

Wpływ temperatury nanoszenia na własności powłok ZnO nałożonych na stal 316L metodą ALD

K. Bartczuk^a, M. Staszuk^b, Ł. Reimann^b, P. Nuckowski

^aStudent Politechniki Śląskiej, Wydział Mechaniczny Technologiczny

^bPolitechnika Śląska, Wydział Mechaniczny Technologiczny, Instytut Materiałów Inżynierskich i Biomedycznych, e-mail: marcin.staszuk@polsl.pl

Streszczenie: Celem pracy było zbadanie właściwości strukturalnych i antykorozyjnych powłok ZnO osadzonych metodą ALD na stali nierdzewnej AISI 316L do zastosowań biomedycznych. Próbkę stali 316L zostały mechanicznie wypolerowane i oczyszczone w myjce ultradźwiękowej. W celu uzyskania powłoki ZnO, jako prekursor ALD zastosowano dietylocynk (DEZ). Warstwy tlenku cynku osadzano w 1500 cyklach, ale w różnych temperaturach: 150, 200 i 300°C. Dla porównania trzy próbki pozostały niepowlekanie. Strukturę i morfologię powłok ZnO zbadano za pomocą mikroskopów SEM i AFM. Analizę fazową przeprowadzono stosując dyfrakcję rentgenowską. W celu określenia odporności na korozję wżerową przeprowadzono testy potencjodynamiczne i spektroskopię impedancyjną w roztworze Ringera w temperaturze 37°C. Testy korozyjne wykazały, że temperatura ma wpływ na właściwości antykorozyjne próbek z warstwą ZnO. Powłoka próbek w 150°C miała lepszą odporność na korozję niż powłoki powlekanie w wyższych temperaturach. Przeprowadzone testy wykazały, że temperatura procesu ALD znacząco wpływa na jakość struktury i odporność na korozję powłoki ZnO.

Abstract: The aim of this work was to investigate structure and anti-corrosion properties of ZnO coatings deposited by ALD method on AISI 316L stainless steel for biomedical applications. Samples of 316L steel were mechanically polished and cleaned in ultrasonic cleaner. In order to obtain ZnO films, diethylzinc (DEZ) and water were used as ALD precursors. Zinc oxide layers were deposited using one type of ALD cycles i.e. 1500, but at the different temperatures: 150, 200 and 300°C. For the sake of comparison three samples remained uncoated. Structure and morphology of ZnO coatings were examined using SEM and AFM microscopes. A phase analysis was carried out using X-ray diffraction. In order to determine resistance to pitting corrosion potentiodynamic tests and impedance spectroscopy were conducted in Ringer solution at the temperature of 37°C. Corrosion tests indicated that the temperature has influence on the anti-corrosion properties of samples with the ZnO layer. Samples coat in 150°C had better corrosion resistance than those coated at higher temperatures. Performed tests showed that the ALD process temperature significantly affects the quality of structure and corrosion resistance on ZnO films.

Słowa kluczowe: ZnO, ALD, EIS, XRD

Wstęp

W ostatnich kilkunastu latach obserwowany jest rozwój technologii nakładania cienkich warstw na różnorodne podłoża. Doprowadziło to do szerokiego ich zastosowania, co może być tłumaczone ograniczeniami z wytwarzaniem nowych technologii oraz możliwością kontrolowanej zmiany własności warstwy wierzchniej podłoża. Olbrzymi postęp obserwuje się w obszarze biomateriałów, za sprawą nanotechnologii i wytwarzania coraz cieńszych warstw powierzchniowych z coraz lepszymi własnościami fizykochemicznymi, elektrochemicznymi, mechanicznymi i biologicznymi. Poprzez inżynierię powierzchni prowadzi się badania na poziomie molekularnym, co wspomaga wynajdowanie i zgłębianie nowych biomateriałów z własnościami niedostępnymi dla materiałów mających ten sam skład chemiczny co ich odpowiedniki wytwarzane metodami konwencjonalnymi [1, 4].

