris asuvas detektoris on pooljuhtkristall (liitiumiga dopeeritud räni), mis on varustatud elektrodidega ja mida jahutatakse vedela lämmastikuga. Röntgenkiirgus siseneb läbi berülliumist või polümeerist akna ning tekitab pooljuhhis elektron-auk paare, mille arv on proportsionaalne kiirguse energiaga. Elektrodid koguvad laengu, mis võimendatakse ning sorteeritakse energia järgi vastavalt elemendile paljukanalisest analüsaatoris [72].

### 1.6.2 Mõõdetavad signaalid

Põhilised signaalid skaneerivas elektronmikroskoobis on sekundaarsed elektronid, tagasipeegeldunud elektronid ja karakteristlik röntgenkiirgus.

**Sekundaarsed elektronid** lahkuvad proovist mitteelastsete interaktsioonide tõttu primaarkiire elektronidega. Enamasti pole nende energia üle 50 eV, mis tähendab et nad suudavad väljuda proovist vaid pinna lähedalt, umbes 5 – 50 nm sügavuselt, mis on vaid 1/100 tagasipeegeldunud elektronide sügavusest. Sügavamalt sekundaarseid elektrone ei tule, sest väljumiseks minev töö on suurem kui energia, mis neil on. Sekundaarsete elektronide saagis on suurim kui kasutada madalat primaarkiire energiat, 1 – 3 keV. Samuti on sekundaarsete elektronide saagis suurim objekti kumerates, kaldu olevates ja teravates kohtades [70].

**Tagasipeegeldunud elektronid** on primaarkiire elektronid, mis on proovilt tagasi hajunud. Nimelt interakteeruvad osa primaarkiire elektrone proovi aatomituumadega tugevasti, nii et nende

lõplik hajumissuund uuritavast pinnas välja. Proovi pinna kaldel ja aatomnumbri suurenemisel tõuseb tagasipeegeldunud elektronide saagis [70].

**Karakteristlik röntgenkiirgus** on elektromagnetkiirgus, mis tekib, kui aatomi sisekihist välja löödud elektroni tühja koha täidab kõrgema kihi elektron, kiirates vabaneva energia röntgenkvantina. Röntgenkvandi energia on seejuures antud aatomile karakterne. Skaneerivas elektronmikroskoobis tekib karakteristlik röntgenkiirgus, kui primaarkiire elektronil on piisavalt energiat, et eemaldada proovi aatomist sisekihi elektron. Skaneerivale elektronmikroskoobile on sageli lisatud röntgenspektromeeter (nt. EDS), mis võimaldab määrata katseobjektide elemendilist koostist [72].

### 1.6.3 Katseobjektide ettevalmistus

Skaneeriva elektronmikroskoobiga saab uurida proove, mis juhivad elektrit ja soojust, on vaakum-kindlad ja -puhtad ning ei hävi elektronkiire toimel. Katseobjektide ettevalmistus oleneb proovist ja sellest, mida soovitakse uurida, näiteks pinna topograafiat, elemendilist koostist või sisemist peenstruktuuri. Metallide ja keraamika uurimiseks lõigatakse nad esmalt sobiva suurusega tükkideks ning puhastatakse nii, et uuritav pind kahjustada ei saa. Puhastamiseks kasutatakse sageli orgaanilisi lahusteid (nt. piiritust, atsetooni ja/või isopropanooli) ja deioniseeritud vett. Võimalusel viiakse puhastus läbi ultrahelivannis. Mittejuhtivad või elektronkiire toimel kergesti lagunevad proovid võib peale puhastamist katta ka õhukese metallikihiga, mis muudab pinna juhtivaks ning väldib seega proovide lokaalset kuumenemist ja laadumist. Kui katseobjektide mikrostruktuuri ja elemendilise koostise analüüsiks on neid eelnevalt poleeritud, siis peavad poleerimisel kasutatavad materjalid (nt.  $Al_2O_3$  - liivapaber) olema teada, sest võivad jääda pinnale ja seega mõjutada analüüsi tulemusi. Proovid kinnitatakse uuringuteks ettenähtud alusele juhtiva süsinikeibi, hõbepasta või spetsiaalse mehaanilise kinnituse abil [70].

### 1.6.3 Fokuseeritud ionkiire kasutamine materjalide uuringutel

Skaneerivale elektronmikroskoobile saab lisada ionkahuri, mis tekitab suure energiaga fokuseeritud ionkiire (ing. k. *focused ion beam* - FIB), millega on võimalik materjali lokaalselt lõigata. Kasutades FIB-is näiteks galliumi ioone, saab sellega teha näiteks ristlõikeid, et uurida proovi sisemist mikrostruktuuri, või valmistada üliõhukesti lamelle läbivalgustava elektronmikroskoopia uuringuteks. Võimalik on kasutada ka „*Autoslice and view*“ programmi,

mis viilutab automaatselt operaatori valitud piirkonna ning teeb pildi peale igat lõikust. See võimaldab hiljem luua uuritud detailist arvuti abil kolmemõõtmelise rekonstruktsiooni [68]. Kvaliteetsemate lõigete tegemiseks kaetakse katseobjekt lokaalselt õhukese metalli- või söekihiga, mis valmistatakse skaneerivas elektronmikroskoobis gaasilise metallorgaanilise ühendi lokaalsel lagundamisel elektron- või ioonkiire toimel.

## 1.7 Probleemipüstitus

Alumiiniumisulam Al 2024-T3 on suure tugevuse ja madala tihedusega materjal, mistõttu on see lennundustööstuses peamine kasutuses olev sulam. Alumiiniumisulam 2024 aga korrodeerub juba atmosfääri tingimustes [1-10].

Selle probleemi lahendamiseks töötati Tartu Ülikoolis välja korrosioonikindlad oksiidsed pinnakatted. Nende katete valmistamiseks anodeeriti esmalt alumiiniumsulamit tingimustel, mis tekitasid kõvema oksiidkatte. Seejärel suleti ja täideti anoodse kihi poorid keraamilise materjaliga aatomkihtsadestus meetodil. Kuna nende pinnakatete valmistamiseks on kombineeritud kõvasid materjale, siis võiksid lõplikul kattel olla lisaks korrosioonikindlusele ka parendatud mehaanilised omadused [25].

Seetõttu püstitati käesolevas uurimistöös ülesanne uurida nende korrosioonikindlate katete kõvadust nanotäkkimise meetodil ja viia läbi uuringud skaneeriva elektronmikroskoobiga, et hinnata katete mehaanilisi omadusi ja leida võimalusi veelgi vastupidavamate katete valmistamiseks.



## 2. Eksperimentaalne osa

### 2.1 Proovide eeltöötlus

Uuringutes kasutatud proovid olid  $20 \times 20 \times 3 \text{ mm}^3$  suurused tükid, mis lõigati välja alumiiniumsulami Al 2024-T3 (GoodFellow) plaadist. Plaat oli esialgselt kaetud puhta alumiiniumi kaitsekihiga (ing. k. *Al cladding*), mis eemaldati väljalõigatud detailidelt freesimisega (mõlemalt poolt 0.2 mm). Saadud pinna kvaliteeti ja kaitsekihi eemaldamise tõhusust kontrolliti skaneeriva elektronmikroskoopia ja energiadispersiivse röntgenmikroanalüüsiga.

Anodeerimise jaoks puuriti osadel proovidele ühte nurka 2 mm läbimõõduga auk, millest pandi hiljem läbi 1.7 mm läbimõõduga Al 1000 seeria sulamist alumiiniumtraat. See oli vajalik et saada anodeerimise jaoks hea elektriline kontakt ja sukeldada proov üleni elektrolüüdi lahusesse. Teistel proovidel jäi üks proovi nurk lahusest välja. Proovid ja traat poleeriti kareda polümeerse materjaliga (karukeel) ning traat kinnitati tihedasti proovi vastu. Poleeritud objektid puhastati enne aatomkihtsadestust ja/või nanotäkkimist järjest deioniseeritud vee, atsetooni, toluooli ja isopropanooli lahustes. Objektid sukeldati ultrahelivannis igasse lahusesse 3 minutiks.

Anodeeritavatele katseobjektidele järgnes peale mehaanilist eeltöötlust ebaühtlase oksiidkihi eemaldamine [13]. Selleks puhastati objektid esmalt deioniseeritud veega ja atsetooniga (Tabel 4). Seejärel sukeldati objekt 1 minutiks 2,5 M NaOH lahusesse. Sellele järgnes 1 minutiline immersioon kontsentreeritud HNO<sub>3</sub> lahuses. Lõpuks loputati objektid veel deioniseeritud veega.

**Tabel 4.** Keemilise puhastuse etapid [13]

Aine	Töötamise viis	Aeg (min)	Temperatuur (°C)
Deioniseeritud vesi	Pesu voolava veega	-	22
Deioniseeritud vesi	Ultraheli	3	22
Atsetoon	Ultraheli	3	22
Deioniseeritud vesi	Pesu voolava veega	-	22
2,5M NaOH	Immersioon	1	40
Deioniseeritud vesi	Pesu voolava veega	-	22
Konts. HNO <sub>3</sub>	Immersioon	1	22
Deioniseeritud vesi	Ultraheli	3	22

## 2.2 Anodeerimine

Anodeerimine viidi läbi tüüpilises kahe elektroodilises süsteemis, kus proov oli anoodiks ja roostevabast terasest anodeerimisvann katoodiks. Nii proov (koos alumiinium traadist hoidjaga) kui ka anodeerimisvann olid ühendatud vooluallikaga Power Supply EA-PS 8360-10DT. Anodeerimine viidi läbi pingetel 10, 15 ja 20 V, kus piiravaks voolutiheduseks oli 1 A/dm<sup>2</sup>. Anodeerimiseks kasutatava 15% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> lahuse temperatuur hoiti 0 - 1 °C, milleks anodeerimisvanni jahutati jääkuubikutega veega. Pärast anodeerimist loputati proov deioniseeritud veega ja kuivatati suruõhuga.

## 2.3 Aatomkihtsadestus

Aatomkihtsadestuseks kasutati kommertsiaalset reaktorit TM R-200 (Picosun Ltd.) ja laboratoorset reaktorit. Keraamiliste materjalide kasvatuse viidi läbi kahel viisil, kus ühel juhul olid tsükli pulsside ajad lühemad ja teisel juhul pikemad (täpsed ajad on konfidentsiaalne info ja seda töö raames ei avaldata). Pikemate pulsiaegade kasutamise eesmärgiks oli anodeeritud oksiidkatte poorid sügavamalt täis kasvatada, lühemate pulsiaegade korral, aga kasvatada poorid pealt kinni. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> segu ja Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> laminaadi sadestus viidi läbi temperatuuril 125°C, kasutades lähteainetena Al(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub> ja H<sub>2</sub>O (Tabel 5). Katete sihtpaksus oli 50 nm. Kasvatused viis läbi insener Aivar Tarre.

