

Тема доклада:

**Исследование влияния параметров разряда с самонакаливаемым  
полым катодом и секционным анодом на степень активации  
компонентов парогазовой среды для получения SiAlCN и SiAlCO  
покрытий**

Докладчик: Брюханова Юлия Андреевна (аспирант 3 года обучения)

Руководитель: Меньшаков Андрей Игоревич (к.т.н., с.н.с. ЛПЧ)

## Покрyтия на основе Si-Al-C-N

### Основные свойства:

- аномальная стойкости к окислению в широком диапазоне температур вплоть до 1400 °С
- термостойкость
- высокая твёрдость
- износостойкость

### Области применения:

для защиты компонентов, подвергающихся износу в условиях повышенных температур и агрессивных средах:

- в авиакосмической технике
- в машиностроении

## Покрyтия на основе Si-Al-C-O

### Основные свойства:

- стойкость к окислению и эрозии
- термостойкость
- износостойкость
- пьезоэлектрические свойства

### Области применения:

для создания высокотемпературных датчиков:

- в газотурбинных двигателях
- в ядерных реакторах

## Основные методы получения Si-Al-C-N и Si-Al-C-O:

Термические методы разложения жидких прекурсоров

Недостатки:

- высокая стоимость
- использование вредных химических соединений
- требует высоких температур синтеза
- невозможность в реальном времени изменять условия синтеза для получения покрытий нужного состава
- не удовлетворяет требования по экологичности

## Альтернативный метод получения Si-Al-C-N и Si-Al-C-O

Плазмохимическое осаждение из газовой фазы PECVD (Plasma-enhanced chemical vapor deposition)

Достоинства:

- высокая производительность
- безопасность
- доступность материалов
- возможность изменения в широком диапазоне условий синтеза для создания покрытий с нужным составом

## Цель

Изучение влияния параметров газоразрядной системы на степень активации парогазовых компонентов дуговой плазмы для получения SiAlCN и SiAlCO покрытий, в том числе оценка степени разложения кремнийорганических прекурсоров и степени диссоциации реактивных газов  $N_2$  и  $O_2$

## Задачи

- исследование состава плазмы, содержащей пары металла и продукты разложения кремнийорганических прекурсоров в зависимости от тока основного разряда, тока тигля, потока реактивных газов и прекурсоров
- оценка интенсивности процесса разложения молекул кремнийорганических прекурсоров (гексаметилдисилазана (ГМДС) и тетраэтоксисилана (ТЭОС)) и степеней диссоциации реактивных газов  $N_2$  и  $O_2$  в зависимости от параметров генерации плазмы
- получение пробных SiAlCN и SiAlCO покрытий в плазме дугового разряда реактивным анодным испарением и разложением кремнийорганических прекурсоров