Ciekawą metodą wytwarzania cienkich warstw jest metoda ALD (z ang. Atomic Layer Deposition) czyli osadzanie warstw atomowych. Metoda ta posiada wiele zalet o głównymi są: samoograniczony mechanizm wzrostu oraz możliwość kontroli grubości osadzanej warstwy. Najważniejsze przy planowaniu procesu ALD jest właściwy dobór prekursorów i temperatury ich osadzania. Temperatura ma bezpośredni wpływ na szybkość wzrostu cienkiej warstwy. Jeśli wybrana temperatura mieści się w zakresie tzw. „okna wzrostu”, cienka folia będzie rosła w sposób samoograniczający się. „Okno wzrostu” to zakres temperatur odpowiednich dla prawidłowego wzrostu warstwy w czasie jednego cyklu. Zbyt niska temperatura może doprowadzić do spowolnienia wzrostu warstwy ze względu na niską reaktywność prekursorów lub przyspieszenie tempa wzrostu spowodowane nadmierną kondensacją prekursora na powierzchni podłoża. Zbyt wysokie ustawienie temperatury może prowadzić do rozkładu cienkich warstw spowodowanego pozostawieniem na powierzchni produktów reakcji ubocznych bądź cząstek prekursora. Może również wystąpić desorpcja warstwy powierzchniowej [2, 3].

Jednym z intensywnie badanych materiałów przeznaczonych na powłoki jest tlenek cynku, który ze względu na swoje własności półprzewodnikowe, optyczne i piezoelektryczne jest stosowany na urządzenia nano-elektryczne, nano-optyczne, nano-sensory czy w produktach kosmetycznych. Jest szerokopasmowym półprzewodnikiem grupy II-IV (3,37 eV) o wysokiej energii ekscytonów (60 meV), co umożliwia emisję bliską UV. Jest dzięki temu stosowany w filtrach przeciwsłonecznych- charakteryzuje się dużą stabilnością i wrodzoną zdolnością do absorbowania promieni UV. Jest też materiałem biodegradowalnym o niskiej toksyczności. Zn^{2+} znajduje się w śladowych ilościach w organizmie ludzkim i jest niezbędny w prawidłowym działaniu metabolizmu. ZnO może być materiałem stabilnym w środowisku kwaśnym- np. w komórkach nowotworowych jak i w środowisku silnie zasadowym. Dzięki tym własnościom materiał ten zyskał zainteresowanie w ostatnich latach w zastosowaniach biomedycznych. Od lat używa się go w obrazowaniu biomedycznym, dostarczaniu leków do organizmu czy jako biosensor [1-3, 5].

W pracy zbadano powłokę ZnO na podłożu ze stali AISI 316L do zastosowań biomedycznych. Sprawdzone wpływ temperatury nakładania metodą ALD na skład chemiczny oraz odporność korozyjną powierzchni.

Cel i zakres pracy

Celem pracy było zbadanie wpływu temperatury procesu ALD na skład i własności przeciwkorozyjne powłok ZnO na podłożu metalicznym (stal AISI 316L) o potencjale bioaktywnym. Cel został zrealizowany poprzez:

- nałożenie powłok w trzech różnych temperaturach (150°C, 200°C, 300°C) z zastosowaniem stałej wartości cykli (1500);
- wykonaniem badań elektrochemicznych (badanie potencjodynamiczne, EIS) w roztworze Ringera w 37°C;
- wykonanie jakościowej analizy fazowej za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej XRD.

Materiały i metody

Powłoki tlenku cynku zostały nałożone na stal AISI 316L z użyciem metody ALD. W tym celu wykorzystano związek dietylocynku (DEZ) jako prekursor i wodę jako reagent. Nośnikiem był gaz obojętny- azot, który posłużył również do przepłukiwania komory między pulsami. Parametry procesu zostały przedstawione w tabeli 1.

Tabela 1. Parametry nakładania powłok ZnO na stal AISI 316L metodą ALD
Table 1. Parameters of applying ZnO coatings to AISI 316L steel using the ALD method

Prekursor i reagent	DEZ	H ₂ O
Czas pulsu	0,1 s	0,1 s
Czas płukania	4 s	5 s
Przepływ gazu obojętnego	200 sccm	200 sccm
Zakres temperatur	150-300°C	
Liczba cykli	1500	