**Tabel 5.** Aatomkihtsadestuse parameetrid

Kasvatatud kile	Lähteained	Kasvatuse temperatuur (°C)
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ja H <sub>2</sub> O	125
TiO <sub>2</sub>	TiCl <sub>4</sub> ja H <sub>2</sub> O	125
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> segu	TiCl <sub>4</sub> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ja H <sub>2</sub> O	125
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> /TiO <sub>2</sub> laminaat	TiCl <sub>4</sub> , Al(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ja H <sub>2</sub> O	125

## 2.4 Kõvaduse mõõtmine

Katseobjektide pinnakihtide kõvadust mõõdeti nanotäkkimise meetodil, mis viidi läbi Riias Läti Ülikooli Tahkisefüüsika instituudis dr. Roberts Zabelsi juhendamisel, seadmega Nano Indenter G200 (Agilent Technologies). Proovid kinnitati silindrikujulisele metallist alusele kuumliimiga.

Korraga mahtus seadmesse 4 silindrilist alust 8 prooviga. Silindrid kinnitati kruviga hoidjasse nii, et proovid jäid võrdsetele kõrgustele, ning asetati nanotäkkerisse.

Nanotäkkerit juhiti seadme arvutiprogrammiga, kuhu sisestati üks haaval proovide andmed. Mõõtmine viidi läbi CSM režiimis ja täkkimise sügavuseks valiti 2000 nm (võttes arvesse töö raames valmistatud katete paksust). Operaatori poolt valiti ka teraviku kõrgus objekti kohal, et liikuda järgmisesse tække paika. Kuna antud proovide pind oli suhteliselt kare, pidi teravik liikuma kõrgemal ning 8 proovi mõõtmiseks kulus üle 12 h. Pinna kareduse tõttu pidi ka tækete kohad manuaalselt määrama. Antud proovide korral valiti seadme optilise mikroskoobiga proovil 20 tasasemat kohta, kus toimus täkkimine. Mõõtmine viidi läbi öösel, et vähendada liiklusest tulenevat segavat müra ja vibratsiooni.

## **2.5 Skaneeriv elektronmikroskoopia**

Skaneeriva elektronmikroskoopia uuringuteks kasutati kahekiirelist seadet Helios Nanolab 500 (FEI), mis oli varustatud peale elektronkolonni ka fokuseeritud ionkiire kolonni ja energiadiispersiivse röntgenspektromeeteriga. Pildid tehti kõigist nanotäketega proovidest. Laadumise vältimiseks kaeti paksemate oksiidkihtidega proovid magnetrontolmustamise meetodil ~3 nm paksuse plaatina kihiga.

Täkked leiti proovi pinnalt üles kuni ~1 tunniga liikudes 0.3 mm vaheliste ribadega üle ala, kus täkked orienteeruvalt asusid. Otsimisel oli vaadeldav ala proovil  $100\ \mu\text{m} \times 100\ \mu\text{m}$ , elektrone kiirendav pinge 10 V ja sondi vool 89 pA. Vähelaaduvate objektide korral tulid täkked paremini esile TLD (ing. k. Through-the-Lens) detektori abil. Osade nanotäketete detailsemateks uuringuteks kasutati ka fokuseeritud ionkiirt, et valmistada ristlõikeid, mis paljastasid katete sisemuses arenevaid mõrasid.

### 3. Tulemused ja analüüs

Hea kaitsekate on nii korrosioonikindel kui ka kõva. Sellise katte leidmiseks varieeriti katete valmistamisel erinevaid parameetreid, et leida sobivad kombinatsioonid parima katte valmistamiseks. Selleks varieeriti anodeerimise pinget, ALD kasvatuse pulsi aegu, ALD kile koostist ja struktuuri. Katete mehaanilisi omadusi uuriti nanotäkkimise ja skaneeriva elektronmikroskoopia meetoditel. Tulemustest ülevaate saamiseks on kõikides pinnakatetes esinenud maksimaalsed kõvadused toodud ära tabelis 6, millest tuleb järgnevalt lähemalt juttu.

**Tabel 6.** Nanotäkkimisel saadud maksimaalsed kõvadused kõigis valmistatud pinnakatetes

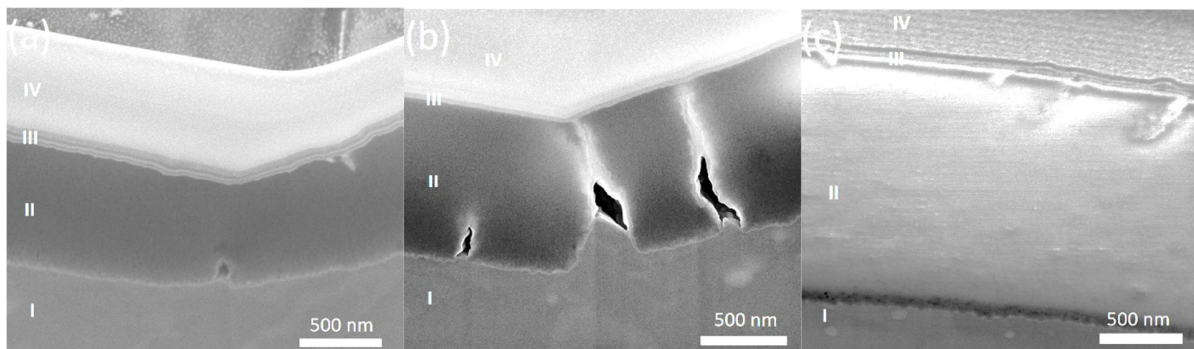
Jrk nr	Anodeerimise pinge (V) või poleerimine	ALD		Maksimaalne kõvadus (GPa)	Standardhälve (GPa)	Täkke sügavus (nm)
		Koostis	Pulsi pikkus			
1	Poleeritud	-	-	2,9	1,2	113
2	10	-	-	3,0	1,3	247
3	15	-	-	3,7	1,2	13
4	20	-	-	2,3	0,5	1075
5	Poleeritud	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	lühike	3,1	1,7	31
6	Poleeritud	TiO <sub>2</sub>	lühike	3,6	1,5	51
7	Poleeritud	Mix*	lühike	3,7	1,2	67
8	Poleeritud	LAM**	lühike	4,0	1,8	44
9	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	lühike	4,6	1,9	124
10	10	TiO <sub>2</sub>	lühike	4,7	1,7	147
11	10	Mix	lühike	4,5	1,5	172
12	10	LAM	lühike	5,3	2,2	135
13	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	lühike	5,5	1,1	113
14	20	TiO <sub>2</sub>	lühike	4,0	1,4	103
15	20	Mix	lühike	4,0	1,6	51
16	20	LAM	lühike	4,5	1,5	59
17	Poleeritud	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pikk	4,1	1,3	75
18	Poleeritud	TiO <sub>2</sub>	pikk	3,3	0,9	113
19	Poleeritud	Mix	pikk	3,2	1,4	200
20	Poleeritud	LAM	pikk	3,5	0,8	93
21	10	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pikk	7,2	1,8	200
22	10	TiO <sub>2</sub>	pikk	5,5	1,8	185
23	10	Mix	pikk	5,2	2,2	215
24	10	LAM	pikk	6,5	1,3	185
25	15	LAM	pikk	9,5	4,4	13
26	20	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	pikk	5,2	1,6	103
27	20	TiO <sub>2</sub>	pikk	4,5	1,2	388
28	20	Mix	pikk	3,0	0,9	135
29	20	LAM	pikk	5,5	1,3	146

\*Mix – Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> segu

\*\*LAM - Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> laminaat

### 3.1 Anodeerimisel saadud oksiidkatete kõvadused

Selleks, et uurida anodeermise pinge mõju oksiidkatete kõvadusele, viidi anodeerimine läbi pingetel 10, 15 ja 20 V ning mõõdeti saadud katete kõvadused. Tärkeid uuriti SEM-FIB meetodil. Katete ristlõigetest SEM-iga tehtud pildidel (Joonis 6) on näha anoodsete oksiidkihtide erinevad paksused, mis olid vastavalt 1, 1,3 ja 1,7  $\mu\text{m}$ . Näeme, et pinge suurendamisel tekib paksem oksiidkiht, mida on ka varem kirjeldatud [13,19].



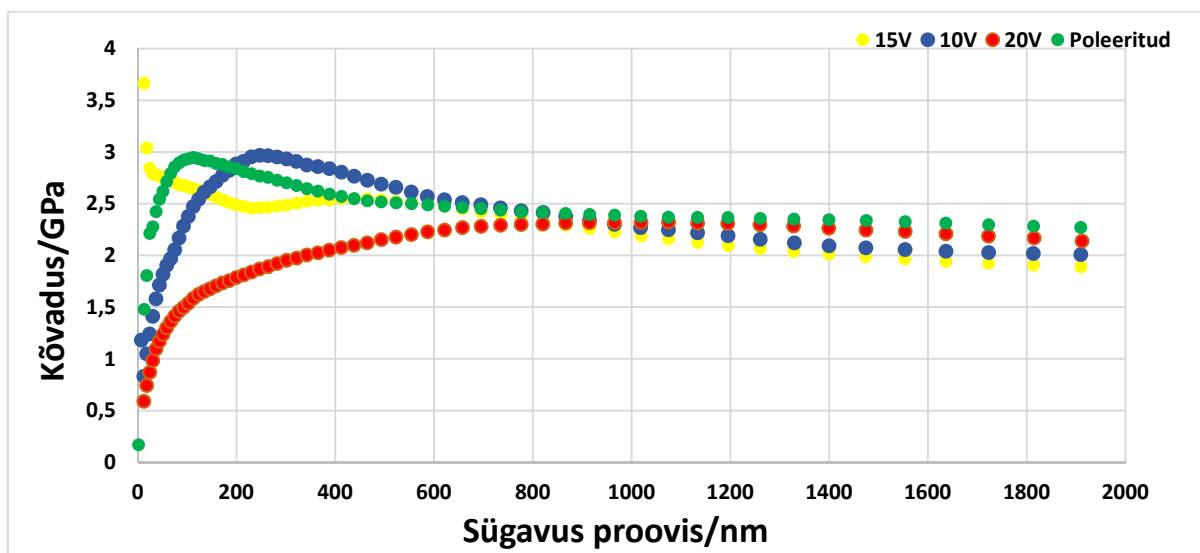
**Joonis 6.** SEM pildid FIB-iga tehtud ristlõikest objektidel, mida anodeeriti pingetel 10 V (a), 15 V (b) ja 20 V (c). I – sulam, II – anodeeritud oksiidkiht, III – ALD meetodil sadestatud kate, IV – lokaalne kaitsev plaatina kiht.

Nanotäkkimise testid näitasid, et kõige kõvem on 15 V anodeerimise pingega saadud kate, kuid seda vaid pinnalähedases alas (<20 nm) (Joonis 7). Teraviku edasisel tungimisel materjali sisse on kõvadus oluliselt väiksem. Sellele järgnesid poleeritud ja 10 V pingega anodeeritud proovid, mis olid sarnase kõvadusega, kuid seda erinevatel sügavustel. Nimelt avaldus 10 V-ga anodeeritud proovi maksimaalne kõvadus graafiku järgi 250-300 nm sügavusel, mis on väärtuselt sarnane poleeritud objekti maksimaalse kõvadusega 120 nm sügavusel. Kõige pehmemaks osutus 20 V pingega anodeeritud proovi kate.