# Методика эксперимента

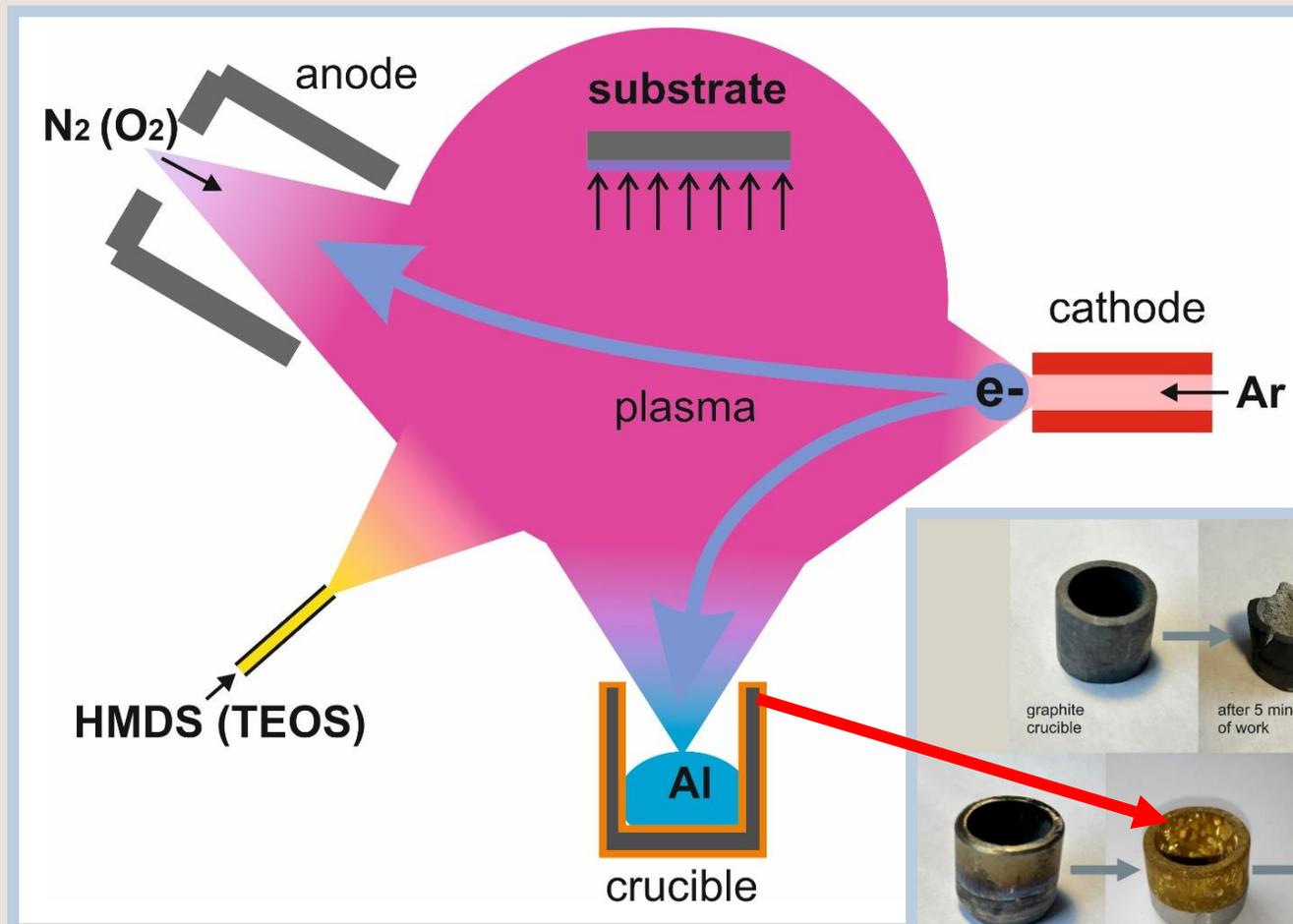


Рисунок 1. Электродная схема экспериментальной установки

## Рабочие параметры

### Используемые газы:

Ar (30 – 80 sccm),  
N<sub>2</sub> (5 – 40 sccm),  
O<sub>2</sub> (5 – 40 sccm)

### Используемые прекурсоры:

гексаметилдисилазан (ГМДС) [(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>Si]<sub>2</sub>NH (0 – 2 г/ч),  
тетраэтоксисилан (ТЭОС) (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>O)<sub>4</sub>Si (0 – 2 г/ч)

Рабочий диапазон давлений: 0,5 – 1 мТорр

Ток основного разряда: 5 – 30 А

Тока тигля: 1 – 10 А

### Самонакаливаемый полый катод (СНПК):

прессованный порошок TiN, внутренний диаметр 6 мм, внешний 10,5 мм, длина 70 мм

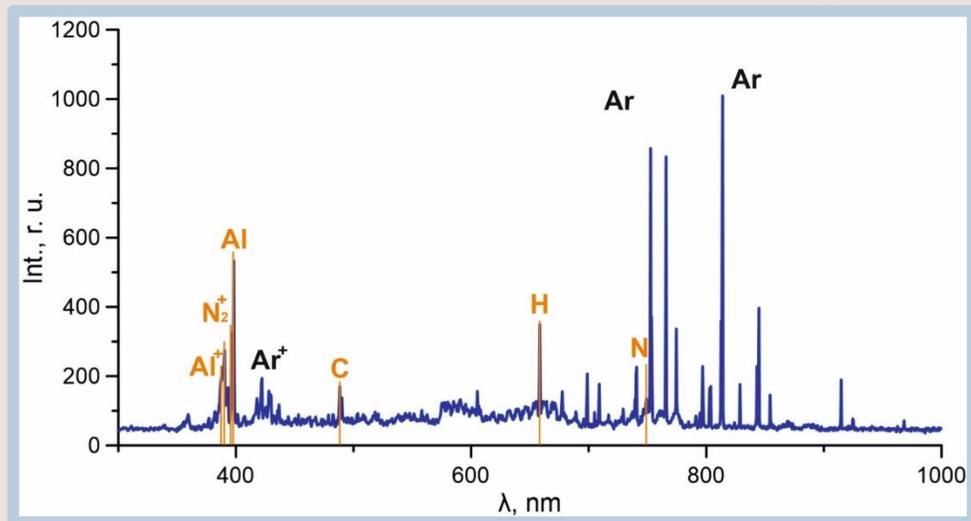
Охлаждаемый полый анод: сталь 12X18H10T

Неохлаждаемый анод – тигель: графит (МПГ-7), диаметр выходной апертуры 7 мм; титан (ВТ1-0), диаметр выходной апертуры 9 мм

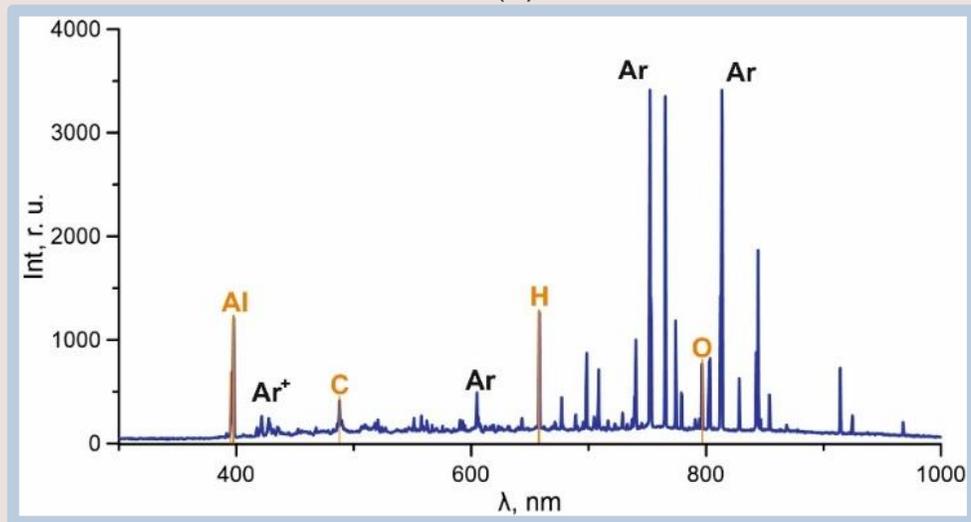


Рисунок 2. Фото графитового и титанового тиглей

# Спектральный анализ плазмы



(a)