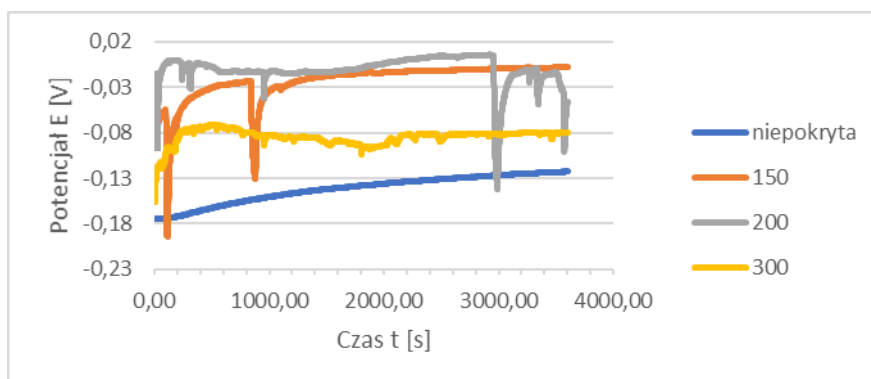
Badanie metodą potencjodynamiczną oraz metodą elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej zostało przeprowadzone w roztworze Ringera w temperaturze 37°C, co miało imitować płyn ustrojowy znajdujący się w organizmie człowieka. Przed przeprowadzeniem badania potencjodynamicznego zbadano potencjał obwodu otwartego w celu jego stabilizacji. Badanie rozpoczęto od potencjału -100 mV i zwiększano o 1 mV/s, aż do jego stabilizacji. Pomiary zrealizowano na 0,5cm² próbki. Naczynie pomiarowe zostało podłączone na czas badania do potencjostatu, który odnotowywał potrzebne parametry prądowo-napięciowe. Dane zostały zarejestrowane za pomocą komputera stacjonarnego. Zastosowany układ pomiarowy stanowiła elektroda badana (próbka), elektroda platynowa oraz elektroda robocza- Ag/AgCl.

Analiza jakościowa podłoża oraz powłok została wykonana za pomocą dyfrakcji rentgenowskiej XRD, gdzie na podstawie danych z dyfraktometru stworzone zostały dyfraktogramy rentgenowskie. Dane zostały zarejestrowane metodą kroków w zakresie kątowym 2 Θ od 10° do 120° dla powłok oraz od 20° do 120° dla podłoża.

Wyniki badań i omówienie

Próbki przed badaniem potencjodynamicznym zostały poddane badaniu potencjału obwodu otwartego w celu jego stabilizacji. W układzie otwartym, próbki poddane powlekanii, cechują się wyższymi wartościami potencjałów stacjonarnych, niż próbka niepowleczona (rys. 1).

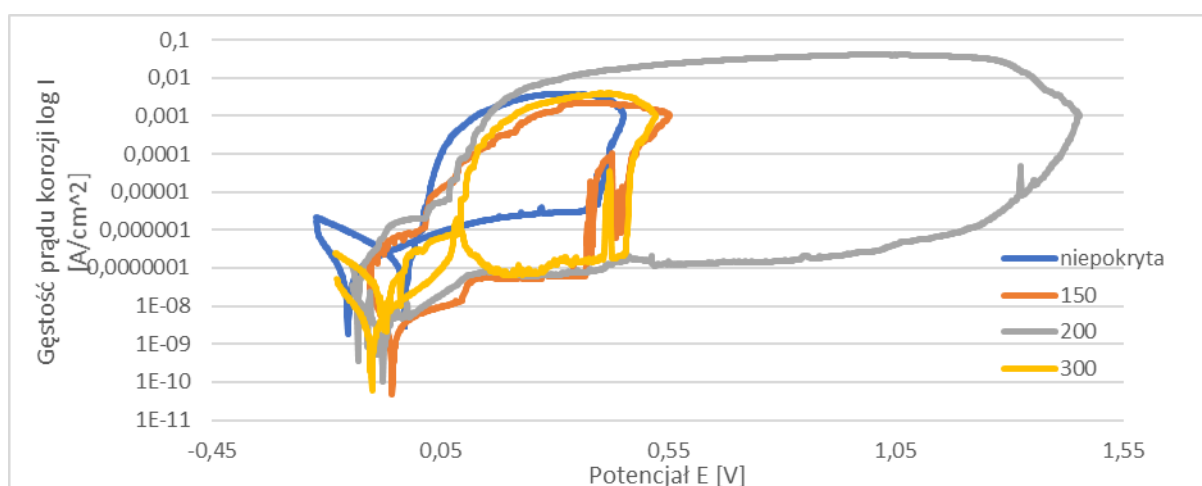
Oznacza to, iż w wyniku nałożenia powłoki poprawiła się odporność korozyjna w środowisku Ringera. Z próbek nieznacznie wyższymi wartościami potencjału odznaczają się próbki z powłokami wytwarzanymi w temperaturach 150°C oraz 200°C. Najgorszą natomiast, wykazuje ta w 300°C.