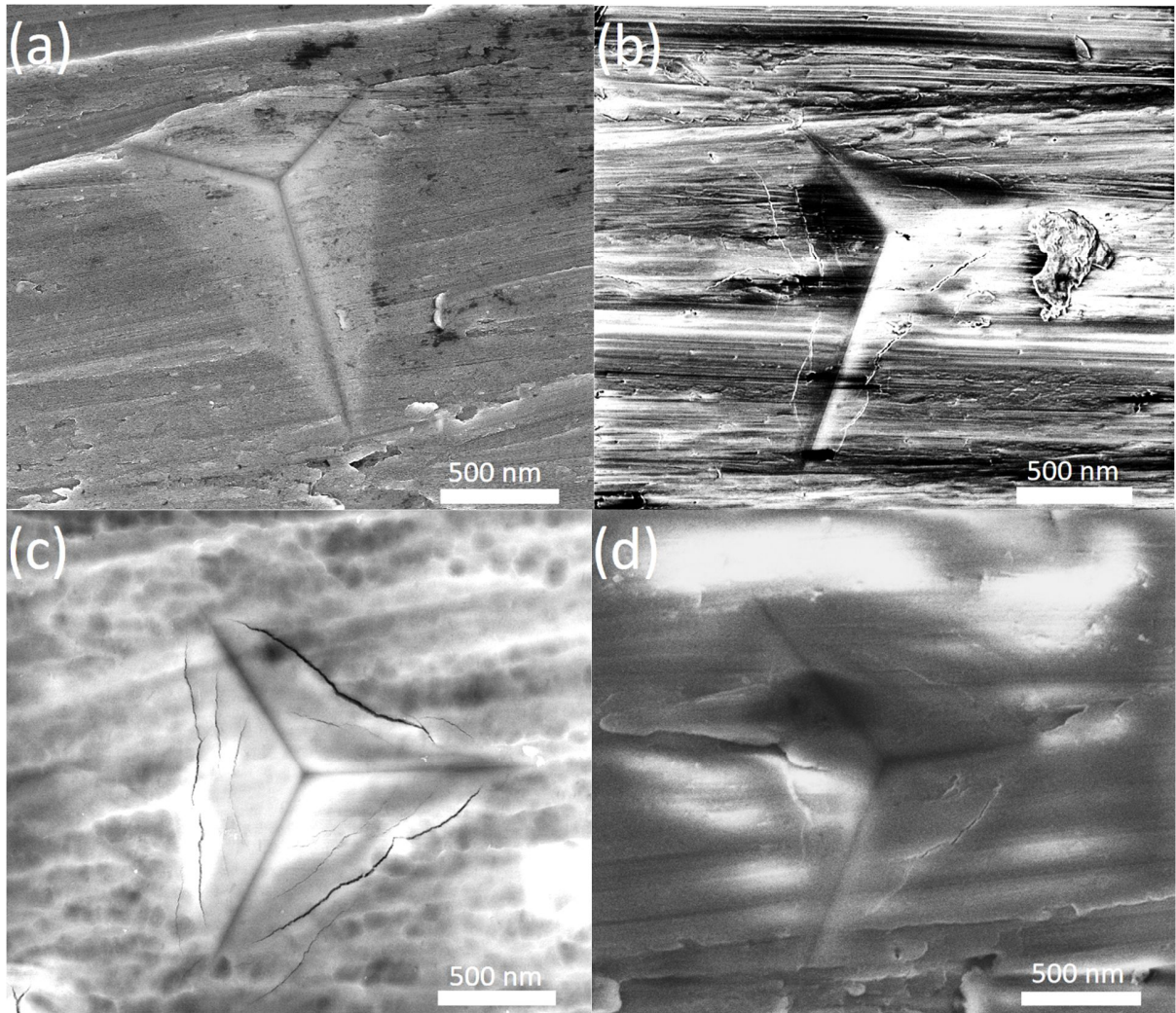
Täkete uuringud skaneeriva elektronmikroskoopia meetodil näitasid erinevust poleeritud ja anodeeritud proovide vahel (Joonis 8). Poleeritud proovil ei esine mõrasid. Anodeeritud oksiidkate aga mõraneb surve all ning on näha, et mida suurem on anodeerimise pinge (mida paksem kate), seda rohkem mõrasid ümbritseb täkkeid.

Tehtud uuringute ja varasema kirjanduse põhjal võib arvata, et poleeritud proovi suurem pinnalähedane kõvadus tuleneb pinna töötlemisest freesimise ja poleerimisega [33]. Sulami Al 2024-T3 kõvadus kirjanduses on 1,344 GPa, antud tulemustes on sulami kõvadus 3 - 2 GPa [6-7].

Anodeeritud objektide puhul mõõdetud madalamad kõvadused on tingitud sellest, et antud protsessis muundatakse sulami kõvem pinnakiht poorseks oksiidiks. Õhemate anoodsete oksiidikihtide suuremat kõvadust saab seletada alusmaterjali mõjuga pinnakihi kõvaduse mõõtmisele, kuid samas võib erinevus olla tingitud ka oksiidikihi struktuuris. Nimelt võib pinna lähedase mehaaniliselt töödeldud kõvema kihi anodeerimisel tekkida ka kõvem anoodne oksiidikiht, mis võib olla vähem poorne, st tihedam. Paksema oksiidikihiga (20 V juures anodeeritud objekt) pinna vähest kõvadust võib seletada katte poorse keraamilise struktuuri purunemisega teraviku sisenemisel.



**Joonis 7.** Anoodsete oksiidkatete kõvaduse sõltuvus täkkimise sügavusest



**Joonis 8.** SEM pildid nanotäkkimisel tekkinud jälgedest poleeritud proovil (a), 10 V-ga anodeeritud proovil (b), 15 V-ga anodeeritud proovil (c) ja 20 V-ga anodeeritud proovil (d)

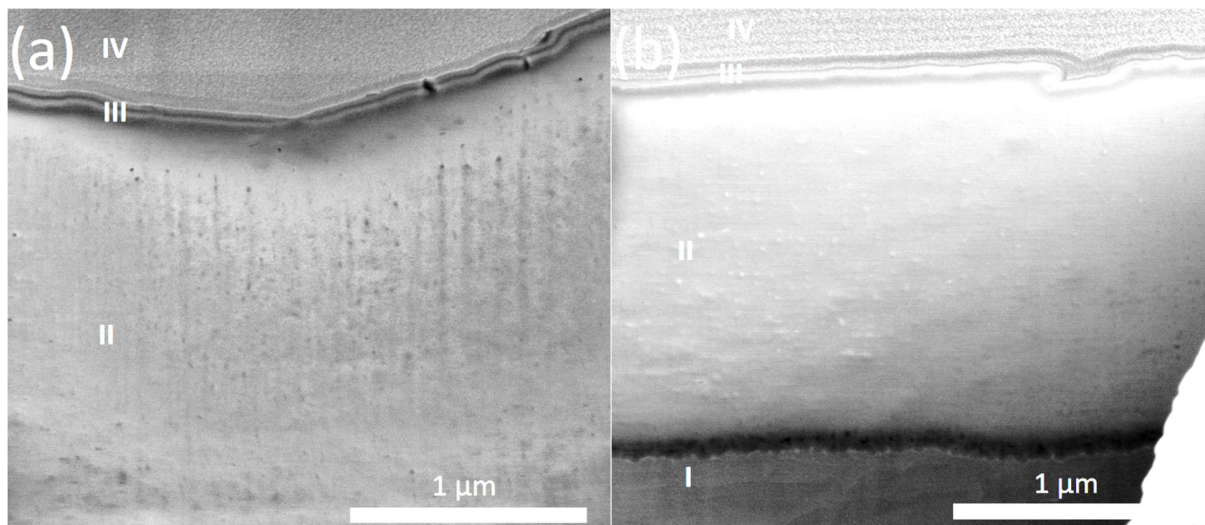
### 3.2 ALD mõju anoodsete katete kõvadusele

Selleks et uurida ALD mõju anoodsete katete mehaaniliste omadustele kasutati poorse anoodse oksiidikihi täitmiseks ja katmiseks erinevaid materjale ja sadestusrežiime. Proovid, mis olid anodeeritud 10 V ja 20 V-ga, ning anodeerimata poleeritud proovid kaeti ALD meetodil nelja erineva kattega:  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , segu ja laminaadiga. Sealjuures kasutati pikemaid ja lühemaid pulsiaegu. Valmistatud katteid uuriti seejärel nanotäkkimise ja SEM-FIB meetodil.

### 3.2.1 ALD parameetrite mõju pooride täitumisele anoodses kattes

ALD meetodil kahel erineval viisil valmistatud katete SEM-FIB uuringud näitasid, et lühemate pulsiaegade juures on kate sadestatud pigem pinnale, kui anoodse oksiidkihi sisse (Joonis 9a). Pikemate pulsiaegade kasutamisel on aga saavutatud kompaktne poorivaba komposiitkate (Joonis 9b).

Erinevat pooride täitmist saab selgitada sellega, et pikemate pulsiaegade korral toimub peente pooride täitmine ja katmine. Lühemate pulsiaegade korral, aga täidetakse ning kaetakse vaid anoodse oksiidkihi ülemine osa. Sügavamal olevad poorid jäävad aga täitmata või on vaid osaliselt täidetud, sest ALD protsessi ajal on pooride ülaosa järk-järgult kitsenenud, mille tulemusena on aina raskendatud lähteainete ja lenduvate reaktsiooniproductide liikumine, vastavalt pooridesse ja sealt välja. See viib poorides ja nende suudmetes paratamatult ka osalise keemilise aurufaasist sadestuseni (ing. k. chemical vapor deposition - CVD), mis hakkab konkureerima ALD-ga ja korgib poorid kiirendatud tempos.



**Joonis 9.** SEM pildid FIB-iga tehtud ristlõigetest 20V-ga anodeeritud ning ALD-ga lühemate pulsi aegadega (a) ja pikemate pulsi aegadega (b) kaetud objektidest. Ristlõigetel on tähistatud sulam (I), anodeeritud oksiidkiht (II), ALD kate (III), kaitsev Pt-kiht (IV).