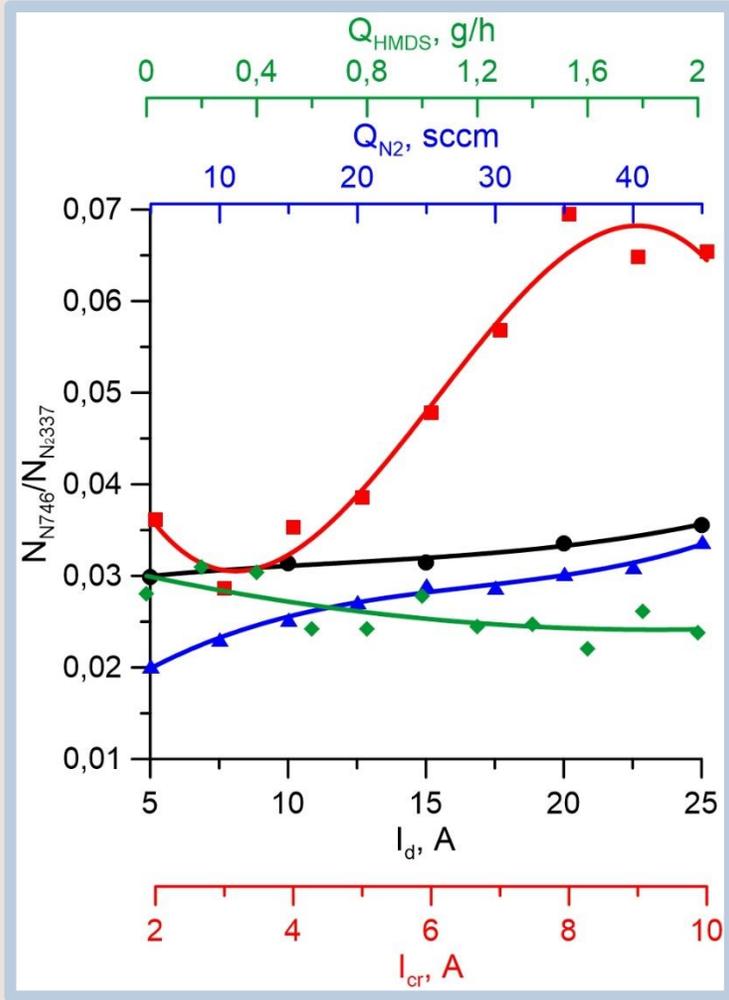
(b)

**Рисунок 3.** Спектры оптического излучения дуговой плазмы Ar+N<sub>2</sub>+Al+ГМДС (a) и Ar+N<sub>2</sub>+Al+ТЭОС (b)

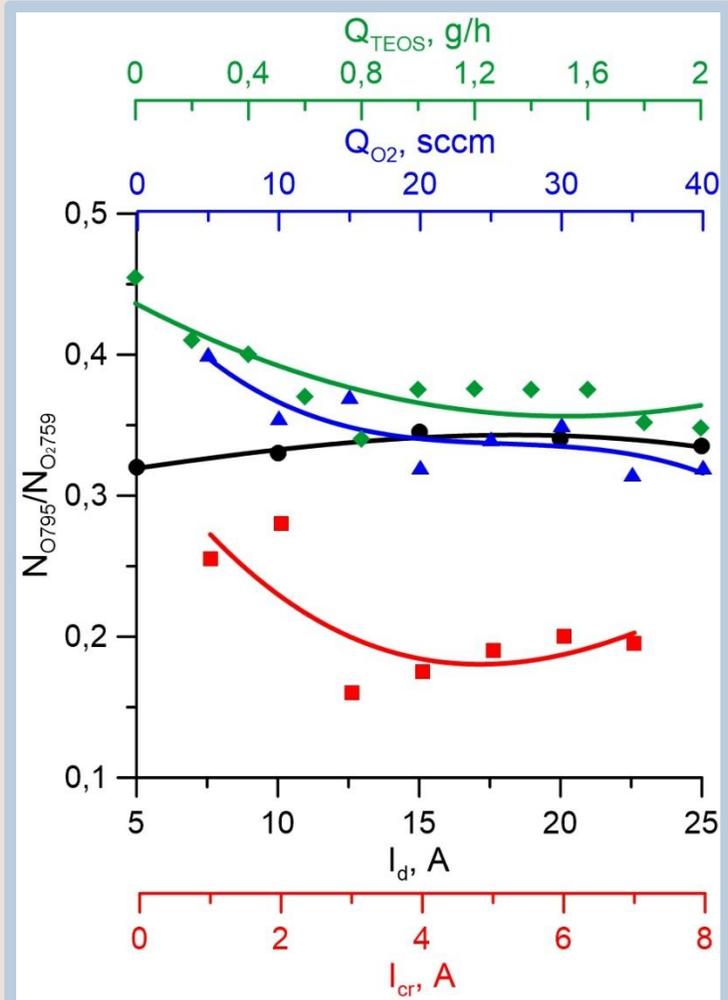
**Таблица 1.** Спектральные линии элементов для парогазовых смесей Ar+N<sub>2</sub>+Al+ГМДС и Ar+O<sub>2</sub>+Al+ТЭОС

Элемент	λ, nm	Нижний уровень	Верхний уровень
<b>H</b>	656,3	2s	3p
<b>C</b>	384,2	2s <sup>2</sup> 2p3p	2s <sup>2</sup> 2p( <sup>2</sup> P <sup>o</sup> <sub>1/2</sub> )16d
<b>Al</b>	396,2	3s <sup>2</sup> 3p	3s <sup>2</sup> 4s
<b>Al<sup>+</sup></b>	390,1	3s <sup>2</sup> 3p	3p <sup>2</sup>
<b>N</b>	794,8	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D <sup>o</sup> )3s	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D <sup>o</sup> )3p
<b>N<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	391,9	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D <sup>o</sup> )3s	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>4</sup> S <sup>o</sup> )3p
<b>N<sub>2</sub></b>	337,1	C <sup>3</sup> Π <sub>u</sub>	B <sup>3</sup> Π <sub>g</sub>
<b>O</b>	794,8	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D <sup>o</sup> )3s	2s <sup>2</sup> 2p <sup>3</sup> ( <sup>2</sup> D <sup>o</sup> )3p
<b>O<sub>2</sub></b>	749,4	b <sup>1</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>+</sup>	X <sup>3</sup> Σ <sub>g</sub> <sup>-</sup>

# Диссоциация реактивных газов



(a)



(b)

**Рисунок 4.** Зависимость степеней диссоциации реактивных газов ( $N_2$  и  $O_2$ ) от тока разряда ( $I_d$ ), тока тигля ( $I_{cr}$ ), потока реактивных газов ( $Q_{N_2}/Q_{O_2}$ ) и потока прекурсоров ( $Q_{HMDS}/Q_{TEOS}$ ) в среде  $Ar+N_2+Al+ГМДС$  (a) и  $Ar+O_2+Al+ТЭОС$  (b).

