

**INVESTIGATION OF THE CONDITIONS FOR OBTAINING
SiAlCN COATINGS BY ANODIC EVAPORATION OF AL AND DECOMPOSITION
OF AN ORGANOSILICON PRECURSOR IN A DISCHARGE
WITH A SELF-HEATING HOLLOW CATHODE**

*Yuliya Andreevna Bruhanova^{1, 2a}, Andrey Igorevich Menshakov^{1, 2},
Polina Andreevna Skorynina³*

¹ Institute of Electrophysics of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Amundsen str. 106, 620016, Yekaterinburg, Russia

² Ural Federal University, Mira str. 19, 620002, Yekaterinburg, Russia

³ Institute of Engineering Science of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences, Komsomolskaya str. 34, 620049, Yekaterinburg, Russia

^a yuliya.bryuhanova.96@mail.ru

ABSTRACT

The paper investigates a method for obtaining ceramic PDC coatings by reactive evaporation of aluminum in vapors of an organosilicon precursor in a low-pressure discharge with a self-heating hollow cathode (SHHC). Optical emission spectroscopy was used to study the spectrum of discharge plasma with SHHC under the conditions of Al evaporation in the medium Ar+N₂+hexamethyldisilazane (HMDS). SiAlCN coatings with deposition rates up to 11.3 microns/h were obtained. The resulting films had a dense and homogeneous structure and had a hardness of up to 25 GPa and good adhesion on stainless steel samples. The results of SEM and XRD showed that all the necessary elements are present in the composition, and the coatings are X-ray amorphous.

KEYWORDS

Anodic evaporation; self-heating hollow cathode (SHHC) organosilicon precursor; SiAlCN; PDC coatings.

**ИССЛЕДОВАНИЕ УСЛОВИЙ ПОЛУЧЕНИЯ SiAlCN ПОКРЫТИЙ
МЕТОДОМ АНОДНОГО ИСПАРЕНИЯ AL И РАЗЛОЖЕНИЯ
КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКОГО ПРЕКУРСОРА В РАЗРЯДЕ
С САМОНАКАЛИВАЕМЫМ ПОЛЫМ КАТОДОМ**

*Юлия Андреевна Брюханова^{1, 2a}, Андрей Игоревич Меньшаков^{1, 2},
Полина Андреевна Скорынина³*

¹ Институт электрофизики УрО РАН, Россия, 620016, Екатеринбург, ул. Амундсена, 106

² Уральский федеральный университет, Россия, 620002, Екатеринбург, ул. Мира, 19

³ Институт машиноведения УрО РАН, Россия, 620049, Екатеринбург, ул. Комсомольская, 34

^a yuliya.bryuhanova.96@mail.ru

АННОТАЦИЯ

В работе исследован метод получения керамических PDC покрытий реактивным испарением алюминия в парах кремнийорганического прекурсора в разряде низкого давления с самонакаливаемым полым катодом (СНПК). Методом оптической эмиссионной спектроскопии исследован спектр плазмы разряда с СНПК в условиях испарения Al в среде Ar+N₂+гексаметилдисилазан (ГМДС). Получены SiAlCN покрытия со скоростью осаждения до 11,3 мкм/ч. Полученные пленки имели плотную и однородную структуру и обладали твердостью до 25 ГПа и хорошей адгезией на образцах из нержавеющей стали. Результаты СЭМ и РФА показали, что в составе присутствуют все необходимые элементы, а покрытия являются рентгеноаморфными.

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА

Анодное испарение; самонакаливаемый полый катод (СНПК) кремнийорганический прекурсор; SiAlCN; PDC покрытия.

Введение

За последние десятилетия керамика на основе полимеров (Polymer derived ceramics, PDC) стала особо популярна среди разработчиков высокотемпературных датчиков. Такая керамика обладает превосходными термомеханическими свойствами, позволяющими таким материалам сохранять свою химическую и термическую стабильность в атмосфере при высоких температурах. В настоящее время разработаны различные виды функциональных покрытий на основе PDC. Одними из перспективных покрытий такого типа являются износостойкие SiAlCN покрытия, которые в зависимости от содержания того или иного компонента могут иметь различные структурные модификации и, соответственно, свойства. Ключевыми свойствами данной нанокompозитной структуры является аномальная стойкость к окислению в рабочем диапазоне температур вплоть до 1400 °C [1], а также термостойкость [2], высокая твердость и износостойкость [3]. Как сообщают источники, добавка алюминия делает покрытия более устойчивыми к окислению при высоких температурах [4], а добавка углерода приводит к снижению коэффициента трения [5]. Благодаря сочетанию перечисленных свойств такие покрытия идеально подходят для защиты компонентов, подвергающихся окислению при высоких темпе-

ратурах, от износа, в отличие от их предшественников – нитридных и карбонитридных покрытий [6]. Поэтому на сегодняшний день встала задача получения таких покрытий для защиты компонент газотурбинных двигателей и использование такого материала для высокотемпературных датчиков.