### 3.2.2 ALD meetodil kaetud anoodsed katted

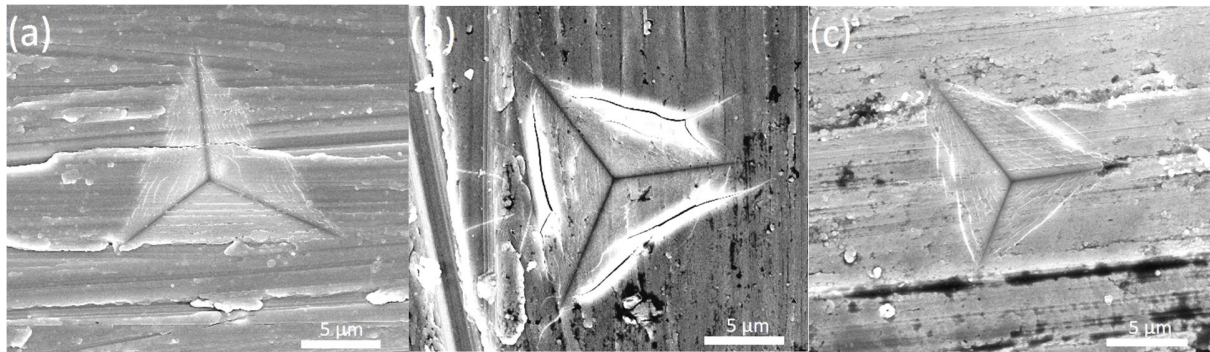
Nanotäkkimise uuringud näitasid, et anoodsete katete katmine ALD meetodil lühemate kasvatuspulssidega suurendas nende kõvadust (Tabel 6). Kõige kõvemaks osutus 20 V-ga anodeeritud ja ALD meetodil Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kilega kaetud pinnakate (5,5 GPa). Sellele järgnesid 10 V-ga anodeeritud alusega katted, millest kõige kõvem oli aatomkihtsadestatud laminaat kate.

Kõige pehmemaks osutus poleeritud alusega proov, kuid samas tuleb märkida, et kõvaduse suurenemist ALD meetodil katmise tulemusena täheldati ka poleeritud objektidel, millel puudus anoodne oksiidkiht.

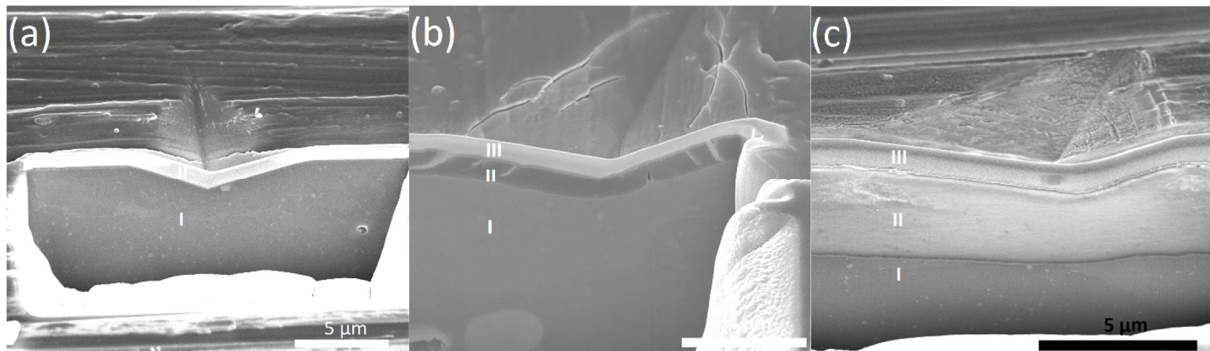
Nanotäkete SEM uuringud näitasid, et poleeritud ja 20V-iga anodeeritud alusega katetes esineb rohkem pisemaid, tihedamaid mõrasid kui 10V-iga anodeeritud aluse puhul (Joonis 10). Sarnane olukord esines ka teiste 10V-iga anodeeritud katete korral, mis olid kaetud ALD meetodil erinevate materjalidega (Joonis L1).

SEM-FIB täkete ristlõigete uuringutest avaldub sama seaduspärasus, kus ainult 10V-iga anodeeritud alusega pinnakattes esinevad suuremad mõrad (Joonis 11). Samade ristlõigete uurimisel suurema suurendustega on võimalik näha pisemaid mõrasid ka poleeritud ja 20V-iga anodeeritud alusega pinnakatte ALD kiledes (Joonis L2). 10V-iga anodeeritud alusega pinnakattes mõraneb ALD kile ainult koos anoodse oksiidkihiga.

Nanotäkkimise ja SEM uuringutest võib järeldada, et poleeritud objektide puhul toimub teraviku sisenemisel sulami plastne deformatsioon ning keraamilise ALD meetodil sadestatud kile järkjärguline mõranemine. Kuna tegemist on õhukeste katetega, siis pehmel alusel on suur mõju ning seetõttu on kõvadus madal. 10 V-ga anodeeritud alusega proovidel esineb elastne piirkond, kus väiksema teraviku koormuse korral peab kate vastu, aga koormuse edasisel suurenemisel toimub materjali ulatuslik purunemine. 20 V-ga anodeeritud paksemas poorses oksiidkihis on tühjade pooride tõttu ruumi, et materjali kokku suruda. Seepärast on kate pehmem ja selles esineb palju pisemaid mõrasid. Need mõrad tekivad pealmisesse ALD meetodil kaetud ja osaliselt täidetud kihti, kui teravik allolevat pehmemat poorset materjali kokku surub.



**Joonis 10.** SEM pildid täketest pinnakatetes, kus ALD meetodil on laminaadiga kaetud poleeritud Al-sulam (a) ning proovid mida eelnevalt anodeeriti pingetel 10 V (b) ja 20 V (c).



**Joonis 11.** SEM pildid FIB-iga tehtud ristlõigetest, mis on tehtud täketest ALD meetodil laminaadiga kaetud objektidel. Need olid eelnevalt poleeritud (a) ning anodeeritud pingetel 10 V (b) ja 20 V (c). Ristlõigetel on tähistatud sulam (I), ALD meetodil kaetud ja osaliselt täidetud anoodne oksiidkiht (II) ning ristlõike valmistamiseks sadestatud kaitsev plaatina kiht (III).

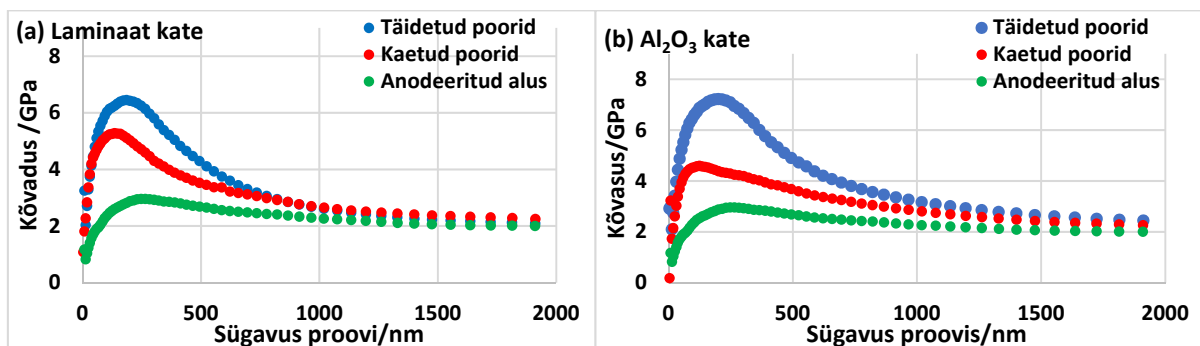
### 3.2.3 ALD meetodil täidetud ja kaetud anoodsed oksiidkatted

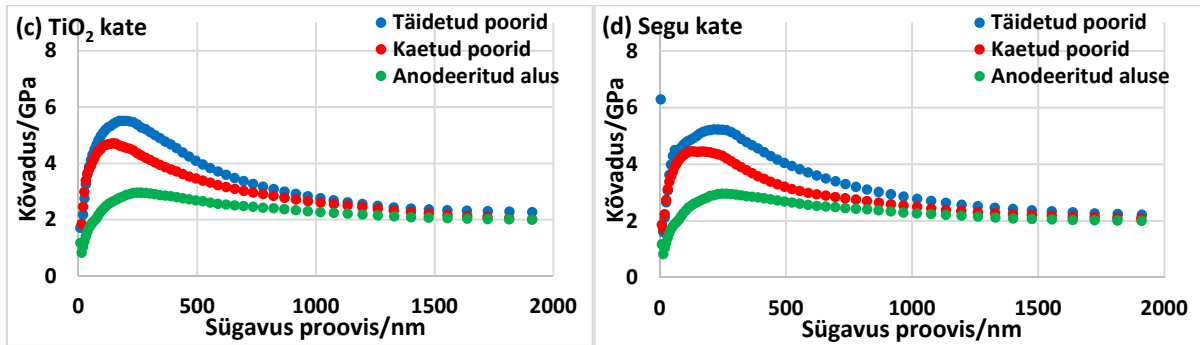
Nanotäkkimise uuringud ALD meetodil täidetud ja kaetud oksiidkatetele näitasid, et pikemate pulsiaegade kasutamine sadestuse protsessis suurendab oluliselt pinnakatete kõvadust (Tabel 6). Mõõdetud objektidest osutus kõige kõvemaks 10 V-ga anodeeritud ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kilega kaetud ning täidetud pinnakate (7,2 GPa) ning kõige pehmemaks 20V-iga anodeeritud ja  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  seguga kaetud ning täidetud kate (3,0 GPa). Parimaks ALD meetodil valmistatud katte ja täitematerjaliks anoodsele oksiidkihile osutusid  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ja laminaat, mis tagasid kõige kõvemad katted. Kõige pehmemad olid ka seekord poleeritud objektid, millel puudus anoodne oksiidikiht ja mis olid kaetud ALD meetodil erinevate keraamiliste kiledega. Samas suurendas see õhuke keraamiline

kiht pindade kõvadust vähesel määral, mis on sarnane punktis 3.2.2 kirjeldatud olukorrale. Ainsaks erandiks oli Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> kate, mille kõvadus oli oluliselt suurem, kui sadestamisel oli kasutatud pikemaid pulse. Üldise tendentsina oli näha, et 10 V juures anodeeritud ning ALD meetodil täidetud ja kaetud objektide kõvadus suurenes pikkade pulsside kasutamisega (Joonis 12). 20 V-ga anodeeritud objektide puhul tabelist 6 olulist maksimaalse kõvaduse paranemist ei täheldatud. Samas on graafikutelt selgelt näha, et aatomkihtsadestusel pikemate pulssidega täidetud pooridega katete kõvadus säilib paremini nanotäkkeri teraviku sisenemisel katseobjekti. Seevastu lühikeste pulssidega kaetud ja osaliselt täidetud anoodse oksiidikihiga objektide puhul langeb katte kõvadus järsult, kui teravik on läbinud pinnapealse õhukese kihi ja tungib edasi materjali sisemusse (Joonis 13).