Rys. 1. Wykresy zależności potencjału [E] od czasu [t] w środowisku roztworu Ringera dla stali 316 L powleczonej powłoką ZnO w trzech różnych temperaturach: 150°C, 200°C oraz 300°C

Fig. 1. Graphs of the potential dependence [E] from time [t] in the environment of Ringer solution for 316 L steel coated with ZnO coat at three different temperatures: 150°C, 200°C and 300°C

Na rys. 2 przedstawiono krzywe potencjodynamiczne polaryzacji $i=f(E)$ badanej powłoki w różnych temperaturach wytwarzania. Z wykresów wynika, iż badane materiały cechują się podobnymi własnościami antykorozyjnymi w roztworze Ringera.



Rys. 2. Wykres zależności gęstości prądu korozyjnego [log I] od potencjału [E] w środowisku roztworu Ringera dla stali 316 L powleczonej powłoką ZnO w trzech różnych temperaturach: 150°C, 200°C oraz 300°C

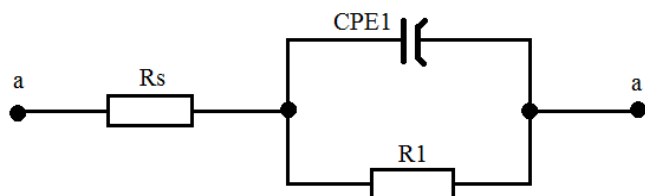
Fig. 2. Graph of dependence of the corrosion current density [log I] on the potential [E] in the environment of Ringer solution for 316 L steel coated with ZnO coating at three different temperatures: 150°C, 200°C and 300°C

W tabeli 2 przedstawione zostały parametry badania potencjodynamicznego. Próbki powlekanie mają nieznacznie wyższe wartości potencjału korozyjnego E_{kor} i rezystencji polaryzacyjnej R_{pol} z jednocześnie mniejszymi gęstościami prądu korozyjnego I_{kor} . Najwyższym potencjałem (-55,19 mV) i rezystywnością ($297,64 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) cechuje się próbka pokryta w 150°C z najmniejszym prądem korozyjnym ($58,87 \text{ mA/cm}^2$). Najniższy potencjał (-99,38 mV) i rezystywność ($6230 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) z największym prądem ($2,14 \text{ mA/cm}^2$) wykazuje powłoka wytworzona w 300°C . Różnice są małe, że można powiedzieć iż temperatura nakładania powłoki w zakresie 150°C - 300°C nie wpływa na własności antykorozyjne.

Tabela 2. Parametry elektrochemiczne z badania potencjodynamicznego stali 316L bez powłoki oraz z powłoką ZnO nałożoną metodą ALD w różnych temperaturach procesu
 Table 2. Electrochemical parameters from the potentiodynamic test of 316L steel without coating and with ZnO coating applied by ALD at different process temperatures

W celu dokładnego określenia procesów korozyjnych zachodzących na powierzchni badanego materiału przeprowadzono badania elektrochemicznej spektroskopii impedancyjnej EIS. Do opisu widm impedancyjnych posłużono się obwodem zastępczym $R_s(P_1, R_1)$ przedstawionym na rysunku 3.

próbka	Parametry elektrochemiczne		
	potencjał korozyjny E_{kor} , mV	gęstość prądu korozji I_{kor} , mA/cm ²	rezystencja polaryzacyjna R_{pol} , $\text{M}\Omega \cdot \text{cm}^2$
niepokryta	-153,75	58,87	297,64
pokryta w 150°C	-55,19	1,56	7,62
pokryta w 200°C	-73,92	1,61	5,61
pokryta w 300°C	-99,38	2,14	6,23



