

低温反应溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶沉积 α -Al₂O₃ 薄膜

程奕天^{1,2}, 邱万奇¹, 周克崧^{1,2}, 刘仲武¹, 焦东玲¹, 钟喜春¹, 张辉¹

(1. 华南理工大学 材料科学与工程学院, 广州 510640; 2. 广东省新材料研究所 现代材料表面工程技术国家工程实验室, 广东省现代表面工程技术重点实验室, 广州 510651)

摘要: 低温沉积 α -Al₂O₃ 薄膜是拓展其实际工程应用的关键。本研究以 Al、 α -Al₂O₃ 和 Al + 15wt% α -Al₂O₃ 为靶材, 用射频磁控溅射在 Si(100)基体上沉积氧化铝薄膜。用掠入射 X 射线衍射(GIXRD)、透射电子显微镜(TEM)、能谱仪(EDS)对所沉积薄膜的相结构和元素含量进行研究, 用纳米压痕技术测量薄膜硬度。结果表明, 在 550 °C 的基体温度下, 反应射频磁控溅射 Al+ α -Al₂O₃ 靶可获得单相 α -Al₂O₃ 薄膜。靶中的 α -Al₂O₃ 溅射至基片表面能优先形成 α -Al₂O₃ 晶核, 在 550 °C 及以上的基体温度下可抑制 γ 相形核, 促进 α -Al₂O₃ 晶核同质外延生长, 并最终形成单相 α -Al₂O₃ 薄膜。

关键词: α -Al₂O₃; 反应溅射; 复合靶; 低温沉积; 纳米压痕

中图分类号: TQ174 文献标识码: A

Low-temperature Deposition of α -Al₂O₃ Films by Reactive Sputtering Al+ α -Al₂O₃ Target

CHENG Yi-Tian^{1,2}, QIU Wan-Qi¹, ZHOU Ke-Song^{1,2}, LIU Zhong-Wu¹, JIAO Dong-Ling¹, ZHONG Xi-Chun¹, ZHANG Hui¹

(1. School of Materials Science and Engineering, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China; 2. The Key Lab of Guangdong for Modern Surface Engineering Technology, National Engineering Laboratory for Modern Materials Surface Engineering Technology, Guangdong Institute of New Materials, Guangzhou 510651, China)

Abstract: Low-temperature deposition of α -Al₂O₃ film is the key to expand its industrial applications. Al, α -Al₂O₃ and Al + 15wt% α -Al₂O₃ targets were used to deposit alumina films on Si(100). The as-deposited films by radio frequency magnetron sputtering (RFMS) were analyzed by grazing incidence X-ray diffraction (GIXRD), transmission electron microscopy (TEM), energy dispersive X-ray spectroscopy (EDS), and the nano-hardness was measured by depth-sensing indentation method. The results show that the single phase α -Al₂O₃ films were successfully deposited by reactive sputtering the Al+ α -Al₂O₃ composite target at 550 °C. When deposited at the substrate temperature of 550 °C, the α -Al₂O₃ sputtered from the target preferentially form α -Al₂O₃ nucleus which could suppress the formation of γ phase, and promote the homoepitaxial growth of the α -Al₂O₃ to obtain the single phase α -Al₂O₃ films.

Key words: α -Al₂O₃; reactive sputtering; composite target; low-temperature deposition; nano-indentation

α -Al₂O₃ 具有高温硬度高、化学稳定性好等优良的综合性能, 是理想的刀具耐磨材料^[1-3]。氧化铝有

多种同质异构晶体, 包括 α , γ , κ 及非晶等结构^[4-8], 除 α -Al₂O₃ 外, 其余均为亚稳相, 硬度也较低, 在

收稿日期: 2018-10-10; 收到修改稿日期: 2019-02-22

基金项目: 国家自然科学基金(51271079); 广东省科技计划项目(2017B030314122); 广州市科技计划项目(201607010091) National Natural Science Foundation of China (51271079); Science and Technology Planning Project of Guangdong Province (2017B030314122); Science and Technology Program of Guangzhou (201607010091)