Одним из наиболее распространенных способов получения такой керамики является термическое разложение жидкофазного полисилазана, как, например, в работах [7, 8]. Однако данный способ не удовлетворяет современным требованиям по безопасности и экологичности, так как требует высоких температур, а также при получении керамики выделяются токсичные химические соединения. Наиболее полно среди применяемых способов получения SiAlCN покрытий современным требованиям соответствуют методы плазмохимического осаждения из газовой фазы (PECVD) с применением многокомпонентных газовых смесей, в том числе малотоксичных кремнийорганических летучих соединений (КОС) [9, 10]. В данной работе для получения SiAlCN покрытий впервые было предложено использовать метод анодного испарения металла и плазмохимического разложения паров КОС, который был успешно опробован при получении нанокompозитных TiSiCN покрытий [11]. Целью данной работы является исследова-

дование условий формирования и получение керамических SiAlCN покрытий методом анодного испарения Al и разложения паров кремнийорганического прекурсора в плазме дугового разряда низкого давления с испаряемым анодом-тиглем.

1. Методика исследования

Для активации парогазовой среды, нагрева тигля и испарения металла, как это было осуществлено в работе [11], используется дуговой разряд низкого давления. Электронная схема электропитания представлена на рис. 1.

Экспериментальная установка включает в себя вакуумную камеру объемом 0,05 м³, разрядную систему на основе разряда с самонакаливаемым полым TiN-катодом (длиной 70 мм и внутренним диаметром 6 мм) и сегментным анодом, состоящим из водоохлаждаемой секции из нержавеющей стали марки 12X18H10T и неохлаждаемого анода-тигля из титана марки BT1-0, азотированного при температуре, близкой к температуре плавления титана в течении 5 часов. Для лучшей теплоизоляции тигель был помещен в экран из молибдена и в керамическую трубку, таким образом ток подавался только на торцевую поверхность тигля, благодаря чему достигался быстрый нагрев и эффективное испарение Al с поверхности расплава. В тигель загружали гранулированный алюминий массой 0,4–0,6 г. В качестве кремнийорганического прекурсора был выбран гексаметилдисилазан (ГМДС), в составе которого есть все необходимые элементы для формирования SiCN-матрицы. В качестве подложки использовались образцы из нержавеющей стали марки AISI304, которые перед началом эксперимента очищались в ацетоне в ультразвуковой ванне в течении 5 минут при температуре 50 °С, затем высушивались и размещались на держателе в вакуумной камере, которая в последующем откачивалась до давления $7 \cdot 10^{-5}$ Торр. Плазмообразующим газом был Ar, подаваемый в катодную по-

лость, а для контроля химического состава в покрытии в состав парогазовой смеси также входил N₂, напускаемый непосредственно в камеру, и ГМДС, подаваемый через испаритель на расстоянии 8 см от образцов, поток прекурсора регулировался натекателем Mini Cori-Flow (Bronkhorst). Перед циклом осаждения образцы подвергались ионной очистке в течении 10 минут в Ar при напряжении смещения –500 В. После очистки напряжение смещения уменьшали до –300–0 В. Ток в цепи тигля регулировался в диапазоне 5–10 А, ток основного разрядного промежутка составил 12 А, температура тигля при этом составляла 1200–1400 °С, а температура образцов 300–400 °С. Суммарное давление газовой смеси в процессе осаждения составляло $2,5 \cdot 10^{-3}$ Торр. Состав плазмы анализировали с использованием оптического спектрометра OceanOptics HR2000. Толщину покрытия измеряли путем истирания поверхности образца стальным шариком на приборе Calotest (CSM Instruments). Твердость полученных пленок измеряли микроиндентированием на приборе SHIMADZU DUN-211S. Топологию неровностей покрытия и элементный состав изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа Tescan VEGA II XMU.