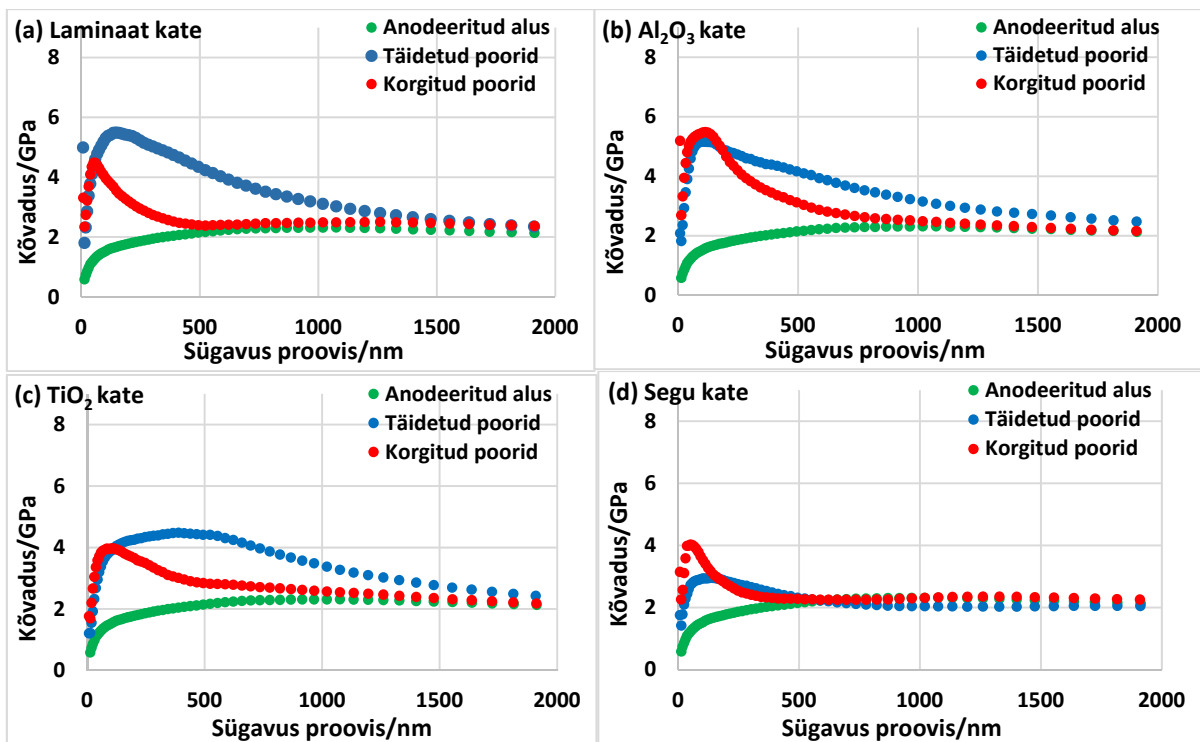
Anodeeritud ning ALD meetodil pikkade pulssidega kaetud ja täidetud objektide nanotäkete SEM uuringud näitasid, et eelnevalt 20 V-ga anodeeritud proovi tække mõrad ulatuvad tækete tsentrist kaugemale kui 10 V-ga anodeeritud proovil (Joonis 14 ja L3). Samuti selgus SEM-FIB uuringutest, et 20V-ga anodeeritud kattes olevate tækete mõrad on pisemad kui 10V-iga anodeeritud katte korral (Joonis 14).

Uuringute põhjal võib väita, et pikemate pulsiaegade kasutamine ALD protsessis võimaldab paremini täita anoodses oksiidkihis olevaid poore ja seetõttu on saadud katted tihedamad ja kõvemad. Erinevus 10 ja 20 V juures anodeeritud objektide kõvaduses on tingitud sellest, et esimesel juhul on poorid kuni sulamini täidetud ja teisel juhul mitte. Seda kinnitasid SEM-FIB uuringud, kust on näha, et pingel 20 V anodeeritud katte puhul surutakse kate kokku teraviku sisenemisel, aga 10 V puhul mitte. See võib viidata osaliselt täidetud pooride olemas olule 20V-i juures anodeeritud kattes, mida ei olnud võimalik täita ALD meetodil.

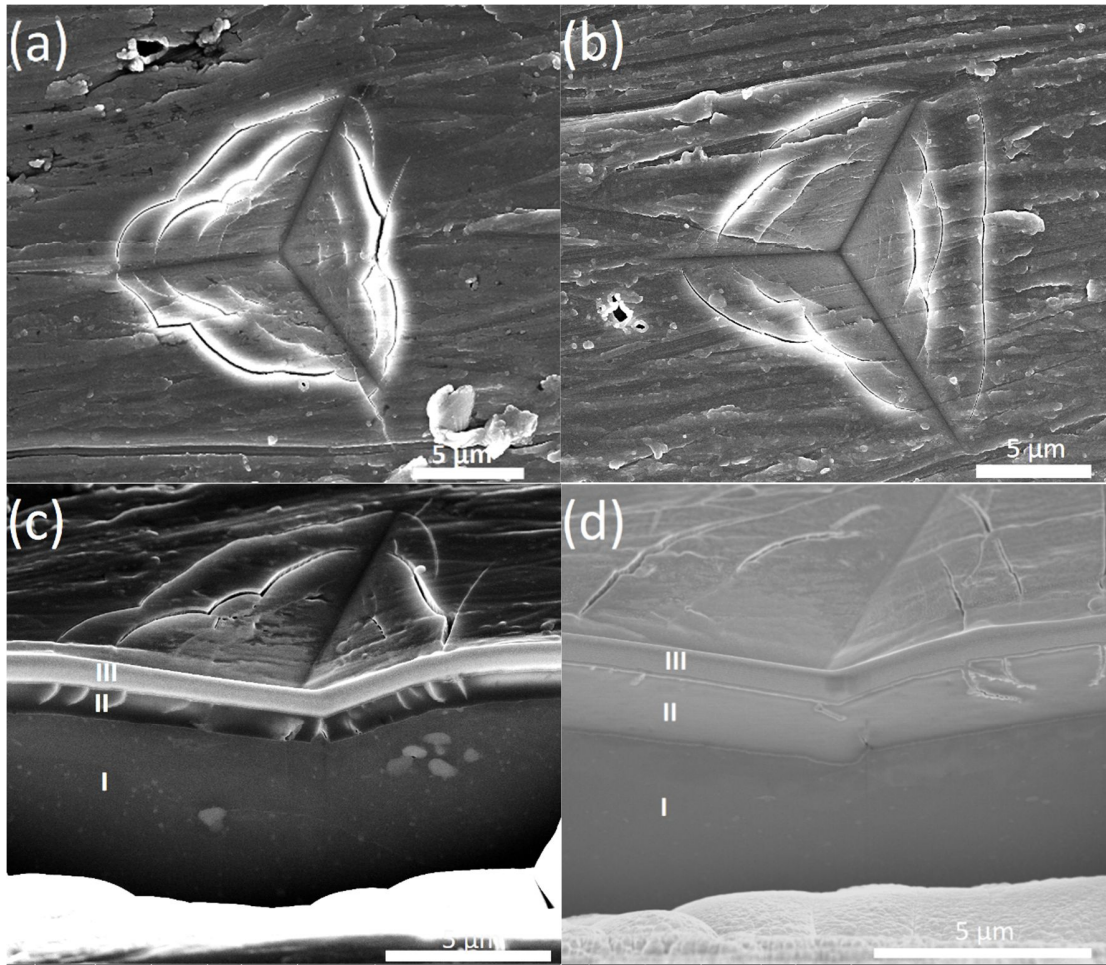




**Joonis 12.** Katseobjektide kõvaduse sõltuvus tække sügavusest. Objektid olid eelnevalt anodeeritud pingega 10 V (roheline) ning kaetud ja täidetud seejärel pikkade (sinine) või lühikeste (punane) pulssidega ALD meetodil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  laminaadi (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b),  $\text{TiO}_2$  (c) ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  seguga (d).



**Joonis 13.** Katseobjektide kõvaduse sõltuvus tække sügavusest. Objektid olid eelnevalt anodeeritud pingega 20 V (roheline) ning kaetud ja täidetud seejärel pikkade (sinine) või lühikeste (punane) pulssidega ALD meetodil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  laminaadi (a),  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (b),  $\text{TiO}_2$  (c) ja  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  seguga (d).



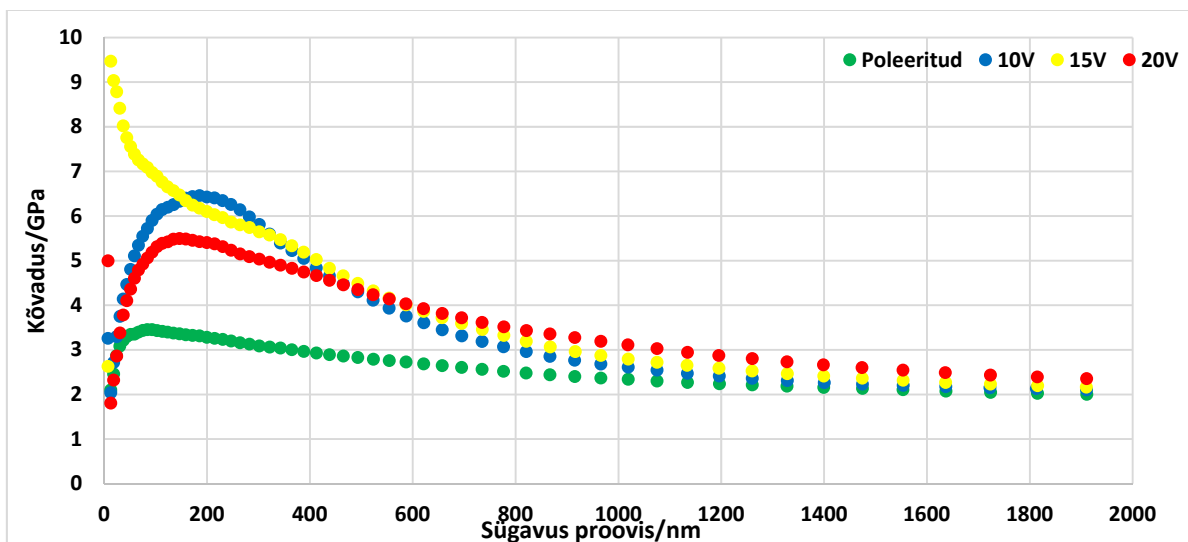
**Joonis 14.** SEM pildid täketest ja nende FIB-iga tehtud ristlõigetest objektidel, mis olid anodeeritud pingetel 10 V (a, c) ja 20 V (b, d) ning täidetud ja kaetud laminaat kattega ALD meetodil pikkade pulssidega. Ristlõigete piltidel on eraldi tähistatud sulam (I), anoodne oksiidkiht (II) ja ionkiirega löikamiseks sadestatud kaitsev plaatina kiht (III).