作者简介: 程奕天(1990-), 男, 博士研究生. E-mail: ytcheng220@gmail.com

通讯作者: 邱万奇, 教授. E-mail: mewqiu@scut.edu.cn

1000 °C 以上时均转变为热力学稳定的 α -Al₂O₃, 并伴随着相变体积变化而导致涂层开裂或崩落^[4]。因而只有 α -Al₂O₃ 才能用作切削刀具、防扩散层及高温抗氧化涂层。目前用高温化学气相沉积法可成功制备出单相的 α -Al₂O₃ 涂层^[9], 但高于 1000 °C 的沉积温度极大地限制了基体的选择范围。直接降低沉积温度通常会导致 γ 或其他亚稳相混入氧化铝薄膜中, 显著恶化薄膜的高温稳定性。如何实现 α -Al₂O₃ 薄膜的低温沉积一直是众多学者的研究目标。近二十年来, 众多学者期望使用物理气相沉积(PVD)来实现 α -Al₂O₃ 薄膜的低温沉积。Zywitzki 等^[10-11]用脉冲反应磁控溅射在 760 °C 时沉积出单相的 α -Al₂O₃ 薄膜。Brill 等^[12]用磁过滤电弧离子镀技术在 650 °C 时获得了主相为 α -Al₂O₃ 的薄膜。Selinder 等^[13-14]用高功率脉冲磁控溅射(HiPIMS)系统同样在 650 °C 时获得了 α -Al₂O₃ 薄膜。

McHale 等^[15]的研究结果表明, γ -Al₂O₃ 具有比 α -Al₂O₃ 更低的表面能, α -Al₂O₃ 晶粒只有在大于 12 nm 时在热力学上才比 γ 相更稳定, 这需要在较高的温度才能实现。低温沉积时, 基片表面的氧化铝分子或分子团簇凝结成的晶核尺寸都很小, 在热力学上更易形成 γ 相, 更低沉积温度时, 则以非晶氧化铝为主^[16]。若在基片表面均匀分布有 α 相的籽晶, 氧化铝分子或分子团簇通过短距离迁移到达籽晶实现外延生长, 将能有效抑制 γ -Al₂O₃ 的形核并实现 α -Al₂O₃ 的低温生长。 α -Cr₂O₃ 与 α -Al₂O₃ 结构相同, 晶格常数接近, 且易于在低温下形成, 是用作 α 相籽晶的理想选择^[17]。Andersson 等^[18]在 Cr₂O₃ 过渡层上于 500 °C 时沉积出 α -Al₂O₃ 薄膜。Eklund 等^[19]于 450 °C 时在 α -Cr₂O₃ 过渡层上观察到 α -Al₂O₃ 的外延生长。Tao 等^[20]用双辉光溅射沉积出 Al+ α -Al₂O₃ 复合薄膜, 后在 580 °C 时真空离子热氧化, 仅在外层获得十纳米的 α -Al₂O₃ 膜。从结构上看, α -Al₂O₃ 比 α -Cr₂O₃ 能更有效地促进 α -Al₂O₃ 的外延生长, 然而至今未见用 α -Al₂O₃ 作籽晶在异质基体上低温沉积 α -Al₂O₃ 薄膜的报道。

如何在异质基体表面种植高密度的 α -Al₂O₃ 籽晶是低温沉积 α -Al₂O₃ 薄膜的关键。本文对比射频溅射 α -Al₂O₃ 靶和反应射频溅射 Al 靶沉积的氧化铝薄膜时发现, 在 550 °C 的基体温度时, 反应溅射 Al 靶只能得到 α + γ 双相氧化铝薄膜, 而溅射 α -Al₂O₃ 靶则能得到 α -Al₂O₃ 薄膜, 推测从 α -Al₂O₃ 靶溅射出的粒子流中部分为含有刚玉结构 Al-O 键的分子团簇, 促进了 α -Al₂O₃ 的低温形核。其宏观效果是从 α -Al₂O₃ 靶溅射出的部分粒子能形成 α -Al₂O₃ 籽晶。基于上述推测, 本文用自烧结 Al+Al₂O₃(15wt%)作