2. Результаты и их обсуждение

На начальной стадии проведения экспериментов для испарения Al использовался, как и в [11], графитовый тигель. Однако при работе в среде Ar из-за высокой текучести Al происходило вытекание расплава из тигля, а также проникновение расплава в микропоры в тигле и взаимодействие Al с графитом, что приводило к быстрому разрушению тигля. Поэтому в качестве альтернативы графиту был опробован тигель с внутренней поверхностью из нитрида титана, полученной путем азотирования титанового тигля при температуре 1500–1600 °С в течении 5 часов в аргон-азотной газовой смеси (PAr:PN₂ = 30:40, P = 1,5 мТорр). Экспери-

менты показали, что такой тигель стабильно функционирует в течение всего цикла осаждения и не разрушается при работе как в инертной, так и в химически активной среде при температурах до 1400 °С, что позволяло получать высокие скорости испарения алюминия до 0,25 г/ч.

На рис. 2 показан характерный спектр излучения плазмы дугового разряда низкого давления в парогазовой среде ($\text{Ar}+\text{N}_2+\text{Al}+\text{ГМДС}$). Во всех режимах горения

разряда в спектрах наблюдаются линии возбужденного аргона в диапазоне длин волн 700–900 нм и его ионов ($410\text{--}450\text{ нм}$), молекулярного азота ($490\text{--}610\text{ нм}$), а также характерные линии алюминия Al^* ($394,4$ и $396,2\text{ нм}$). Кроме того, в спектре плазмы присутствовала линия атомарного водорода H^* ($656,3\text{ нм}$), относящаяся к серии Balmer, что свидетельствует об интенсивном разложении молекулы ГМДС.

