

## Синтез SiAlCO покрытий термическим анодным испарением Al и разложением тетраэтоксисилана в плазме дугового разряда с секционным анодом

Ю.А. Брюханова<sup>1,2,\*</sup>, А.И. Меньшаков<sup>1,2</sup>, П.А. Скорынина<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Институт электрофизики УрО РАН, Екатеринбург, Россия

<sup>2</sup>Уральский федеральный университет, Екатеринбург, Россия

<sup>3</sup>Институт машиноведения УрО РАН, Екатеринбург, Россия

\*yuliya.bryuhanova.96@mail.ru

**Абстракт.** Впервые методом термического анодного испарения алюминия получены PDC покрытия на основе SiAlCO в дуговом разряде низкого давления в химически активной парогазовой среде  $Ar+O_2+Al$ +тетраэтоксисилан (ТЭОС). В условиях испарения металла и разложения кремнийорганического прекурсора ТЭОС изучены спектры плазмы методом оптической эмиссионной спектроскопии. Показано влияние потока паров Al, тока дугового разряда и потоков реактивных компонент на интенсификацию процесса разложения ТЭОС и диссоциация  $O_2$ . Полученные SiAlCO покрытия толщиной 4.5–7 мкм с твёрдостью до 10 Гпа обладали плотной однородной структурой и хорошей адгезией к нержавеющей стали. Скорость осаждения достигала 5–7 мкм/ч.

**Keywords:** SiAlCO покрытия, разложение тетраэтоксисилана, термическое анодное испарение.

### 1. Введение

Одной из актуальных проблем в современных высокотехнологичных областях деятельности человека является создание датчиков для контроля различных параметров, повышения эффективности, производительности и обеспечения высокой безопасности таких систем, как авиационные двигатели, ядерные реакторы, газотурбинные установки [1]. При создании, например, датчиков измерения давления и температуры, проблема заключается в том, что чувствительные материалы, такие как пьезоэлементы, должны структурно и функционально выдерживать экстремальные условия: высокие температуры (свыше 1000 °C), высокое давление, агрессивные среды, а также радиацию. Одним из распространённых материалов для таких применений является карбид кремния благодаря его превосходной жаростойкости и полупроводниковым свойствам [2], однако температура датчиков на основе этого материала ограничена лишь 600 °C [3], чего недостаточно для многих современных приложений. Альтернативой этому материалу является керамика на основе полимеров (Polymer derived ceramics, PDC), которая стала активно развиваться и изучаться в технологиях производства материалов для высокотемпературных датчиков, потому как обладает превосходными высокотемпературными термомеханическими свойствами [4], стойкостью к окислению и коррозии [5], а также рядом электрических свойств [6]. Некоторые материалы на основе PDC продемонстрировали высокие показатели пьезорезистивности в высокотемпературных средах [7].

В частности, PDC керамика на основе SiAlCO обладает множеством уникальных свойств, включая превосходную стабильность при высоких температурах [4], хорошие полупроводниковые свойства при высоких температурах [8], высокое сопротивление ползучести и высокие показатели пьезорезистивности [9]. Например, в работе [7] продемонстрировано, что датчик на основе SiAlCO может работать при температурах до 1000 °C. Однако производство объёмной керамики SiAlCO является очень трудоёмким процессом, который разделяется на несколько этапов [10] и занимает более 24 часов. Альтернативой объёмной керамике могут стать покрытия [11], которые могут как выполнять функцию барьерного слоя для устройств и конструкций, работающих в агрессивных условиях, так и служить отличным функциональным материалом для, например, высокотемпературных

датчиков в газотурбинах с возможностью беспроводной передачи данных без нарушения аэродинамики вращения турбинных лопаток [12].

Одним из перспективных и производительных способов получения функциональных покрытий различного состава и назначения является термическое испарение металла в дуговом разряде низкого давления в парогазовой среде, содержащей различные реактивные компоненты, в том числе пары кремнийорганических прекурсоров [13]. Целью данной работы является исследование условий синтеза керамических SiAlCO покрытий методом реактивного термического анодного испарения алюминия в дуговом разряде с термокатодом и секционным анодом в реактивной парогазовой среде, содержащей пары тетраэтоксисилана (ТЭОС).