靶材, 用反应射频磁控溅射法成功在 550 °C 沉积出单相的 α -Al₂O₃ 薄膜。

1 实验方法

用射频磁控溅射(RFMS)制备样品, 其示意结构如图 1 所示。基体底座可在室温至 750 °C 间任意调节。溅射气体(Ar)与反应气体(O₂)分别送入沉积室的靶和基体附近, 以确保大部分氧化反应发生在基体表面。所有溅射靶材尺寸均为 $\phi 60$ mm \times 3 mm, 其中 Al 靶(99.99%)与 α -Al₂O₃ 陶瓷靶(99.9%)从企业购入, 而 Al+Al₂O₃ 复合靶(85wt% Al, 15wt% α -Al₂O₃)则用高纯 Al 和 α -Al₂O₃ 粉用真空热压烧结法自制而成。采用 10 mm \times 10 mm 的 Si(100)作基体, 在丙酮中超声清洗 15 min 后烘干并置于基体底座上, 靶材与基体间距固定在 80 mm。抽本底真空至 5×10^{-4} Pa 后, 通入高纯 Ar 与 O₂, 流量分别为 12.5 和 1.25 sccm(溅射 α -Al₂O₃ 靶时不通 O₂), 沉积气压为 1 Pa。射频电源功率密度约为 ~ 7.1 W/cm²。沉积 3 h 后, 薄膜厚度约为 350 nm。

用掠入射 X 射线衍射(GIXRD)分析薄膜的相结构, 掠入射角 $\omega=1^\circ$; 用透射电子显微镜(TEM)对微观相结构进行研究; 用能谱(EDS)对薄膜的元素组成进行研究; 用纳米压痕仪测量薄膜的显微硬度, 最大压入载荷为 0.5 mN, 保载时间为 2 s, 每个样品测试 5 个压痕后取平均值。

2 结果与讨论

表 1 为 550 °C 时溅射 Al、 α -Al₂O₃ 和 Al+ α -Al₂O₃ 靶所沉积薄膜的元素组成。可见 O 和 Al 的原子比约为 1.5, 表明在本实验条件下溅射 Al、 α -Al₂O₃ 和 Al+ α -Al₂O₃ 靶均能沉积出符合化学计量比的 Al₂O₃ 薄膜。

图 2 为 550 °C 时溅射 Al 与 α -Al₂O₃ 靶沉积薄膜的 GIXRD 谱。可见反应溅射 Al 靶得到的是 α + γ 双

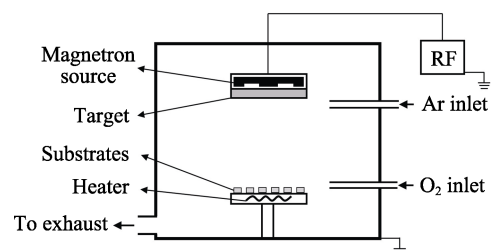


图 1 射频磁控溅射系统的结构原理图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup of Radio Frequency (RF) magnetron sputtering system

表 1 550 °C 时溅射不同靶材制备的薄膜的元素组成
Table 1 The elementary compositions of the films deposited at 550 °C from various targets

Target	Compositions of the films/at%		
	Al	O	O/Al
Al	39.14	60.86	1.56
α -Al ₂ O ₃	40.57	59.43	1.47
Al+ α -Al ₂ O ₃	38.26	61.74	1.61