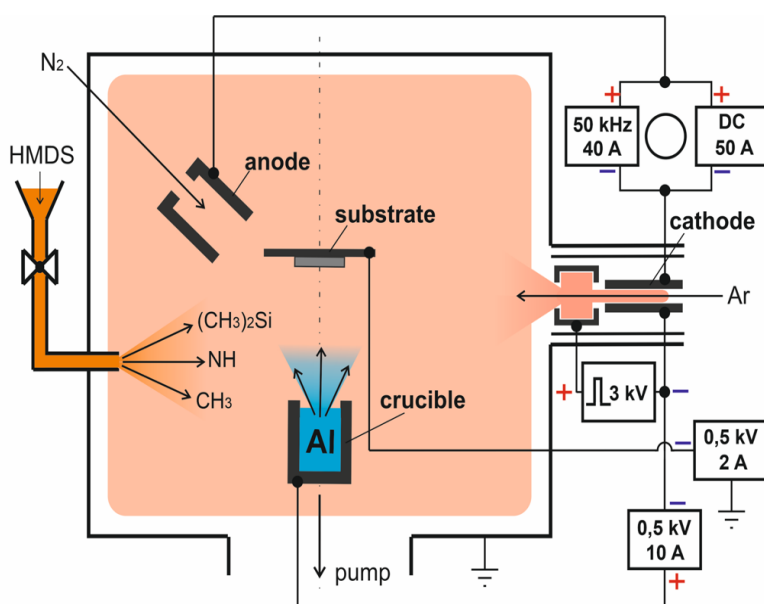


Рис. 1. Электродная схема экспериментальной установки

Fig. 1. Electrode scheme of experimental facility

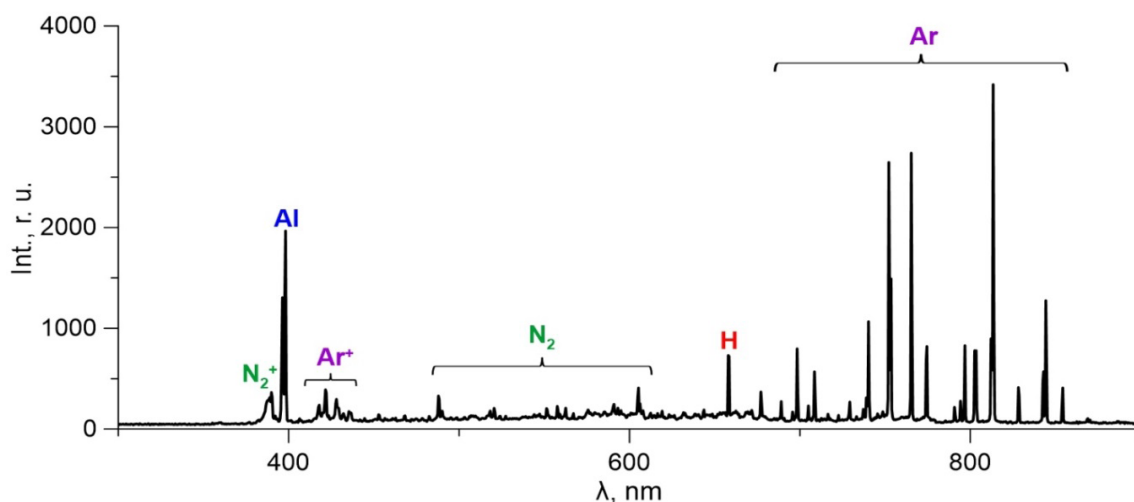


Рис. 2. Спектр излучения плазмы дугового разряда низкого давления в парогазовой среде ($\text{Ar}+\text{N}_2+\text{Al}+\text{ГМДС}$)

Fig. 2. Emission spectrum of a low-pressure arc discharge plasma in a vapor-gas environment ($\text{Ar}+\text{N}_2+\text{Al}+\text{HDMS}$)

На рис. 3 представлены зависимости интенсивностей линий алюминия Al^* (396,2 нм), молекулярных ионов азота N_2^+ (391,4 нм) и водорода H^* (656,3 нм) от тока в цепи тигля. Данные зависимости были получены при токе основного разрядного промежутка 12 А, потоке азота 10 $\text{см}^3/\text{мин}$, потоке аргона 40 $\text{см}^3/\text{мин}$ и потоке ГМДС 0,5 г/ч. Из полученных зависимостей видно, что увеличение тока на тигель от 1 до 10 А приводит к монотонному росту интенсивностей всех линий. Это свидетельствует как об увеличении потока паров металла в область осаждения покрытий, так и об интенсификации процессов ионизации и активации различных компонентов парогазовой смеси. В частности, рост интенсивности линии атомарного водорода свидетельствует об увеличении степени разложения молекул прекурсора, а рост интенсивности линий ионов (N_2^+ , Ar^+) свидетельствует об увеличении плотности ионного тока и, как следствие, степени ионного воздействия на поверхность подложки. Таким образом, регулируя ток в цепи тигля, можно достигать не только высоких скоростей испарения металла, но и более интенсивного разложения паров

кремнийорганического прекурсора, а также менять степень ионного воздействия на обрабатываемую поверхность.

Были получены тестовые покрытия испарением Al в дуговом разряде с СНПК в среде, содержащей ГМДС. На рис. 4 представлены характерные изображения кратера истирания и поперечного скола полученного покрытия толщиной свыше 6 мкм. Покрытия получились непроводящими, полупрозрачными и, как видно, имели плотную однородную структуру и обладали хорошей адгезией к подложке. Рентгенофазовый анализ полученных покрытий не выявил в них следов кристаллических фаз. Результаты химического анализа тестовых покрытий, полученных при различных значениях тока на тигель, показали, что при увеличении тока в цепи тигля (I_{cr}) с 4 до 7 А существенно повышается доля Al (с 15 до 39%) и N (с 27 до 37%) в покрытии и уменьшаются доли Si (с 33 до 14%) и C (с 14 до 4%). Ускоренный рост содержания азота в покрытии при постоянном потоке прекурсора может объясняться как повышением тока молекулярных ионов на подложку, так и увеличением степени диссоциации азота с ростом тока.