### 3.2.4 Parim kate

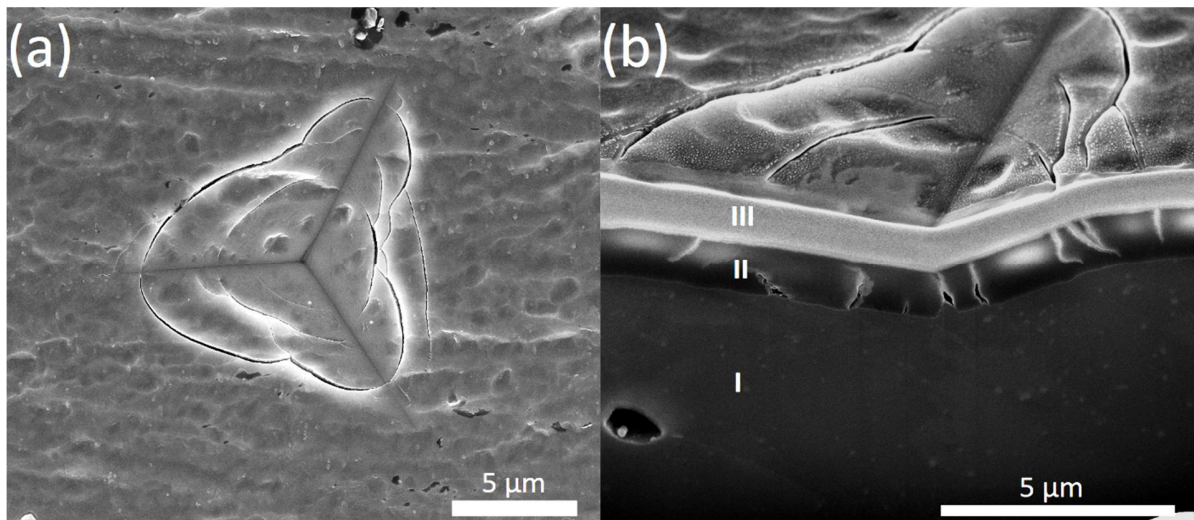
Eelnevalt läbiviidud testides oli korrosioonile kõige vastupidavam 20 V juures anodeeritud ja pikkade pulssidega ALD meetodil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  laminaadiga kaetud ning täidetud proov. Kõige kõvem oli aga 10 V juures anodeeritud ja pikkade pulssidega ALD meetodil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  kattega objekt. Seetõttu valmistati lisaks 15 V juures anodeeritud ja ALD meetodil  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  laminaadiga täidetud ja kaetud pooridega proov, mis võiks olla korrosioonile vastupidavam kui ALD meetodiga parendatud proov, mida oli eelnevalt anodeeritud pingega 10 V ja kõvem kui 20 V juures

anodeeritud ning ALD meetodil parendatud proov. See kate osutuski kõige kõvemaks (9,5 GPa), aga selle kõvadus langes järsult teraviku sisenemisel materjali sisse (Joonis 15). Suur kõvadus esineb ainult kate pinna lähedal ning juba 200 nm sügavusel on tema kõvadus võrreldav prooviga, mida oli anodeeritud 10 V juures ning parendatud ALD-ga. Katseobjektide, mis olid valmistatud anodeerimise pingega 10 ja 15 V ning parendatud ALD meetodil pikkade pulssidega, SEM-FIB uuringutest ei täheldatud erinevusi nanotäkkimisel tehtud täkete mõrade suuruses, arvus ja tiheduses (Joonis 14 ja 16).

Uuringute tulemuste põhjal võib arvata, et pingel 15 V anodeeritud objekti anoodse oksiidikihis on poorid ALD meetodil täielikult täidetud, sest mõranemine täkete juures toimus sarnaselt 10 V juures anodeeritud ja ALD meetodil parendatud kattele. Samuti ei esinenud ALD meetodil parendatud anoodse oksiidikihi kokkusurumist nagu eelnevalt uuritud 20 V juures valmistatud anoodse oksiidikihi puhul, mida oli samuti ALD meetodil pikkade pulssidega laminaadiga parendatud. Arvestades pinnakatete valmistamisest tulenevaid piiranguid anodeerimise ja aatomkihtsadestuse parameetritele (aeg, temperatuur, kemikaalid, elektrilised parameetrid), vajadust kasutada titaanoksiidil põhinevaid laminaati korrosioonikindluse tagamiseks ja mõõdetud mehaanilisi omadusi, võib öelda et Tartu Ülikooli patendeeritud tehnoloogia kasutamisel saab parimad katted kui, kasutada anodeerimist 15% väävelhappe lahuses madalal temperatuuril pingega 15 V ning ALD meetodit, et täita ja katta anoodne oksiidikiht  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  laminaadiga.



**Joonis 15.** ALD meetodil pikkade pulssidega  $\text{Al}_2\text{O}_3$  /  $\text{TiO}_2$  laminaadiga parendatud katete kõvaduse sõltuvuse sügavusest.



**Joonis 16.** SEM pildid tükkest (a) ja selle FIB-iga tehtud ristlõikest (b) objektil, mis valmistati anodeerimisega pingel 15 V ning parendamisega ALD meetodil  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$  laminaadiga pikkade pulssidega. Ristlõike pildil on eraldi tähistatud sulam (I), anoodne oksiidikiht (II), ja Pt mask (III), mis oli vajalik fokuseeritud ionkiirega ristlõike tegemiseks.

## 4. Kokkuvõte

Antud töös uuriti Tartu Ülikoolis patenteeritud alumiiniumisulamitele mõeldud korrosioonikindlate pinnakatete kõvaduse sõltuvust valmistamise parameetritest. Katted valmistati anodeerimisel pingetega 10, 15 ja 20V ning seejärel pooride sulgemisega ALD meetodil  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -,  $\text{TiO}_2$ -, nende segu- ja laminaatkatetega, varieerides kasvatamisel pulsiaegu. Katseobjektide kõvadused määrati nanotäkkimise meetodiga. Täkkeid ja nendest fokuseeritud ionkiirega tehtud ristlõikeid uuriti seejärel skaneeriva elektronmikroskoobiga.

Kõige kõvemad katted saavutati anodeerides pingetel 10 ja 15 V ning kasutades anoodse oksiidikihi pooride täitmiseks ja katmiseks ALD protsessis pikemaid pulsiaegu ja materjalideks  $\text{Al}_2\text{O}_3$  või  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$  laminaati. Skaneeriva elektronmikroskoopia uuringutest selgus, et ALD meetodil saab pikemate pulsiaegade kasutamisel anoodse oksiidikihi poore täita, aga paksemate anoodsete oksiidikihtide korral (anodeerimise pinge 20 V) on poore täielikult täita raske. Sellises kattes on osaliselt täidetud pooride tõttu vaba ruumi ning koormuse all toimub materjali kokkupressimine ning kattes tekivad väikesed mõrad. Selliste mõrade olemasolu vähendab oluliselt materjali vastupidavust korrosioonile, kuna mõrade kaudu pääsevad korrodeerivad ained anoodse oksiidikihi täitmata poorideni ja sealt edasi metallini. Seetõttu osutus antud töö raames kõige paremaks kate, mille anoodne oksiidikiht valmistati anodeerimise pingega 15 V ning saadud poorne aluskiht täideti ja kaeti ALD meetodil  $\text{Al}_2\text{O}_3 / \text{TiO}_2$  laminaadiga, kasutades kasvatusel pikemaid lähteainete pulse. Selle kaitsekatte maksimaalne kõvadus pinnalähedases kihis oli 9,5 GPa.

Käimas on veel täiendavad uuringud kasutatud kommertsiaalses aatomkihtsadestus reaktoris valmistatud katetega ning veelgi kõvemate katete arendamiseks. Selleks tuleb viia läbi uuringud sarnase paksusega anoodse oksiidikihiga, mis on erineva poorsuse ja kõvadusega ja mida parendatakse ALD laminaadiga.



## Viited

1. H. Karik, U. Palm, V. Past, *Üldine ja anorgaaniline keemia* (Valgus, Tallinn, 1981).
2. P. Parson, G. Dixon, *Periodilisustabel: elementide tutvustus* (Varrak, Tallinn, 2015).
3. The Aluminum Association, Inc. "Aluminum Alloy Selection and Applications," <http://www.calm-aluminium.com.au/documents/aluminium-alloys.pdf> . [Kasutatud: 20.05.2018]
4. J. R. Davis, "Aluminum and Aluminum Alloys," in *Alloying: Understanding the Basics*, J.R. Davis. (ASM International, Ohio, 2001).
5. MatWeb, LLC, "Aluminum Alloy Heat Treatment Temper Designations," <http://www.matweb.com/reference/aluminumtemper.aspx> . [Kasutatud: 20.05.2018]
6. MatWeb, LLC, "Aluminum 2024-T3," <http://asm.matweb.com/search/SpecificMaterial.asp?bassnum=ma2024t3> . [Kasutatud: 20.05.2018]
7. "2024-T3 Aluminum," <https://www.makeitfrom.com/material-properties/2024-T3-Aluminum> . [Kasutatud: 20.05.2018]
8. H.B. Ghosh, "Corrosion behavior of 2024Al-Cu-Mg alloy various tempers," *Transactions of nonferrous Metals Society of China* 23, 3215-3227 (2013).
9. A. Boag, A.E. Highes, N.C. Wilson, A. Torpy, C.M. MacRae, A.M. Clenn, T.H. Muster, "How complex is the microstructure of AA2024-T3?" *Corrosion Science* 51, 1565-1568 (2009).
10. Aircraft Spruce and Speciality Co. "General Aluminum Information," <http://www.aircraftspruce.com/catalog/mepages/aluminfo.php> . [Kasutatud: 20.05.2018]
11. „MIL-A-8625F,“ (1993).
12. A.D. Juhl, „Overview of anodizing in the aerospace industry,“ *Metal Finishing* 108, 20-21 (2010).
13. M. Merisalu, *Captain Corrosion Handbook of Anodizing First Edition*, (Captain Corrosion OÜ, Tartu, 2017).

14. S. Correia, V. Anes, L. Reis, „Effect of surface treatment on adhesively bonded aluminium-aluminium joints regarding aeronautical structures,“ *Engineering Failure Analysis* 84, 34-45 (2018)
15. L. Zhang, G.E. Thompson, M. Curioni, P. Skeldon, „Anodizing of Aluminum in Sulfuric Acid/Boric Acid Mixed Electrolyte,“ *Journal of The Electrochemical Society* 160, C179-C184 (2013).
16. F. Keller, M. Hunter, D. Robinson, „Structural Features of Oxide Coatings on Aluminum,“ *Journal of The Electrochemical Society* 100, 411-419 (1953).
17. M. Mohajeri, H. Akbarpour, „Knowledge-based prediction of pore diameter of nanoporous anodic aluminum oxide,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry* 705, 57-63 (2013).
18. Y. Song, L. Jiang, W. Qi, C. Lu, X. Zhu, H. Jia, „High-field anodizing of aluminum in concentrated acid Solutions and at higher temperatures,“ *Journal of Electroanalytical Chemistry* 673, 24-31 (2012).
19. D.R. Gabe, „Hard anodizing – What do we mean by hard?“ *Metal Finishing* 100, 52-58 (2002).
20. Saporito Finishing Co. „Benefits: Hard Anodized Aluminum Coatings,“ <http://saporitofinishing.com/articles/2009/04/benefits-hard-anodized-aluminum-coatings> . [Kasutatud: 20.05.2018]
21. R.W. Johnson, A. Hultqvist, S.F. Bent, „A brief review of atomic layer deposition: from fundamentals to applications,“ *Materials Today* 17, 236-246 (2014).
22. M. Leskelä, M. Ritala, „Atomic Layer Deposition Chemistry: Recent Developments and Future Challenges,“ *A Journal of the Gesellschaft Deutscher Chemiker* 42, 5548-5554 (2003).
23. S.M. George, „Atomic Layer Deposition: An Overview,“ *Chemical Reviews* 110, 111-131 (2010).
24. B. Diaz, E. Härkönen, J. Swiatowska, V. Maurice, A. Seyeux, P. Marcus, M. Ritala, „Low-temperature atomic layer deposition of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thin coatings for corrosion protection of steel: Surface and electrochemical analysis,“ *Corrosion Science* 53, 2168-2175 (2011).
25. V. Sammelselg, L. Aarik, M. Merisalu, „Method of preparing corrosion resistant coatings,“ Patent WO2014102758A1 (Eesti, 2012).