## 2. Методика эксперимента и исследования

Для получения SiAlCO покрытий и исследования условий их осаждения была подготовлена вакуумная камера объемом  $0.05 \text{ м}^3$  с двухступенчатой безмасляной системой откачки, включающей сухой спиральный (Baosi GSP-10) и турбомолекулярный (ТМН-500) насосы, обеспечивающие остаточное давление в вакуумной камере  $\sim 10^{-5}$  Торр, и была оснащена системой подачи газов и жидких прекурсоров. Электродная система (Рис. 1) включала трубчатый TiN-катод и секционный анод, состоящий из охлаждаемого цилиндрического анода из нержавеющей стали (12X18H10T) и неохлаждаемого анода-тигля. В работе [13] для испарения Ti при получении нанокompозитных TiSiCN покрытий таким методом использовался графитовый тигель (МППГ-7). Однако при испарении алюминия из-за высокой текучести его расплав проникал в микропоры графита, что приводило к разрушению тигля уже после 5 минут работы. Для решения этой проблемы был опробован тигель, изготовленный из титана (BT1-0) и азотированный непосредственно в процессе горения разряда с СНПК в азотно-аргоновой газовой смеси. Титановый тигель азотировался в течении 5 часов в смеси  $\text{Ar}+\text{N}_2$  при температуре  $1500\text{--}1600 \text{ }^\circ\text{C}$  (Рис. 2). Как показали эксперименты, такой тигель стабильно функционирует более 30 часов работы. На Рис. 2 представлены изображения графитового и титанового тиглей до и после цикла испарения алюминия.

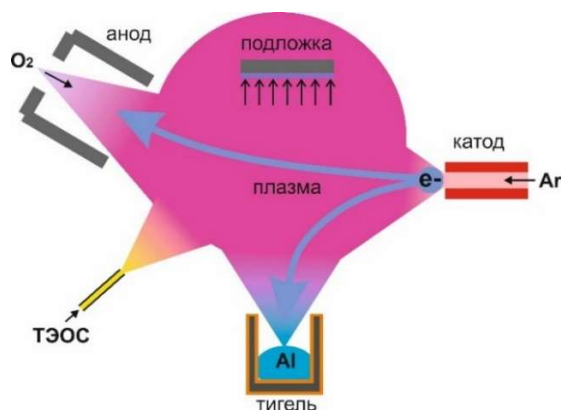


Рис. 1. Электродная схема электропитания.



Рис. 2. Фото графитового и титанового тиглей.

В качестве жидкого кремнийорганического прекурсора был выбран тетраэтоксисилан (ТЭОС,  $(\text{C}_2\text{H}_5\text{O})_4\text{Si}$ ), так как в его составе присутствуют необходимые компоненты для формирования матрицы SiCO. Подготовка материалов и методика проведения эксперимента подробно описана в работе [13].

Методом оптической эмиссионной спектроскопии с помощью спектрометра OceanOptics HR2000 в диапазоне длин волн от 200 до 1100 нм проведён анализ состава парогазовой среды дуговой плазмы  $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{Al}+\text{ТЭОС}$ . ИК-спектры получаемых покрытий регистрировались в

диапазоне волновых чисел от 400 до 4000  $\text{см}^{-1}$  с разрешением до 1  $\text{см}^{-1}$  с помощью спектрометра Vertex 70 FTIR с программой-анализатором OPUS Software. Химический состав покрытий изучали с помощью сканирующего электронного микроскопа (СЭМ, Tescan VEGA II XMU an INCA ENERGY 450) при давлении  $10^{-5}$  Торр с использованием системы рентгеновского энергодисперсионного микроанализа. Твердость полученных пленок измеряли методом микроиндентирования на динамическом микротвердомере DUN-211s (Shimadzu) с нагрузкой 20 мН, усреднение проводили 15–20 измерениям. Толщину покрытий определяли с точностью до 0.1 мкм на приборе Calotest (CSM Instruments) путем истирания поверхности образца стальным шариком с использованием алмазной суспензии с дисперсностью 0–0.2 мкм.

### 3. Результаты и их обсуждение

Спектр плазмы  $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{Al}+\text{ТЭОС}$  (Рис. 3) содержит области, характерные для компонентов, присутствующих в дуговом разряде. УФ-область и видимый диапазон (700 – 1000 нм) принадлежит полосам, обусловленным возбуждением атомов Ar электронным ударом. В спектре также обнаружены линии возбужденных атомов Al (394.4 нм, 396.2 нм), O (794.8 нм), C (484.2 нм), H (656.3 нм). Присутствие в спектрах C и H свидетельствует о достаточно глубоком разложении молекулы ТЭОС, а интенсивные линии атомарного кислорода говорят об эффективной диссоциации реактивного газа. Помимо нейтральной составляющей плазмы, в спектрах присутствуют линии ионных  $\text{Ar}^+$  (400–450 нм),  $\text{Al}^+$  (390.1 нм) и молекулярных  $\text{O}_2$  (749.4 нм) компонент.