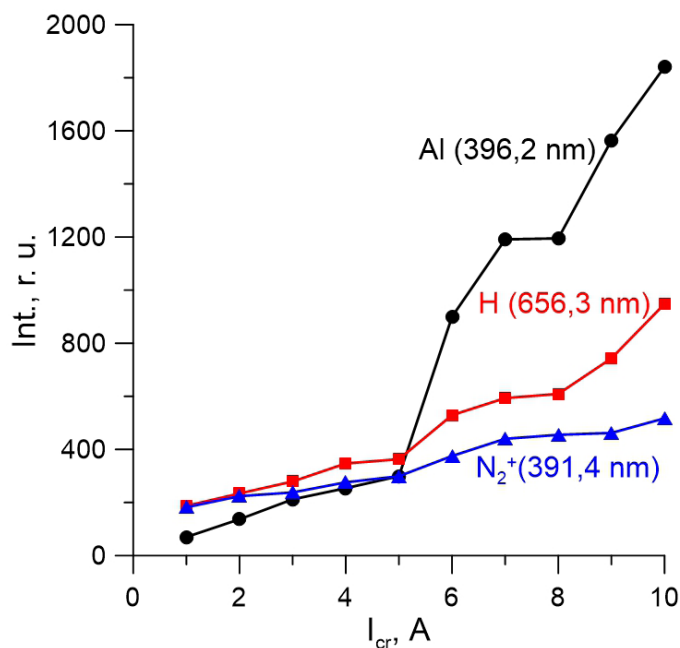


Рис. 3. Зависимости интенсивностей линий Al, N_2^+ и H от тока в цепи тигля

Fig. 3. The dependences of the intensities of the Al, N_2^+ and H lines on the current in the crucible circuit

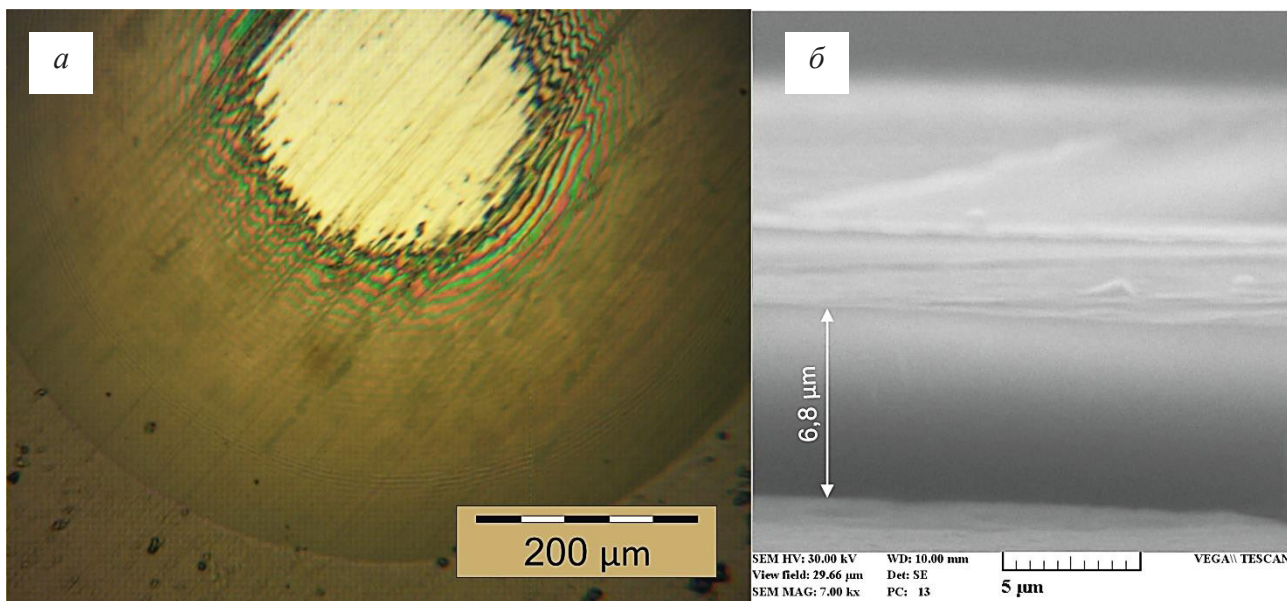


Рис. 4. Фото кратера истирания (а) и СЭМ изображение скола (б) покрытия SiAlCN

Fig. 4. Photo of the abrasion crater (a) and SEM image of the chip (b) of the SiAlCN coating

Увеличение тока с 6 до 8 А также приводит к увеличению скорости нанесения покрытий с 8,3 до 11,3 мкм/ч за счет повышения скорости испарения металла и, вероятно, за счет интенсификации процессов активации реактивных компонентов газовой смеси с ростом плотности ионного тока. Увеличение потока кремнийорганического прекурсора с 0,25 до 0,6 г/ч приводит к росту доли атомов Si (с 25 до 33%) и атомов С (с 5,5 до 14,5%), скорость нанесения при этом составляет 2,5 и 8 мкм/ч соответственно. Полученные образцы, нанесенные в данных условиях осаждения, имели твердость 18–25 ГПа.