26. S. Veprek, „Recent search for new superhard materials: Go nano!“ *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 31 (2013).
27. S. Veprek, „The search for novel, superhard materials,“ *Journal of Vacuum Science and Technology A: Vacuum, Surfaces and Films* 17 (1999).
28. A.C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, (Springer, New York, 2002).
29. J. Koehler, „Attempt to Design a Strong Solid,“ *Physical Review* 2 (1970).
30. S. Lehoczky, „Strength enhancement in thin Al-Cu laminates,“ *Journal of Applied Physics* 49 (1978).
31. M. Shinn, L. Hultman, S.A. Barnett, “Growth, structure and microhardness of epitaxial TiN/NbN superlattices,” *Journal of Materials Research* 7, 901-911 (1992).
32. U. Helmersson, S. Todorova, S.A. Barnett, J.-E. Sundgren, “Growth of single-crystal TiN/VN strained-layer superlattices with extremely high mechanical hardness,” *Journal of Applied Physics* 62 (1987).
33. A. Argon, *Strengthening Mechanisms in Crystal Plasticity*,  
<http://www.oxfordscholarship.com/view/10.1093/acprof:oso/9780198516002.001.0001/acprof-9780198516002>, (Oxford Scholarship Online, 2007). [Kasutatud: 20.05.2018]
34. J. Patscheider, “Nanocomposite Hard Coatings for Wear Protection,” *MRS Bulletin* 28, 180-183 (2003).
35. L. Shizhi, S. Yulong, P. Hongrui, “Ti-Si-N films prepared by plasma-enhanced chemical vapor deposition,” *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 12, 287-297 (1992).
36. S. Veprek, A. Niederhofer, K. Moto, T. Bloom, H.-D. Männling, P. Nesladek, G. Dollinger, A. Bergmaier, “Composition, nanostructure and origin of the ultrahardness in nc-TiN/a-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>/a- and nc -TiSi<sub>2</sub> nanocomposites with Hv=80 to >= 150 Gpa,” *Surface and Coatings Technology* 133-134, 152-159 (2000).
37. C. Rebholz, H. Ziegele, A. Leyand, A. Matthews, “Structure, mechanical and tribological properties of Ti-B-N and Ti-Al-B-N multiphase thin films produced by electron-beam evaporation,” *Journal of Vacuum Science and Technology A* 16 (1998).
38. S. Veprek, M.G.J. Veprek-Heijman, P. Karvankova, J. Prochazka, “ Different approaches to superhard coatings and nanocomposites,” *Thin Solid Films* 476, 1-29 (2005).

39. S. Veprek, "Large-area boron carbide protective coatings for controlled thermonuclear research prepared by in situ plasma CVD," *Plasma Chemistry and Plasma Processing* 12, 219-235 (1992).
40. G. Will, K.H. Kossobutzki, "X-ray diffraction analysis of B<sub>50</sub>C<sub>2</sub> and B<sub>50</sub>N<sub>2</sub> crystallizing in the tetragonal boron lattice," *Journal of the Less Common Metals* 47, 33-38 (1976).
41. D. Hegemann, R. Riedel, W. Dressler, C. Oehr, B. Schindler, H. Brunner, "Boron Carbonitride Thin Films by PACVD of Single-Source Precursors," *Chemical Vapor Deposition* 3, 257-262 (1997).
42. W. Dawei, F. Dejun, G. Huaixi, Z. Zhihong, M. Xianquan, F. Xiangjun, "Structure and characteristics of C<sub>3</sub>N<sub>4</sub> thin films prepared by rf plasma-enhanced chemical vapor deposition," *Physical Review B* 56 (1997).
43. P. Yong, Z. Kunhua, G. Weiming, C. Song, "First-principles Study on Structure and Hardness of the RuB<sub>2</sub>," *Rare Metal Materials and Engineering* 41, 2086-2090 (2012).
44. X. Hao, Y. Xu, Z. Wu, D. Zhou, X. Liu, J. Meng, "Elastic anisotropy of OsB<sub>2</sub> and RuB<sub>2</sub> from first-principles study," *Journal of Alloys and Compounds* 453, 413-417 (2008).
45. J. Lin, J.J. Moore, B. Mishra, M. Pinkas, W.D. Sproul, J.A. Rees, "Effect of asynchronous pulsing parameters on the structure and properties of CrAlN films deposited by pulsed closed field unbalanced magnetron sputtering (P-CFUBMS)," *Surface and Coatings Technology* 202, 1418-1436 (2008).
46. H. Wang, S. Zhang, Y. Li, D. Sun, "Bias effect on microstructure and mechanical properties of magnetron sputtered nanocrystalline titanium carbide thin films," *Thin Solid Films* 516, 5419-5423 (2008).
47. Y.X. Wang, S. Zhang, "Toward hard yet tough ceramic coatings," *Surface and Coatings Technology* 259, 1-16 (2014)
48. H. Ljungcratz, L. Hultman, J.-E. Sundgren, "Ion induced stress generation in arc-evaporated TiN films," *Journal of Applied Physics* 78 (1995).
49. Captain Corrosion OÜ, "Captain Corrosion," <https://captaincorrosion.com/illustrations/> . [Kasutatud: 20.05.2018]
50. Toxnet, "Toxicology data Network," <https://toxnet.nlm.nih.gov/cgi-bin/sis/search/a?dbs+hsdb:@term+@DOCNO+6769> . [Kasutatud: 20.05.2018]

51. European Commission, "Commission Regulation (EU) No 348/2013," Official Journal of the European Union L108, 1-5 (2013).
52. E. Marin, L. Guzman, A. Lanzutti, L. Fedrizzi, M. Saikkonen, "Chemical and electrochemical characterization of hybrid PVD+ALD hard coatings on tool steel," *Electrochemistry Communications* 11, 2060-2063 (2009).
53. M.L. Palacio, B. Bushan, "Depth-sensing indentation of nanomaterials and nanostructures," *Materials Characterization* 78, 1-20 (2013).
54. Keysight Technologies, "Continuous Stiffness Measurement (CSM) Option," <http://literature.cdn.keysight.com/litweb/pdf/5990-4183EN.pdf> , (USA, 2014). [Kasutatud: 20.05.2018]
55. M. Yovanovich, "Micro and Macri Hardness Measurements, Correlations, and Contact Models," 44<sup>th</sup> AIAA Aerospace Sciences Meeting and Exhibit (Nevada, 2006).
56. Y. Huan, D. Liu, T. Zhang, "Analysis of the practical force accuracy of electromagnet-based nanoindenters," *Measurement* 43, 1090-1093 (2010).
57. W. Oliver, G. Pharr, "An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments," *Journal of Materials Research* 7 (1992).
58. Surface, "Nanoindenter tips," <http://www.surface-tec.com/nanotips.php> . [Kasutatud: 20.05.2018]
59. J. Mencik, "Uncertainties and Errors in Nanoindentation," in *Nanoindentation in Materials Science*, J. Nemecek (Intech Open, Czech Republic, 2012).
60. S. Sagadevan, P. Murugasen, "Novel Analysis on the Influence of Tip Radius and Shape of the Nanoindenter on the Hardness of Materials," *Procedia Materials Science* 6, 1871-1878 (2014).
61. W. Oliver, G. Pharr, "Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology," *Journal of Materials Research* 19 (2004).
62. J. Tuck, A. Korunsky, R. Davidson, S. Bull, D. Elliott, "Modelling of the hardness of electroplated nickel coatings on copper substrates," *Surface and Coatings Technology* 127, 1-8 (2000).

63. E. Puchi-Cabrera, J. Berrios, D. Teer, "On the compitataion of the absolute hardness of thin solid films," *Surface and Coatings Technology* 157, 185-196 (2002).
64. W.C. Oliver, J.B. Pethica, "Method for continuous determination of the elastic stiffness of contact between two bodies," Patent US4848141A (USA, 1989).
65. K.W. Siu, A.H.W. Ngan, „Thecontinuous stiffness measurement technique in nanoindentation intrinsically modifies the strength of the sample,“ *Philosophical Magazine* 95, 5, 449-467 (2013).
66. G.M. Pharr, J.H. Strader, W.C. Oliver, "Critical issues in making small-depth mechanical property measurements by nanoindentation with continuous stiffness measurement," *Journal of Materials Research* 24, 3, 653-666 (2009).
67. L. Reimer, *Scanning electron microscopy: physics of image formation and microanalysis* (Springer, Berlin, 1985).
68. P.J. Goodhew, J. Humpherys, R. Beanland, *Electron Microscopy and Analysis* (Tylor and Francis, London, 2001).
69. D.B. Williams, C.B. Carter, *Transmission Electron Microscopy A textbook for Materials Science* (Springer, New York, 2009).
70. J.I. Goldstein, *Scanning electron microscopy and x-ray microanalysis* (Springer, New York, 2003).
71. Hamamatsu Photonics, *Photomultiplier Tubes Basics and Applications Third Edition* (2007).
72. J.A. Chandler, *X-ray microanalysis in the electron microscope* (Amsterdam, 1977).