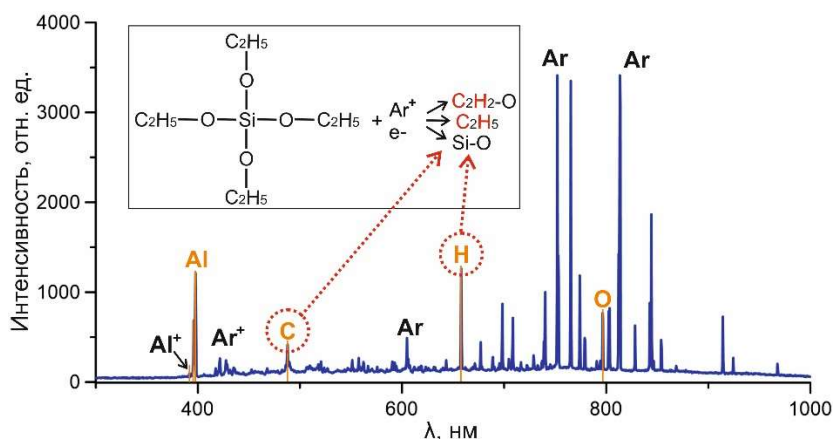


Рис. 3. Спектр оптического излучения дуговой плазмы парогазовой среды  $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{Al}+\text{ТЭОС}$ .

По результатам спектрального анализа проведено исследование влияния параметров осаждения на степень диссоциации ( $N_{\text{O}}/N_{\text{O}_2}$ ) реактивного газа и оценена степень разложения кремнийорганического прекурсора по отношению концентраций водорода, образующегося при распаде молекулы ТЭОС, и аргона ( $N_{\text{H}}/N_{\text{Ar}}$ ).

В смеси  $\text{Ar}+\text{O}_2+\text{Al}+\text{ТЭОС}$  степень диссоциации  $\text{O}_2$  составляла ~30–35 % (Рис. 4), слабо меняясь в зависимости от условий горения разряда. Лишь в области малых потоков прекурсора, вплоть до 0, степень диссоциации  $\text{O}_2$  достигает 45 %. Возможно, снижение степени диссоциации кислорода на удалении от тигля с ростом потоков кислорода и прекурсора при постоянном значении тока разряда связано со снижением плотности ионного тока в этой области в результате интенсификации процессов рекомбинации ионов при росте общего давления парогазовой смеси.

Как видно (Рис. 5), с повышением потока  $O_2$  ( $Q_{O_2}$ ) и потока ТЭОС ( $Q_{ТЭОС}$ ), отношение концентраций  $N_H/N_{Ar}$  значительно увеличивается. При этом зависимость относительного содержания Н от потока ТЭОС является немонотонной и вызвана, по-видимому, ростом концентрации паров прекурсора на начальном этапе и снижением концентрации плазмы и, соответственно, степени разложения ТЭОС в области осаждения покрытий при уменьшении ионизационного пробега потока электронов с катода и рассеяния потока паров металла из тигля в результате роста общего давления парогазовой смеси. Монотонное увеличение отношения  $N_H/N_{Ar}$  с повышением потока  $O_2$  вероятно связано с тем, что газофазная реакция разложения молекулы ТЭОС усиливается атомарным кислородом, как показали авторы работы [14]. Снижение относительного содержания  $N_H/N_{Ar}$  с ростом токов разряда  $I_p$  и тока на тигель  $I_T$  говорят о том, что процесс возбуждения Ag происходит более интенсивно, чем разложения молекул ТЭОС, однако тем не менее увеличение концентрации плазмы приводит к более глубокому распаду исходных молекул, о чем свидетельствует рост интенсивности линии Н с увеличением как тока разряда, так и тока тигля (Рис. 6).

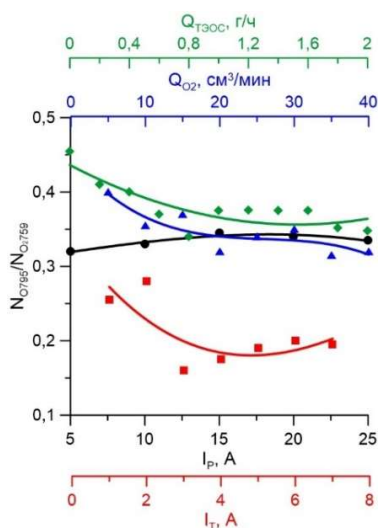


Рис. 4. Зависимость степени диссоциации кислорода от параметров газоразрядной системы в среде  $Ar+O_2+Al+TЭОС$ .