## Степеней диссоциации $N_2$ :

$$\frac{N(N)}{N(N_2)} = \frac{I(N)}{I(N_2)} \cdot \frac{(h\nu)(N_2) \cdot \sigma(N_2) \cdot \tau(N_2) \cdot A(N_2)}{(h\nu)(N) \cdot \sigma(N) \cdot \tau(N) \cdot A(N)}$$

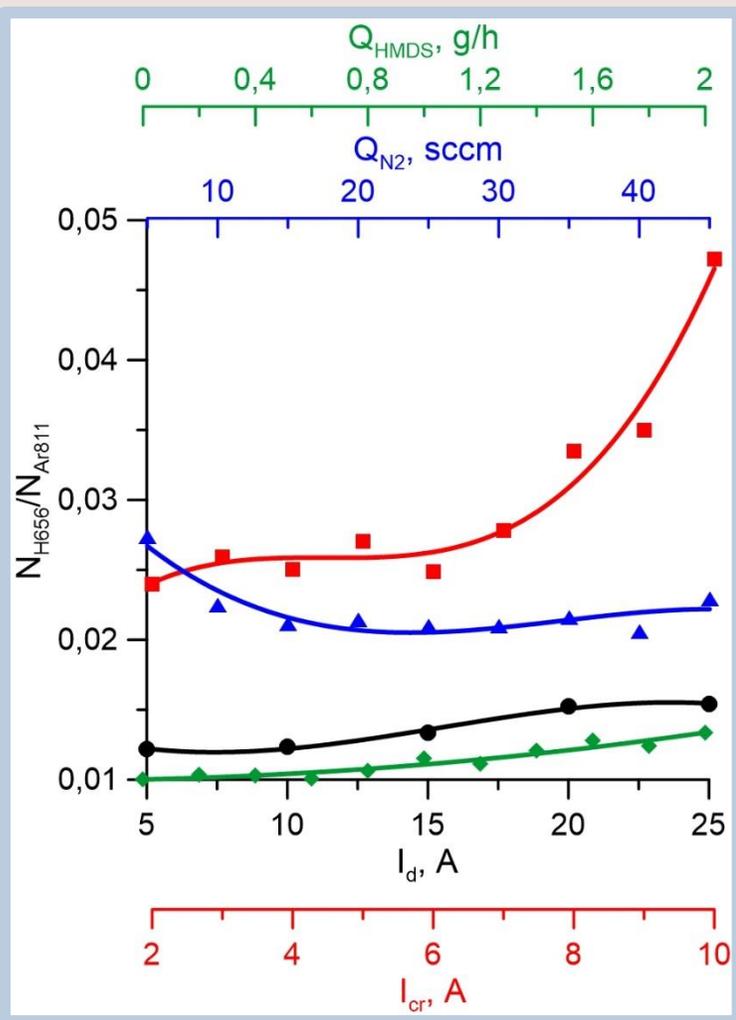
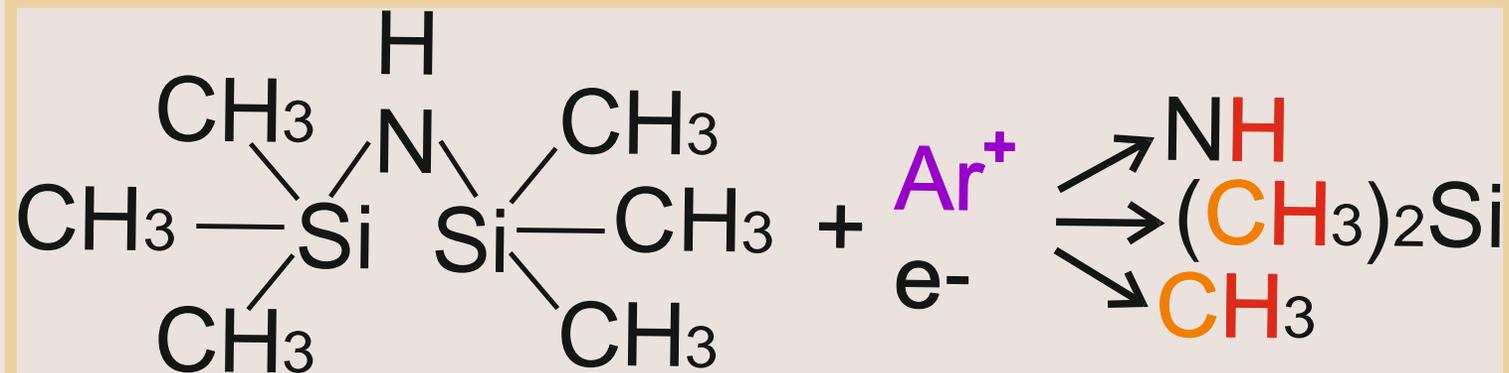
## Степеней диссоциации $O_2$ :

$$\frac{N(O)}{N(O_2)} = \frac{I(O)}{I(O_2)} \cdot \frac{(h\nu)(O_2) \cdot \sigma(O_2) \cdot \tau(O_2) \cdot A(O_2)}{(h\nu)(O) \cdot \sigma(O) \cdot \tau(O) \cdot A(O)}$$

**Таблица 2.** Основные данные, относящиеся к переходам атомов  $N$  и  $O$  и молекул  $N_2$  и  $O_2$ , использованные в расчёте