Rys. 3. Elektryczny obwód zastępczy badanego układu korozyjnego
 Fig. 3. Electrical replacement circuit for the tested corrosion system

Na układ przedstawiony na rysunku 3 składają się następujące elementy:

R_s - opór elektrolitu,

R_1 - opór reakcji przeniesienia ładunku,

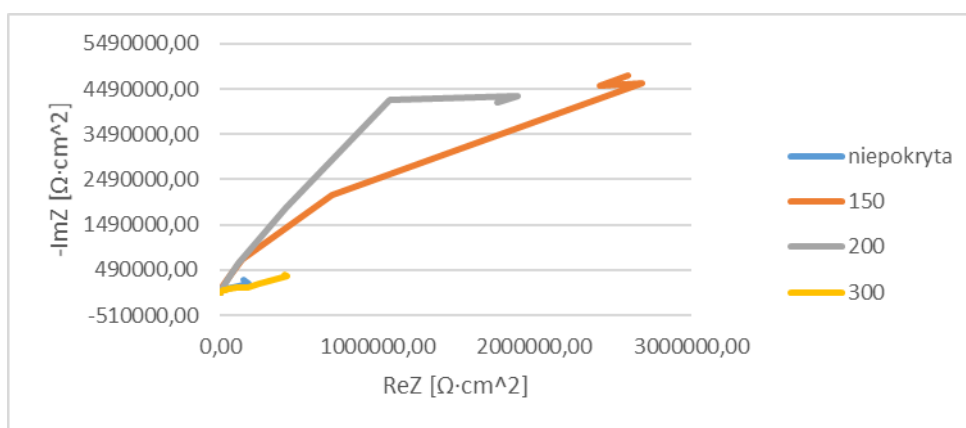
CPE_1 - element stałofazowy (stałokątowy).

Opór reakcji przeniesienia ładunku R_1 (tabela 3) próbki niepokrytej oraz tej pokrytej w 300°C jest porównywalny i wynosi $\sim 2500 \Omega \cdot \text{m}^2$. Dla próbki pokrytej w 150°C opór ten jest najwyższy i wynosi $50620 \Omega \cdot \text{m}^2$. Wzrost wartości oporu dla próbki z powłoką nałożoną w 150°C pozwala przypuszczać, że materiał ten cechuje się najwyższą odpornością korozyjną ze wszystkich badanych próbek.

Materiał	Parametry elektrochemiczne			
	$R_s, \Omega \cdot \text{cm}^2$	$Y_1, \mu\text{S}/\text{cm}^2$	n_1	$R_1, \text{M}\Omega \cdot \text{m}^2$
niepokryta	12,34	21,33	0,89	253
150	18,10	1,98	0,92	5
200	11,90	2,43	0,91	4
300	8,54	1,63	0,93	247

Tabela 3. Parametry elektrochemiczne z badania impedancji spektroskopowej stali 316L bez powłoki oraz z powłoką ZnO nałożoną metodą ALD w różnych temperaturach procesu
Table 3. Electrochemical parameters from spectroscopic impedance testing of 316L steel without coating and with ZnO coating applied by ALD method at different process temperatures

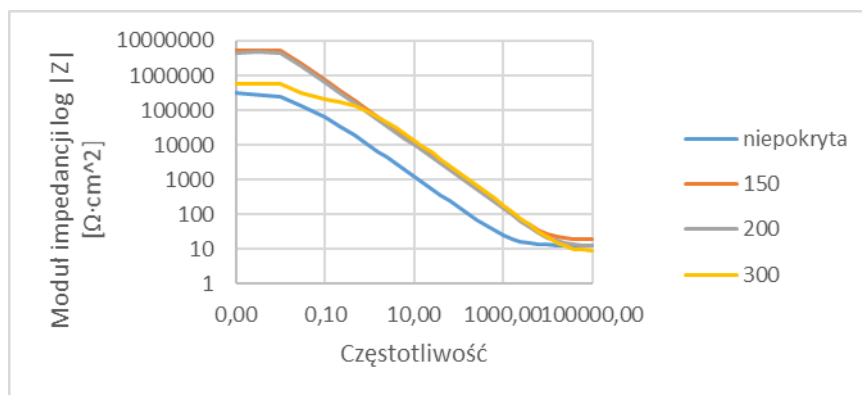
Na rysunku 4 przedstawione zostały krzywe Nyquista pokazujące część urojoną impedancji w funkcji części rzeczywistej $-\text{Im}Z = f(\text{Re}Z)$. Widoczne jest zwiększenie się oporu próbek pokrytych w porównaniu ze stałą, z tym że próbka pokrywana w 300°C wykazuje najmniejszy opór. Powłoki powstałe w 150°C i w 200°C wykazują się większą stabilnością powierzchni, co może świadczyć o ich lepszych własnościach antykorozyjnych. Największym kątem przesunięcia fazowego między napięciem a prądem cechuje się próbka pokryta w 200°C, natomiast najmniejszym- czyste podłoże. Im wyższy kąt tym lepsze własności antykorozyjne materiału.