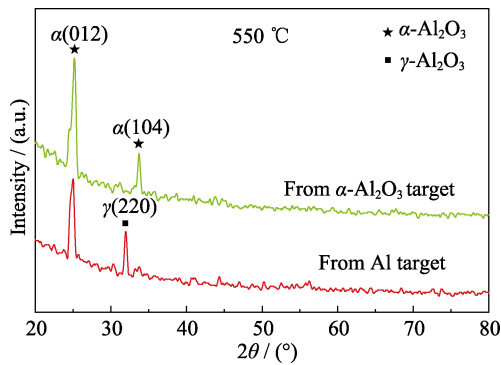


图 2 550 °C 时溅射 Al 和 α -Al₂O₃ 靶沉积薄膜的 GIXRD 谱图
Fig. 2 GIXRD patterns of the films deposited at 550 °C from Al target and α -Al₂O₃ target

相氧化铝薄膜，而溅射 α -Al₂O₃ 靶得到的则是 α -Al₂O₃ 薄膜。从 Al 靶溅射出来的 Al 原子和原子团簇在基体表面附近被立刻氧化，形成氧化铝分子和分子团簇并放出生成热(这些热量有利于氧化铝分子和分子团簇在基体表面的迁移)。在 550 °C 时，氧化铝分子和分子团簇在 Si(100) 基体表面随机迁移能力较强，相互碰撞形成岛状晶核。当这些随机碰撞在一起的氧化铝分子和分子团簇排列结构趋近于面心立方时，结晶形成 γ -Al₂O₃ 晶核；而当其排列结构趋近于六方结构时结晶形成 α -Al₂O₃ 晶核。形成 α 和 γ 晶核后，晶体释放结晶潜热，体积增大，表面迁移能力降低，后续的晶核长大更多的是靠基体表面氧化铝分子和分子团簇迁移到晶核上进行外延生长。部分氧化铝分子团簇可能难以迁移到邻近晶核而形成新晶核或非晶混入薄膜中。550 °C 的基体温度不足以使 γ -Al₂O₃ 在之后的沉积过程中越过能垒转变成 α -Al₂O₃，最终获得 α + γ 双相和部分非晶的氧化铝薄膜，这与 550 °C 时热分解勃姆石(AlOOH) 只能得到 γ -Al₂O₃ 有很大不同^[21]。在同样温度下溅射 α -Al₂O₃ 靶所沉积薄膜的 GIXRD 图谱中只有 α 相衍射峰(图 2)，推测从 α -Al₂O₃ 靶溅射出的粒子流中部分为含有能形成刚玉结构 Al-O 键的分子团簇，这些团簇易于凝结成 α -Al₂O₃ 晶核，邻近的氧化铝分

子则迁移到 α 相晶核上形成同质外延生长，抑制了 γ 相的形核并促进了 α -Al₂O₃ 的低温生长，有些难以迁移到邻近 α 晶核的氧化铝分子将以非晶的形态混入 α -Al₂O₃ 薄膜中。图 2 中的两条 GIXRD 曲线在 2 θ 角小于 35° 时背底强度有明显的升高，这可能是薄膜中的非晶相引起的。对图 2 中两条曲线用谢乐公式计算，溅射 Al 靶所沉积薄膜的平均晶粒尺寸为 ~12.9 nm，而溅射 α -Al₂O₃ 靶所沉积的薄膜则为 ~21.4 nm。

依据溅射 α -Al₂O₃ 靶在基体表面能优先形成 α 相晶核的推测，本研究用反应射频溅射 Al+ α -Al₂O₃ 靶(85wt% Al, 15wt% α -Al₂O₃) 来验证，并期望实现在 550 °C 低温沉积出单相 α -Al₂O₃ 薄膜。图 3 为反应射频磁控溅射 Al+ α -Al₂O₃ 靶所沉积薄膜的 GIXRD 谱，图中只出现了尖锐的 α -Al₂O₃ 衍射峰，表明所沉积薄膜主要由 α -Al₂O₃ 构成。从 Al+ α -Al₂O₃ 靶溅射出的粒子流主要有两种：一种是从复合靶中的 α -Al₂O₃ 溅射出的氧化铝分子和具有 α 型 Al-O 键的氧化铝分子团簇，这些团簇能在基体表面优先形成 α -Al₂O₃ 晶核，起到籽晶的作用。另一种是从复合靶中的 Al 溅射出的 Al 原子和原子团簇，在基体表面立刻氧化形成氧化铝分子和分子团簇，并释放出热。在 550 °C 基体温度和额外生成热的促进下，这些粒子能迁移到邻近的 α 相晶核进行外延生长，最终形成单相 α -Al₂O₃ 薄膜。图 3 中插入了溅射 α -Al₂O₃ 靶所沉积薄膜的 GIXRD 谱，可见用 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶沉积的薄膜中 α 相的衍射峰比用 α -Al₂O₃ 靶沉积的薄膜更尖锐，表明薄膜中的 α -Al₂O₃ 晶粒更大，非晶相更少，用谢乐公式计算出的平均晶粒尺寸为 ~26.3 nm。这可能是由于在同样存在 α 相籽晶的情况下，反应溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合