Сорт частицы	$\lambda$ , нм	$A$ , $c^{-1}$	$h\nu$ , эВ	$\tau \cdot 10^{-9}$ , с	$\sigma$ , $cm^2$	$A \cdot \tau$
$N$	746,8	$1,96 \cdot 10^7$	11,99	26,3	$6,2 \cdot 10^{-16}$	
$N_2$	337,1		11,1		$5,5 \cdot 10^{-18}$	0,52
$O$	794,8	$0,58 \cdot 10^7$	12,5	4		
$O_2$	749,4		1,63		$4,6 \cdot 10^{-18}$	0,33

# Разложение ГМДС



**Рисунок 5.** Зависимость отношения концентраций атомов H и Ar ( $N_{\text{H656}}/N_{\text{Ar811}}$ ) от тока разряда ( $I_d$ ), тока тигля ( $I_{cr}$ ), потока реактивных газов ( $Q_{\text{N}_2}/Q_{\text{O}_2}$ ) и потока прекурсоров ( $Q_{\text{HMDS}}/Q_{\text{TEOS}}$ ) в среде Ar+N<sub>2</sub>+Al+ГМДС

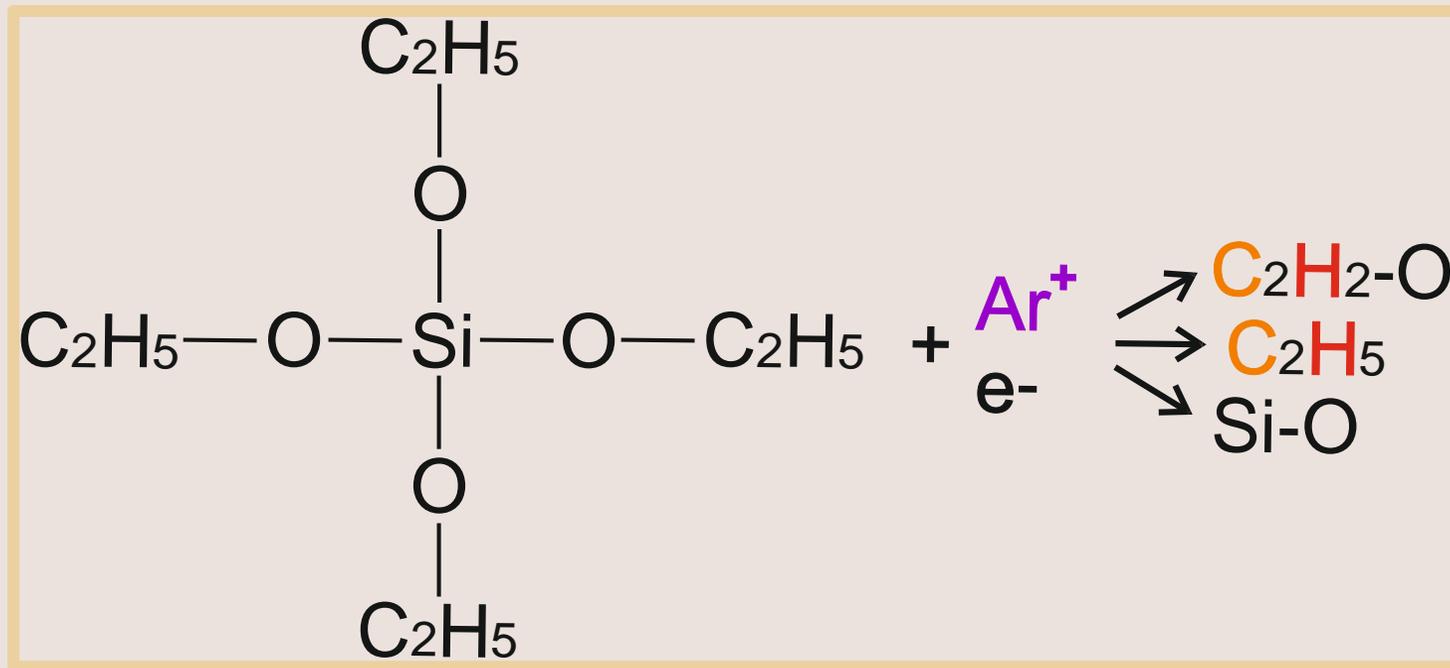
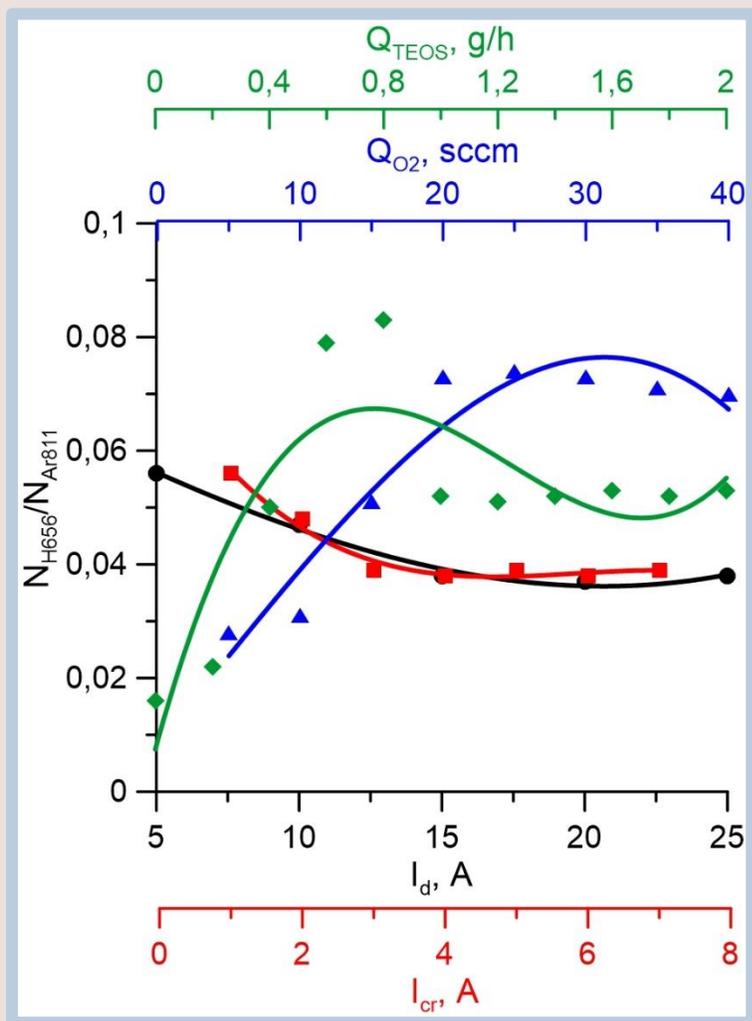
$$\frac{N(\text{H})}{N(\text{Ar})} = \frac{I(\text{H})}{I(\text{Ar})} \cdot \frac{(\text{h}\nu)(\text{Ar}) \cdot \sigma(\text{Ar}) \cdot \tau(\text{Ar}) \cdot A(\text{Ar})}{(\text{h}\nu)(\text{H}) \cdot \sigma(\text{H}) \cdot \tau(\text{H}) \cdot A(\text{H})}$$