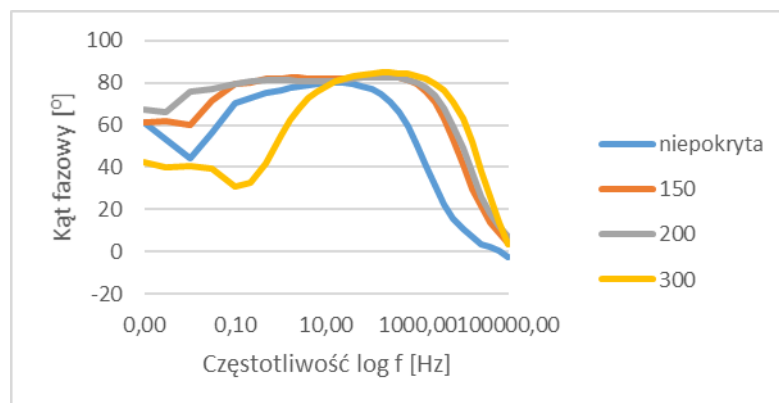
Rys. 4. Wykres Nyquista dla stali 316L niepowleczonej oraz z powłoką ZnO nałożoną w temperaturach: 150°C, 200°C, 300°C
Fig. 4. Nyquist graph for uncoated 316L steel and ZnO coating applied at temperatures of 150°C, 200°C, 300°C

Z zarejestrowanych wyników w trakcie badania korozyjnego techniką EIS można odczytać, iż moduł impedancji zmniejsza się wraz ze zwiększaniem częstotliwości (rys. 5). Krzywe będące wynikiem badania próbek powlekanych cechują się podobnym przebiegiem charakterystyk amplitudowych widm impedancyjnych. Najniższymi wartościami modułu cechuje się próbka bez powłoki. Dodatkowo próbki powlekane cechują się podobnymi wartościami kąta fazowego, wyższymi niż samo podłoże, w wysokich częstotliwościach (rys. 6). Potwierdza to wniosek, że powleczenie próbki poprawia jej odporność na korozję lecz

temperatura nakładania powłoki ZnO metodą ALD nie wpływa znacząco na własności antykorozyjne powłok.