Выводы

В работе исследован метод получения керамических SiAlCN покрытий реактивным испарением алюминия в парах кремнийорганического прекурсора в разряде с самонакаливаемым полым катодом. Исследован состав плазмы $Ar+N_2+Al+ГМДС$ методом оптической эмиссионной спектроскопии, который показал эффективную активацию всех компонентов парогазовой смеси и на-

личие всех необходимых элементов для формирования SiAlCN покрытий. Рассмотренным методом впервые получены тестовые SiAlCN покрытия твердостью до 25 ГПа, толщиной до 7 мкм со скоростью осаждения до 11,3 мкм/ч. Как показали результаты химического анализа, химический состав получаемых покрытий можно менять, изменяя различные условия синтеза. Полученные покрытия являются рентгеноаморфными и обладают плотной однородной структурой без включения микрокапельной фракции на поверхности, что говорит о хорошем качестве полученных керамических SiAlCN покрытий.

Благодарности / Acknowledgments

Работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (грант № 20-79-10059).

The work was supported by the Russian Science Foundation (grant No. 20-79-10059).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Allebrandt D., Hoche H., Scheerer H., Broszeit E., Berger C. Oxidation resistance of SiAlCN: H-coatings //

Surface and Coatings Technology. 2007. V. 201, Iss. 9–11. P. 5172–5175. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2006.07.204.

2. Zhang L. G., Wang Y. S., An L. N. Piezoresistivity of polymer-derived AlSiCN ceramics // Applied Mechanics and Materials. 2013. V. 423–426. P. 89–92. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMM.423-426.89.

3. Nakafushi Y., Matsuda K., Nos M. Mechanical properties and microstructure of AlN/SiCN nanocomposite coatings prepared by r.f.-reactive sputtering method // Archives of metallurgy and materials. 2015. V. 60, Iss. 2. P. 973–975. DOI: 10.1515/amm-2015-0243.

4. Liu J., Xu Ch., An L. Micro-Machinable Polymer-Derived Ceramic Sensors for High Temperature Applications // Proceedings of SPIE. 2010. V. 7647. P. 1–10. DOI: 10.1117/12.848529.

5. Wang Y., Li J., Dang Ch., Wang Y., Zhu Y. Influence of carbon contents on the structure and tribocorrosion properties of TiSiCN coatings on Ti6Al4V // Tribology International. 2017. V. 109. P. 285–296. DOI: 10.1016/J.TRIBOINT.2017.01.002.

6. Menshakov A. I., Emlin D. R., Surkov Yu. S., Cholakh S. O. Investigation of the conditions for the formation of SiCN-based coatings in arc discharge with self-heated hollow cathode // Journal of Physics: Conference Series. 2018. V. 1134. Article number 012039. DOI: 10.1088/1742-6596/1134/1/012039.

7. Riedel R., Kleebe H.-J., Schoenfelder H., Aldinger F. A covalent micro/nano-composite resistant to high-temperature oxidation // Nature. 1995. V. 374. P. 526–528. DOI: 10.1038/374526a0.

8. Dhamne A., Xu W., Fookes B. G., Fan Y., Zhang L., Burton S., Hu J., Ford J., An L. Polymer-Ceramic Conversion of Liquid Polyaluminasilazanes for SiAlCN Ceramic // Journal of the American Ceramic Society. 2005. V. 88, Iss. 9. P. 2415–2419. DOI: 10.1111/j.1551-2916.2005.00481.x.

9. Hatem A., Lin J., Wei R., Torres R. D., Laurindo C., Biscaia de Souza G., Soares P. Tribocorrosion behavior of low friction TiSiCN nanocomposite coatings deposited on titanium alloy for biomedical applications // Surface and Coatings Technology. 2018. V. 347. P. 1–12. DOI: 10.1016/J.SURFCOAT.2018.04.049.

10. Lin J., Wei R., Ge F., Li Y., Zhang X., Huang F., Lei M. TiSiCN and TiAlVSiCN nanocomposite coatings deposited from Ti and Ti-6Al-4V targets // Surface and Coatings Technology. 2017. V. 336. P. 106–116. DOI: 10.1016/j.surfcoat.2017.10.009.

11. Menshakov A., Bruhanova Yu., Skorynina P., Medvedev A. Plasma enhanced high-rate deposition of advanced film materials by metal reactive evaporation in organosilicon vapors // Membranes. 2023. V. 13, Iss. 4. Article number 374. DOI: 10.3390/membranes13040374.