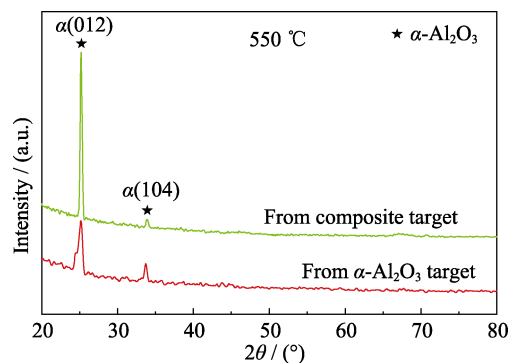


图 3 550 °C 时溅射 α -Al₂O₃ 靶和 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶沉积薄膜的 GIXRD 图谱

Fig. 3 GIXRD patterns of the film deposited at 550 °C from α -Al₂O₃ target and Al+ α -Al₂O₃ composite target

靶的过程中 Al 在基体表面的氧化生成热增强了氧化铝粒子的表面迁移, 进而促进了 α -Al₂O₃ 的结晶生长, 并减少了非晶氧化铝的含量。用 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶替代 α -Al₂O₃ 靶沉积 α -Al₂O₃ 薄膜, 具有实际工程应用价值, 因大面积溅射沉积需要大面积靶材, 而脆性的 α -Al₂O₃ 大面积靶材很容易因热振冲击而碎裂, Al+ α -Al₂O₃ 复合靶的韧性要好得多, 能够确保制成大面积靶材在沉积时的稳定性。

基体温度同样显著影响着薄膜的相结构组成。图 4 为 500 °C 时反应溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶所沉积薄膜的 GIXRD 谱。图中除出现 α 相的(012)和(104)衍射峰外, 还有 γ -Al₂O₃ 的(220)衍射峰。在低角度较高的背底也表明薄膜中还含有较多的非晶相。虽然 α -Al₂O₃ 晶核仍能在基体表面形成, 但因基体温度低, 较远距离的氧化铝难以迁移到邻近的 α 相晶核进行同质外延生长, 只能随机堆叠成核, 部分形成 γ 相和非晶相。上述结果表明, 在射频磁控溅射系统中溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶制备氧化铝薄膜时, 需 550 °C 或以上的温度才能形成单相的 α -Al₂O₃ 薄膜。

图 5(a)为 550 °C 时溅射 α -Al₂O₃ 靶沉积氧化铝薄膜靠近基体附近的 TEM 照片, 两插图分别为方框区域的放大图及其快速傅里叶变换(FFT)花样。由插图及其对应的 FFT 可推断出方框中晶粒为 α -Al₂O₃, 其周围的是非晶相。图 5(b)为反应溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶所沉积薄膜靠近基体表面附近的 TEM 照片。图中仅可标定出 α -Al₂O₃, 未发现非晶相或其他亚稳相的存在, 说明该薄膜主要由 α -Al₂O₃ 构成, 与图 3 中的 GIXRD 结果一致。