$\sigma$  – сечений возбуждения энергетического состояния  
 $A$  – коэффициент Эйнштейна  
 $\tau$  – время жизни состояния  
 $\text{h}\nu$  – энергия перехода

**Таблица 3.** Основные данные, относящиеся к переходам атомов H и Ar, использованные в расчёте

Сорт частицы	$\lambda$ , нм	$A$ , с <sup>-1</sup>	$\text{h}\nu$ , эВ	$\tau \cdot 10^{-9}$ , с	$\sigma$ , см <sup>2</sup>
H	656,3	$4,41 \cdot 10^7$	12,09	1,6	$9,3 \cdot 10^{-17}$
Ar	811,5	$3,3 \cdot 10^7$	13,07	3,1	$5 \cdot 10^{-18}$

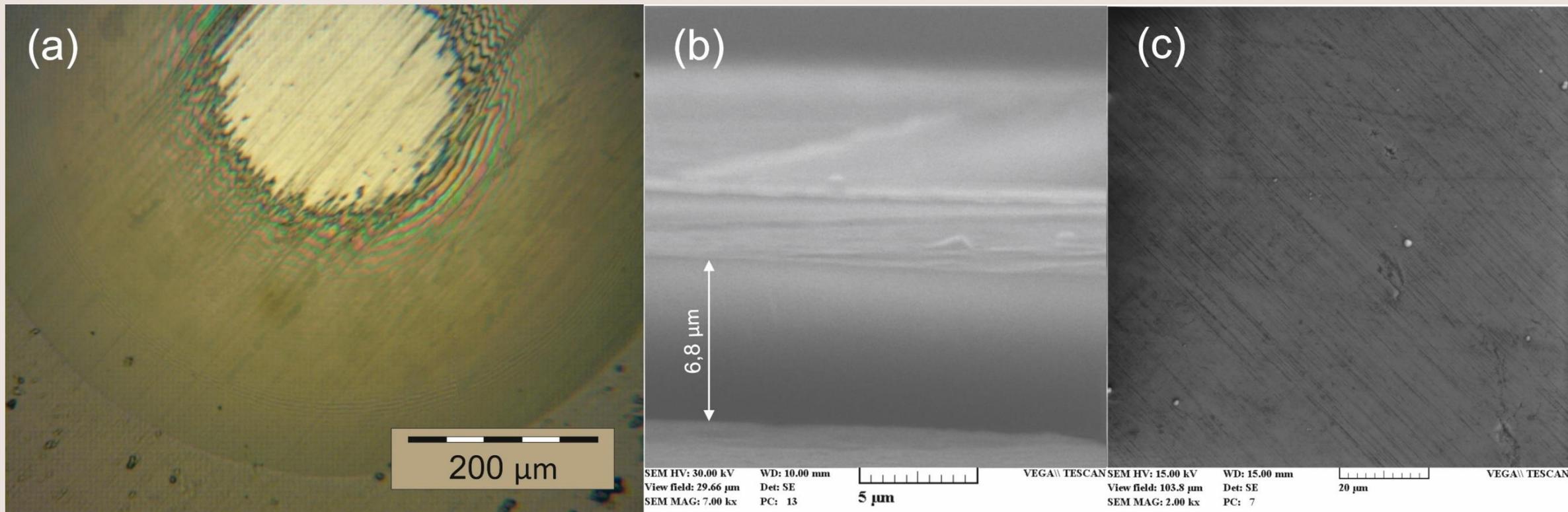
# Разложение ТЭОС



$$\frac{N(\text{H})}{N(\text{Ar})} = \frac{I(\text{H})}{I(\text{Ar})} \cdot \frac{(h\nu)(\text{Ar}) \cdot \sigma(\text{Ar}) \cdot \tau(\text{Ar}) \cdot A(\text{Ar})}{(h\nu)(\text{H}) \cdot \sigma(\text{H}) \cdot \tau(\text{H}) \cdot A(\text{H})}$$

**Рисунок 6.** Зависимость отношения концентраций атомов H и Ar ( $N_{H656}/N_{Ar811}$ ) от тока разряда ( $I_d$ ), тока тигля ( $I_{cr}$ ), потока реактивных газов ( $Q_{N_2}/Q_{O_2}$ ) и потока прекурсоров ( $Q_{HMDS}/Q_{TEOS}$ ) в среде Ar+O<sub>2</sub>+Al+ТЭОС

# Получение пробных покрытий на основе Si-Al-C-N



**Рисунок 7.** Характерные изображения кратера при истирании стальным шариком (a), поперечного скола (b) и поверхности (c) SiAlCN покрытия