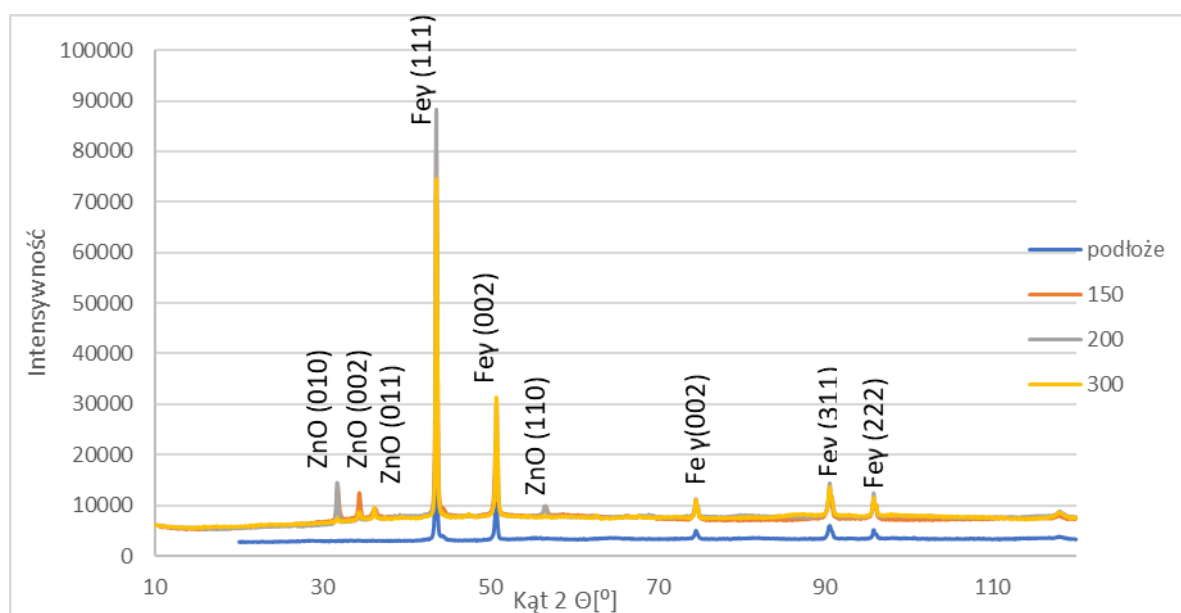
Rys. 5. Charakterystyki amplitudowe widm impedancyjnych badanych próbek ze stali 316L: niepowlekanej i powlekanych w różnych temperaturach
Fig. 5. Amplitude characteristics of impedance spectra of tested samples of 316L steel: uncoated and coated at different temperatures



Rys. 6. Wykres Bodego badanej stali niepowlekanej oraz powleczonej ZnO w różnych temperaturach

Fig. 6. Bode plot of tested uncoated steel and ZnO coated at various temperatures

Kolejnym przeprowadzonym badaniem była analiza rentgenowska z użyciem dyfraktometru rentgenowskiego XRD. Na podstawie wygenerowanych danych stworzono dyfraktogram i zidentyfikowano znaczenie poszczególnych pików (rys. 7). Zarówno na podłożu jak i na powłokach widoczny jest austenit w różnych płaszczyznach krystalograficznych. Na powłokach widoczne są fazy ZnO w różnych płaszczyznach. Wykresy poszczególnych powłok nie różnią się znacząco.



Rys. 7 Dyfraktogram dla podłoża i powłok nałożonych w różnych temperaturach z zaznaczonymi zidentyfikowanymi fazami

Fig. 7 A diffractogram for the substrate and coatings applied at different temperatures with the identified phases identified

Wnioski

- Kształt wykresów z metody potencjodynamicznej wskazuje na występowanie w materiale korozji wżerowej, jednocześnie wyniki wskazują iż nałożenie powłoki poprawia odporność na korozję stali AISI 316L. Po porównaniu ze sobą wyników badania powłok, widoczne jest że temperatura powlekania metodą ALD w zakresie 150°C-300°C nie wpływa znacząco na odporność korozyjną powłoki ZnO. Ze względów ekonomicznych sugeruje się powlekanie stali AISI 310L powłoką ZnO w temperaturze najniższej- tj. 150°C.
- Badania rentgenowskie potwierdziły obecność faz odpowiadających tlenkowi cynku pochodzącego z powłoki oraz żelaza γ - austenitu- pochodzącego z podłoża.

Literatura

- [1] Boryło P., Lukaszewicz K., Wpływ parametrów osadzania cienkich warstw ZnO metodą ALD, Innowacyjne badania dla nauki i przemysłu, Gliwice, 2017, str. 2-10;
- [2] Boryło P., Matus K. i inni, *The influence of atomic layer deposition process temperature on ZnO thin film structure*, Applied Surface Science, 474 (2019), str. 177-186;
- [3] Knez M., Pinna N., Atomic Layer Deposition of Nanostructured Materials, Weinheim Germany, 2012;
- [4] Listewnik P., Hirsch M. i inni, Preparation and Characterization of Microsphere ZnO ALD Coating Dedicated for the Fiber-Optic Refractive Index Sensor, Nanomaterials, 306/9 (2019), str 1-11;
- [5] Jiang J., Pi J., Cai J., The Advancing of Zinc Oxide Nanoparticles for Biomedical Applications, Bioinorganic Chemistry and Applications, vol. 2018, str. 1-18.