图 6(a)为分别溅射 Al、 α -Al₂O₃ 及 Al+ α -Al₂O₃ 靶所沉积薄膜的载荷-位移(P-h)曲线。图 6(b)为依据图 6(a)中数据用 Oliver-Pharr 公式^[22]计算得到的平均硬度。溅射 Al、 α -Al₂O₃ 及 Al+ α -Al₂O₃ 靶所沉积

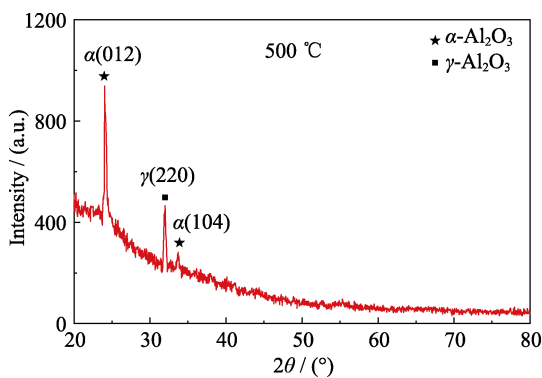


图 4 500 °C 溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶沉积薄膜的 GIXRD 图谱
Fig. 4 GIXRD pattern of the film deposited from Al+ α -Al₂O₃ composite target at 500 °C

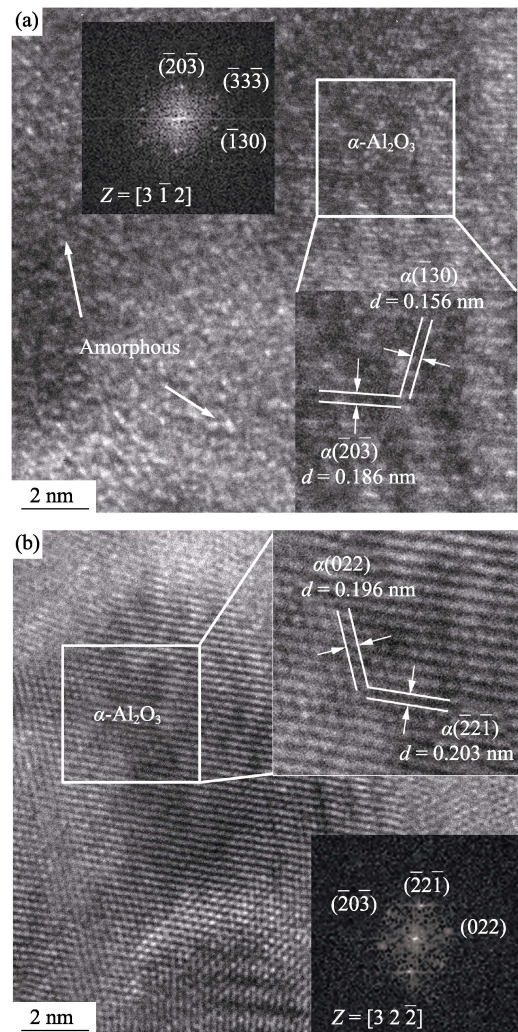


图 5 550 °C 溅射(a) α -Al₂O₃ 靶和(b) Al+ α -Al₂O₃ 复合靶沉积薄膜的 TEM 照片

Fig. 5 TEM micrographs of the films deposited at 500 °C from (a) α -Al₂O₃ and (b) Al+ α -Al₂O₃ composite targets

薄膜的硬度(H)分别为~16.3, ~20.2 和~23.8 GPa。薄膜中相的种类及其相对含量决定了薄膜的硬度。溅射 Al 靶沉积的薄膜为 α + γ 及非晶相氧化铝, 溅射 α -Al₂O₃ 靶沉积的薄膜为 α 以及非晶相氧化铝, 而溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶沉积的薄膜以 α -Al₂O₃ 相为主。非晶、 γ -和 α -Al₂O₃ 的硬度分别为 10, 19 和 22 GPa^[11]。溅射 Al 靶所沉积薄膜的硬度只有~16.3 GPa, 这是薄膜中非晶和 γ -Al₂O₃ 含量较多所致; 溅射 α -Al₂O₃ 靶所沉积薄膜的硬度为~20.2 GPa, 这是由于薄膜中少量非晶氧化铝降低了硬度; 溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶所沉积薄膜的硬度达~23.8 GPa, 表明薄膜主要由高硬度的 α -Al₂O₃ 组成, 所测量的硬度比文献[11]所述略高, 这可能是载荷较低而造成的测量误差所致, 也可能有纳米强化的因素。硬度分析结果也从侧面证明溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶沉积的薄膜基本由单相的 α -Al₂O₃ 组成。