# Структура и состав покрытий на основе Si-Al-C-N

Таблица 4. Элементный состав покрытий SiCN и SiAlCN

Образец	Si, ат. %	Al, ат. %	C, ат. %	N, ат. %	HV, ГПа	V, мкм/ч
SiCN	35,2	-	26,2	11,7	15	2,2
SiAlCN	28,4	29,9	27,2	9,4	31	3,4

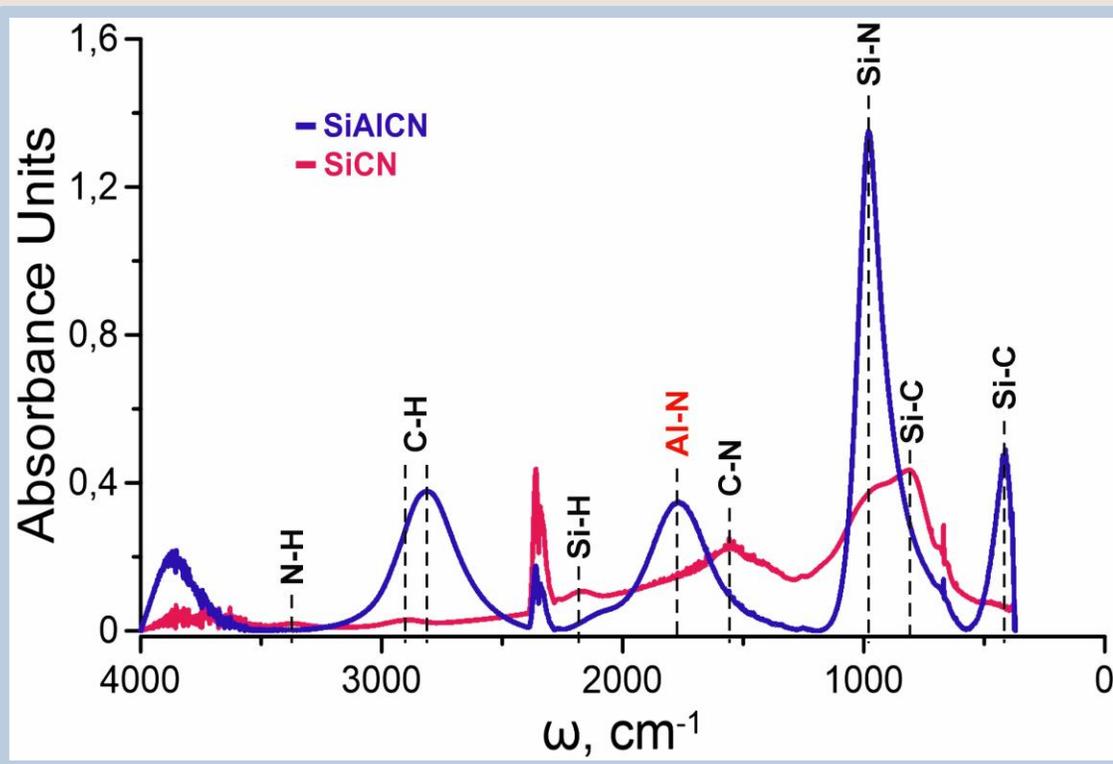


Рисунок 8. ИК-спектры SiAlCN покрытий

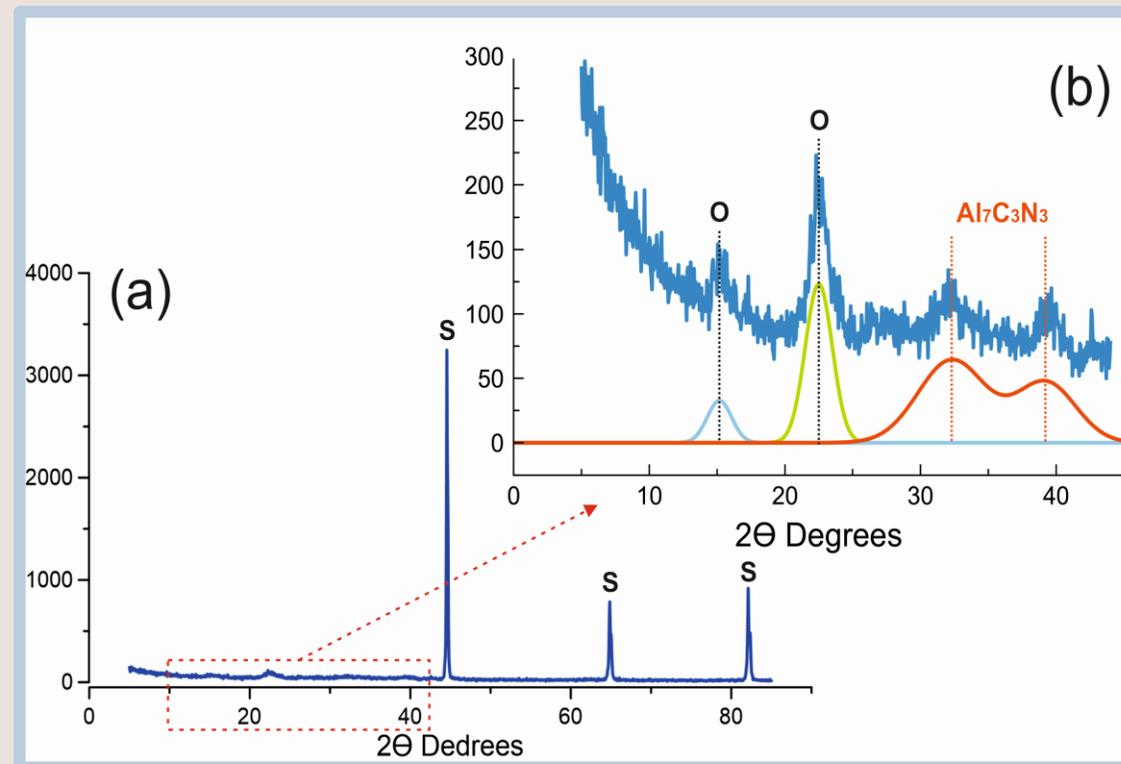
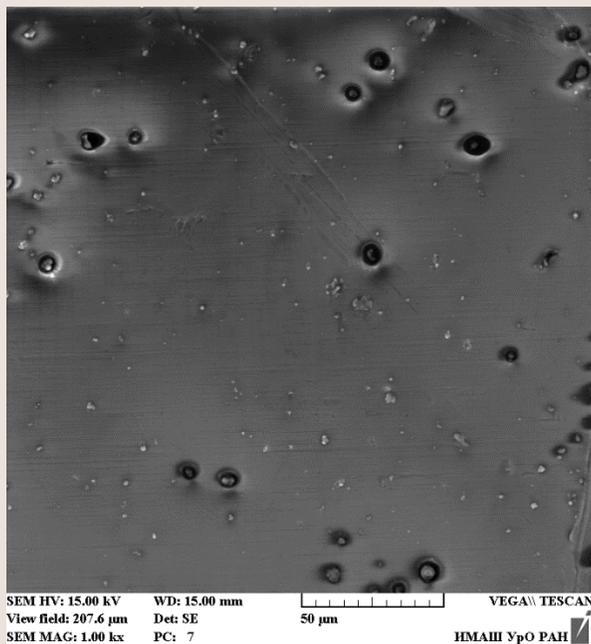