# Determining the Hardness of Nanostructured Oxide Coatings

By Helle-Mai Piirsoo

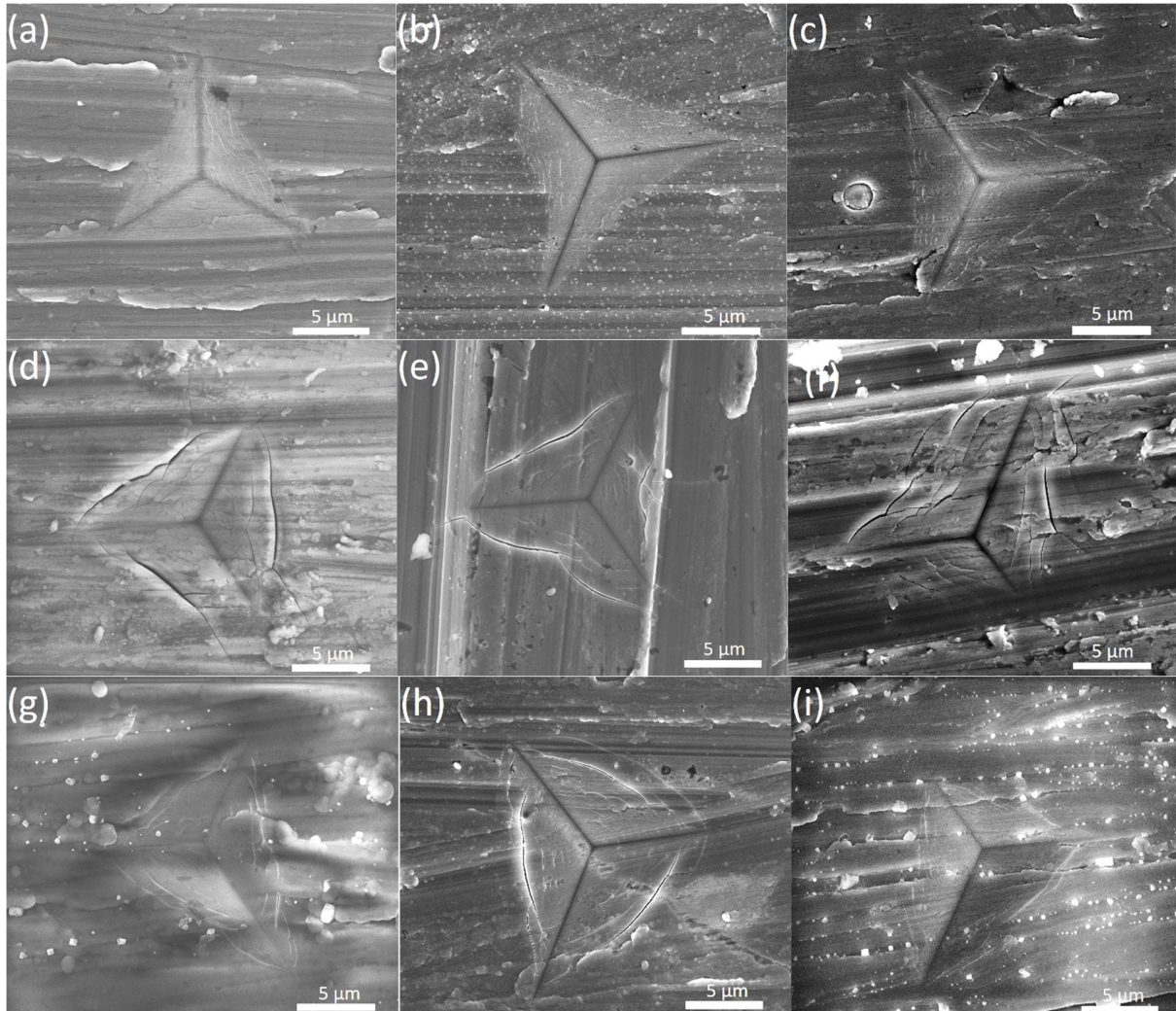
## Summary

In this work the effect of preparation parameters on the hardness of nanostructured corrosion resistant coatings for aluminium alloy Al 2024-T3 were studied. The coatings were applied in a two-step process according to the patent WO2014102758A1. It was done by first anodizing the substrates at 10, 15 and 20 V and then sealing pores in the anodic oxide layer by atomic layer deposition with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiO<sub>2</sub>, their mixture and their laminate coatings by using short and long deposition times. The hardness of the obtained coatings was measured by nanoindentation and scanning electron microscopy.

The hardest coatings were achieved by using anodizing voltages of 10 and 15 V and sealing the pores by ALD with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> laminate films using longer deposition pulse times.

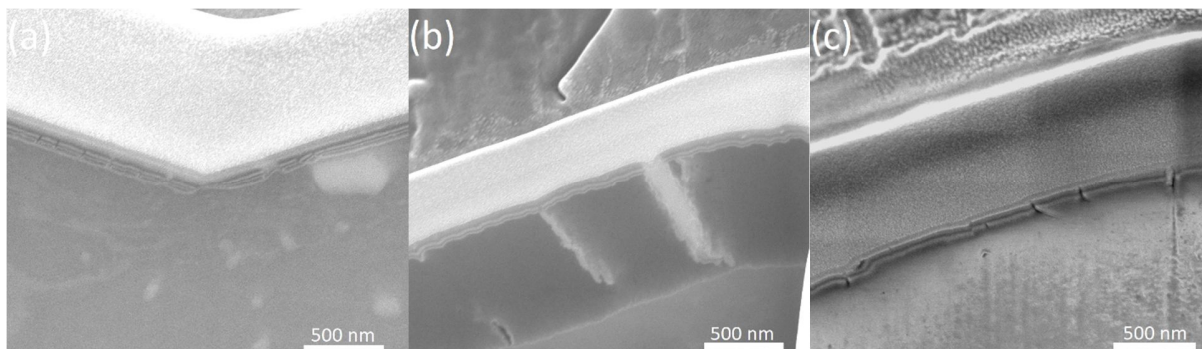
Scanning electron microscopy studies confirmed that the pores in the anodic layer can be completely filled by using sufficiently long pulse times in ALD process, but this becomes more difficult with thicker anodic oxide layers. If the pores were not completely filled, then the coatings have free space in them and upon applying localized force (mechanical interactions in real application), the coating can be compressed and lead to the formation of small cracks. Such cracks would provide a path for corrosive species to reach the substrate and ultimately lead to corrosion. Therefore, the most practical coating achieved during this study was created by anodizing the alloy at 15 V and completely filling the pores and covering with longer pulse times by ALD with Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>/TiO<sub>2</sub> laminate. The maximum hardness of the coating was 9,5 GPa.

## Lisa

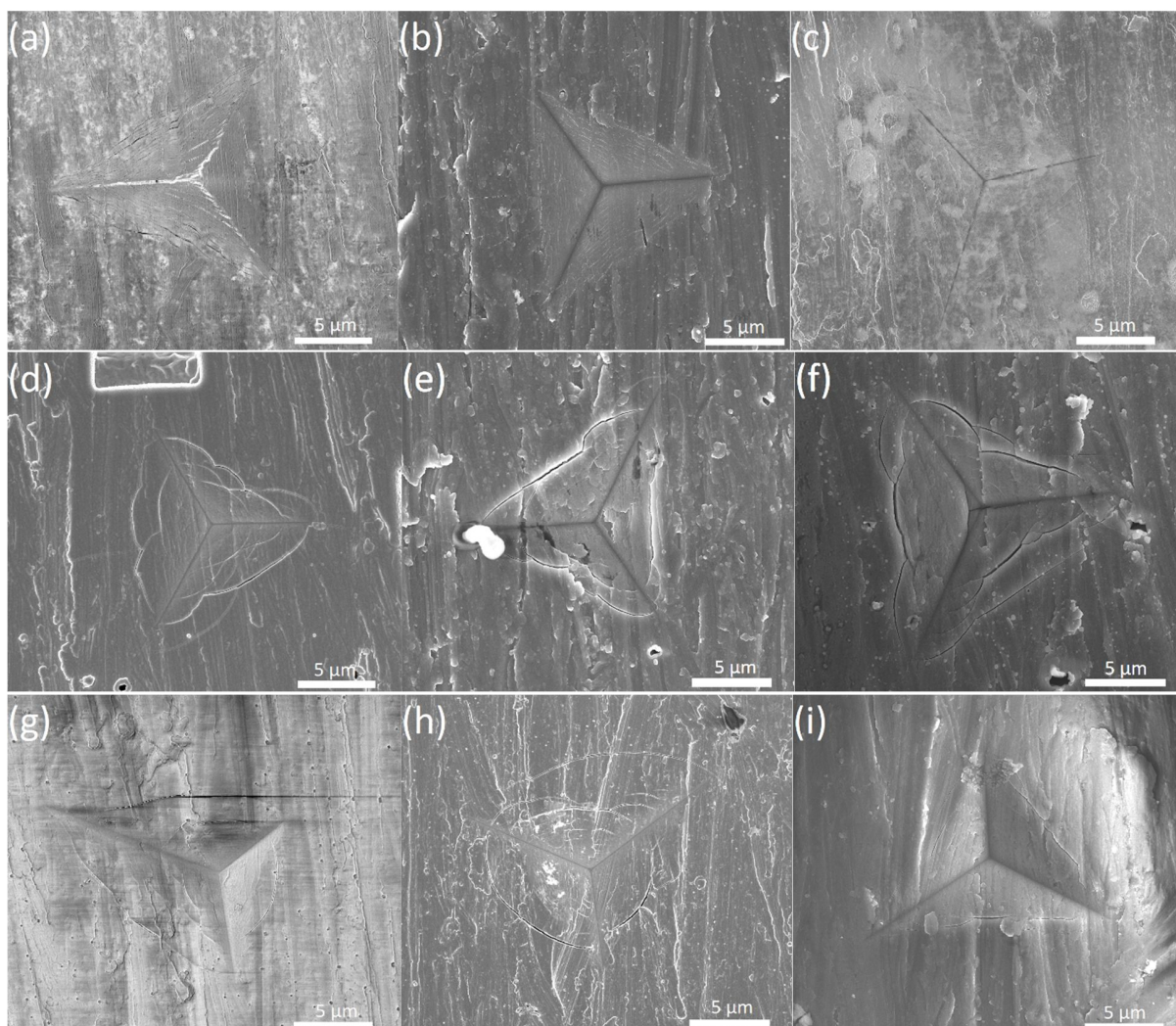


**Joonis L1.** SEM pildid täketest erineva eeltötluse ja aatomkihtsadestatud kattega proovidel. Poleeritud alusega proovid, mis on lühemate pulsi aegadega ALD meetodil kaetud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{TiO}_2$  (b) ja nende segu (c) kattega. 10 V-i juures anodeeritud ja ALD meetodil kaetud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (d),  $\text{TiO}_2$  (e) ja nende segu (f) kattega. 20 V-i juures anodeeritud ja ALD meetodil kaetud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (g),  $\text{TiO}_2$  (h) ja nende segu (i) kattega.





**Joonis L2.** SEM pildid FIB-iga tehtud tükete ristlõigedest. Lühemate pulsi aegadega ALD meetodil  $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{TiO}_2$  laminaadiga kaetud poleeritud (a), 10 V-i (b) ja 20V-i (c) juures anodeeritud proovid.



**Joonis L3.** SEM pildid täketest erineva eeltöötuse ja aatomkihtsadestatud kattega proovidel. Poleeritud alusega proovid, mis on pikemate pulsi aegadega ALD meetodil kaetud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (a),  $\text{TiO}_2$  (b) ja nende segu (c) kattega. 10 V-i juures anodeeritud ja ALD meetodil kaetud ja täietud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (d),  $\text{TiO}_2$  (e) ja nende segu (f) kattega. 20 V-i juures anodeeritud ja ALD meetodil kaetud ja täidetud  $\text{Al}_2\text{O}_3$  (g),  $\text{TiO}_2$  (h) ja nende segu (i) kattega.

## **Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina, Helle-Mai Piirsoo,

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teaose „Nanostruktuursete oksiidkatete kõvaduse määramine,“ mille juhendajad on MSc Maido Merisalu, PhD Taivo Jõgiaas ja prof. Väino Sammelselg,
  - 1.1 reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
  - 1.2 üldsusele kättesaadavaks tegemiseks Tartu Ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulevaid õigusi.

Tartus, **06.06.2018**