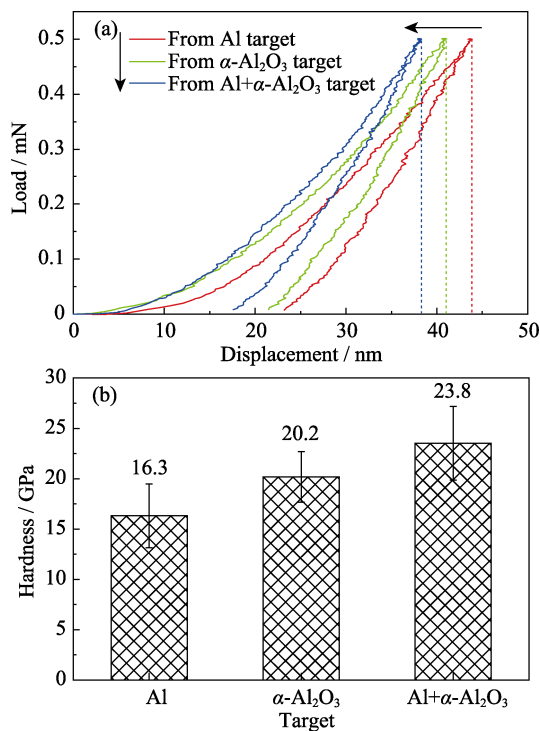


图 6 550 °C 的基体温度下溅射三种不同靶材沉积薄膜的(a) P-h 曲线和(b)硬度

Fig. 6 (a) P-h curves and (b) Hardness of the alumina films deposited from different targets at 550 °C

3 结论

1) 射频磁控溅射 α -Al₂O₃ 靶, 在 550 °C 时能获得 α -Al₂O₃ 为主和少量非晶相的氧化铝薄膜, 薄膜的硬度为~20.2 GPa;

2) 反应射频磁控溅射 Al+ α -Al₂O₃(15wt%) 复合靶, 在 550 °C 时沉积出纳米单相 α -Al₂O₃ 薄膜, 薄膜硬度为~23.8 GPa;

3) 同时确保基体表面分布有较高密度的 α 相籽晶和 550 °C 或以上的基体温度是反应溅射 Al+ α -Al₂O₃ 复合靶沉积单相 α -Al₂O₃ 薄膜的基本要求。

参考文献:

[1] BOUZAKIS K D, MICHAELIDIS N, SKORDARIS G, *et al.* Cutting with coated tools: coating technologies, characterization methods and performance optimization. *CIRP Ann. Manuf. Technol.*, 2012, **61**(2): 703–723.

[2] BOBZIN K, BAGCIVAN N, EWERING M. Crystalline gamma-alumina deposited in an industrial coating unit for demanding turning operations. *Adv. Eng. Mater.*, 2010, **12**(1/2): 75–79.

[3] BOBZIN K, HIRT G, BAGCIVAN N, *et al.* Crystalline gamma-Al₂O₃ physical vapor deposition-coating for steel thixoforming tools. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, 2011, **11**(10): 8782–8785.

[4] EDLMAYR V, MOSER M, WALTER C, *et al.* Thermal stability of sputtered Al₂O₃ coatings. *Surf. Coat. Technol.*, 2010, **204**(9/10):

1576–1581.

[5] EKLUND P, SRIDHARAN M, SINGH G, *et al.* Thermal stability and phase transformations of gamma/amorphous-Al₂O₃ thin films. *Plasma Process. Polym.*, 2009, **6**: S907–S911.