Рисунок 9. Рентгенофазовый анализ SiAlCN покрытия

# Получение пробных покрытий на основе Si-Al-C-O

Таблица 5. Элементный состав SiAlCO покрытий в зависимости от условий синтеза

№ образца	$Q_{O_2}$ , см <sup>3</sup> /мин	$I_{cr}$ , А	$Q_{TEOS}$ , г/ч	$U_s$ , В	Si, ат. %	Al, ат. %	C, ат. %	O, ат. %	N, ат. %
1	5	5	1	-100	14,3	22,6	11,5	51,1	-
2	0	7	1	0	8,5	39,6	12,2	19,8	19,6
3	10	4	0,5	-100	18,8	22,7	2	54,2	-
4	10	6	0,5	-100	8,6	30,6	5,5	54	-



$I_d = 10 \text{ A}$

$I_{cr} = 6 \text{ A}$

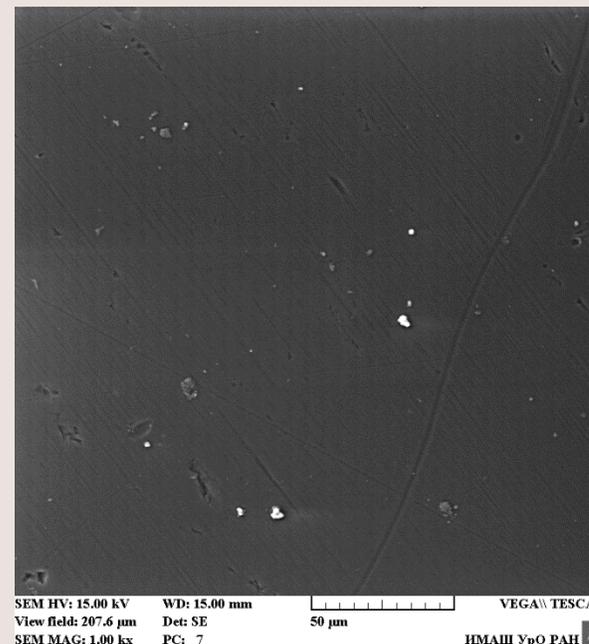
$Q_{O_2} = 10 \text{ см}^3/\text{мин}$

$Q_{TEOS} = 0,5 \text{ г/ч}$

$U_s = -100 \text{ В}$

SEM HV: 15.00 kV WD: 15.00 mm VEGA\TESCAN  
View field: 207.6 μm Det: SE  
SEM MAG: 1.00 kx PC: 7  
ИМАШ УрО РАН

(a)



$I_d = 10 \text{ A}$

$I_{cr} = 4 \text{ A}$

$Q_{O_2} = 10 \text{ см}^3/\text{мин}$

$Q_{TEOS} = 0,5 \text{ г/ч}$

$U_s = -100 \text{ В}$

SEM HV: 15.00 kV WD: 15.00 mm VEGA\TESCAN  
View field: 207.6 μm Det: SE  
SEM MAG: 1.00 kx PC: 7  
ИМАШ УрО РАН

(b)

Рисунок 10. СЭМ – изображения SiAlCO покрытий

## Основные результаты

- ✓ Исследован состава плазмы с самонакаливаемым полым катодом и секционным анодом в парогазовой среде, содержащей пары гексаметилдисилазана (ГМДС) и тетраэтоксисилана (ТЭОС) в условиях испарения Al в присутствии реактивных газов  $N_2$  и  $O_2$ ; показано, что данная газоразрядная система стабильно функционирует в широком диапазоне изменения токов разряда и парциальных давлений реактивных компонентов.
- ✓ Исследовано влияние токов разряда, а также состава парогазовой среды на степень разложения ГМДС и ТЭОС, а также степень диссоциации  $N_2$  и  $O_2$ : показано, что в дуговом разряде достигается как высокие степени диссоциации как  $N_2$  до 6 %, так и  $O_2$  до 45 %, так и высокая степень активации ГМДС, так и ТЭОС; обеспечение высокой эффективности активации реактивных компонентов в широких диапазонах условий синтеза позволит получать покрытий с нужными химическим составом и набором свойств
- ✓ Получены пробные SiAlCN и SiAlCO покрытия в плазме дугового разряда реактивным анодным испарением и разложением кремнийорганических прекурсоров с однородной структурой с хорошей адгезией на металлической подложке; показано влияние параметров осаждения на химический состав получаемых покрытий.

**Спасибо за внимание!**