[6] MUSIL J, BLAZEK J, ZEMAN P, *et al.* Thermal stability of alumina thin films containing gamma-Al₂O₃ phase prepared by reactive magnetron sputtering. *Appl. Surf. Sci.*, 2010, **257**(3): 1058–1062.

[7] EDLMAYR V, HARZER T P, HOFFMANN R, *et al.* Effects of thermal annealing on the microstructure of sputtered Al₂O₃ coatings. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2011, **29**(4): 041506–041508.

[8] BOBZIN K, BAGCIVAN N, REINHOLDT A, *et al.* Thermal stability of gamma-Al₂O₃ coatings for challenging cutting operations. *Surf. Coat. Technol.*, 2010, **205**(5): 1444–1448.

[9] RUPPI S. Deposition, microstructure and properties of texture-controlled CVD α -Al₂O₃ coatings. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2005, **23**(4/5/6): 306–316.

[10] ZYWITZKI O, HOETZSCH G, FIETZKE F, *et al.* Effect of the substrate temperature on the structure and properties of Al₂O₃ layers reactively deposited by pulsed magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **82**(1/2): 169–175.

[11] ZYWITZKI O, HOETZSCH G. Influence of coating parameters on the structure and properties of Al₂O₃ layers reactively deposited by means of pulsed magnetron sputtering. *Surf. Coat. Technol.*, 1996, **86–87**(1/2/3): 640–647.

[12] BRILL R, KOCH F, MAZURELLE J, *et al.* Crystal structure characterization of filtered arc deposited alumina coatings: temperature and bias voltage. *Surf. Coat. Technol.*, 2003, **174–175**: 606–610.

[13] SELINDER T J, CORONEL E, WALLIN E, *et al.* α -Alumina coatings on WC/Co substrates by physical vapor deposition. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.*, 2009, **27**(2): 507–512.

[14] WALLIN E, SELINDER T J, ELFWING M, *et al.* Synthesis of α -Al₂O₃ thin film using reactive high-power impulse magnetron sputtering. *Europhys. Lett.*, 2008, **82**(3): 36002.

[15] MCHALE J M, AUROUX A, PERROTTA A J, *et al.* Surface energies and thermo-dynamic phase stability in nanocrystalline alumina. *Science*, 1997, **277**(5327): 788–792.

[16] GAVRILOV N V, KAMENETSKIKH A S, TRETNIKOV P V, *et al.* Ion assisted deposition of α -Al₂O₃ coatings by anodic evaporation in the arc discharge. *Surf. Coat. Technol.*, 2018, **337**: 453–460.

[17] JIN P, XU G, TAZAWA M, *et al.* Low temperature deposition of α -Al₂O₃ thin films by sputtering using a Cr₂O₃ template. *J. Vac. Sci. Technol. A*, 2002, **20**(6): 2134–2136.

[18] ANDERSSON J M, WALLIN E, HELMERSSON U, *et al.* Phase control of Al₂O₃ thin films grown at low temperature. *Thin Solid Films*, 2006, **513**(1/2): 57–59.

[19] EKLUND P, SRIDHARAN M, SILLASSEN M, *et al.* α -Cr₂O₃ template-texture effect on α -Al₂O₃ thin-film growth. *Thin Solid Films*, 2008, **516**(21): 7447–7450.

[20] LIN Y B, WANG C, TAO J. Induction effect of α -Al₂O₃ seeds on formation of alumina coatings prepared by glow plasma technique. *Surf. Coat. Technol.*, 2013, **235**: 544–551.

[21] ZHANG L, ZHU Y J. Microwave-assisted solvothermal synthesis of AlOOH hierarchically nanostructured microspheres and their transformation to γ -Al₂O₃ with similar morphologies. *J. Phys. Chem. C*, 2008, **112**(43): 16764–16768.

[22] OLIVER W C, PHARR G M J. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation. *J. Mater. Res.*, 1992, **7**(6): 1564–1576.