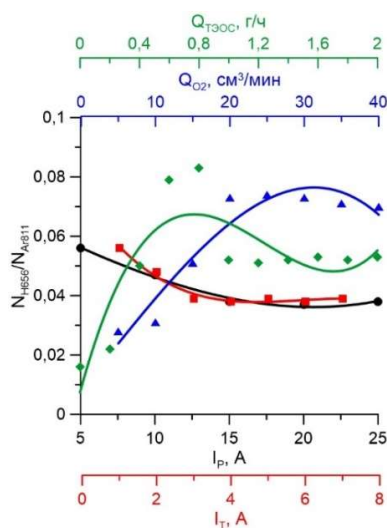


Рис. 5. Зависимость отношения концентраций Н/Аг от параметров газоразрядной системы в среде  $Ar+O_2+Al+TЭОС$ .

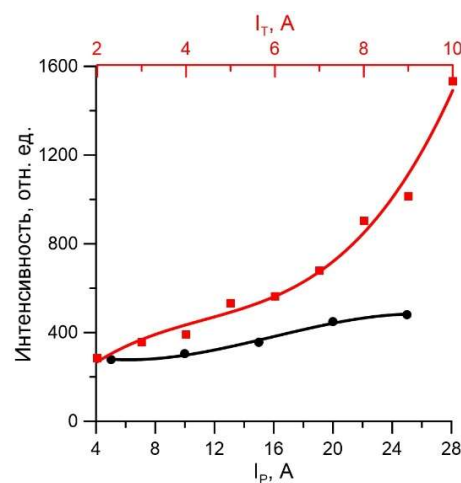


Рис. 6. Зависимость интенсивности спектральной линии Н в среде  $Ar+O_2+Al+TЭОС$ .

Синтезированы пробные покрытия  $SiAlCO$  и  $SiCO$  в различных условиях осаждения. Плёнки  $SiCO$ , полученные в среде  $Ar$  ( $30 \text{ см}^3/\text{мин}$ ) + ТЭОС ( $0.5 \text{ г/ч}$ ) со скоростью осаждения  $1-1.6 \text{ мкм/ч}$ , имели то же элементное соотношение, что и в молекуле ТЭОС, а их твёрдость не превышала  $1 \text{ ГПа}$ . По результатам анализа СЭМ, плёнки, полученные в среде  $Ar+O_2+Al+TЭОС$  при потоке  $O_2$   $5-10 \text{ см}^3/\text{мин}$  имели избыточное содержание кислорода (более  $50 \text{ ат. \%}$ ) и плохую адгезию к подложке, их твёрдость при этом не превышала  $7 \text{ ГПа}$ . Это согласуется с результатами работы [12], где было показано, что избыток кислорода ухудшает качество получаемых покрытий из-за избыточного содержания аморфных связей  $Si-O$ . Также получены плёнки с токами тигля  $5$  и  $7 \text{ А}$  при потоках ТЭОС  $2$  и  $1.5 \text{ г/ч}$  соответственно без добавления кислорода. Как показали данные СЭМ, в покрытиях, полученных при больших токах тигля  $7 \text{ А}$ , присутствовал  $N \sim 9-25 \text{ ат. \%}$ , что не допустимо в составе  $SiAlCO$  покрытий. Это говорит о том, что при высокой мощности тигля, соответственно, температуры,  $N$  распыляется с азотированной поверхности тигля. В плёнках, полученных при низком токе

тигля 5 А при большом потоке прекурсора 2 г/ч содержание кислорода не превышало 40 ат. %. Плёнки получились однородными и с хорошей адгезией, а их твёрдость достигала 10 ГПа.

Были исследованы ИК-спектры SiCO и SiAlCO ( $I_T = 5$  А,  $Q_{ТЭОС} = 2$  г/ч) покрытий (Рис. 7). В диапазоне волновых чисел от 4000 до 2500  $\text{см}^{-1}$  обнаружены полосы, которые могут быть отнесены к связи C-H [15], а также полосы 1461 и 1347  $\text{см}^{-1}$  [16], относящиеся к метиловым группам в молекуле ТЭОС. Полосы в районе 2244 (SiCO) и 1828 (SiAlCO)  $\text{см}^{-1}$ , как сообщается в [15] относятся к группе валентных колебаний Si-H, которые образуются в покрытии в результате взаимодействия продуктов распада кремнийорганического прекурсора. Как сообщают в [17], у керамики на основе SiCO в результате разложения молекул прекурсора и адсорбции Si и O наблюдается тенденция образования аморфных соединений SiO и SiO<sub>2</sub>. Как и в работах [15, 16], отмечено большое количество связей Si-O и Si-O-Si в диапазоне 1110–670  $\text{см}^{-1}$ . Их наличие крайне важно, так как оказывает существенное влияние на устойчивость SiAlCO покрытий к кристаллизации при температурах свыше 1000 °С [18], однако их избыток может привести к ухудшению качества покрытий, в частности, к снижению твёрдости. В диапазоне 1250–1290  $\text{см}^{-1}$  обнаружены суперпозиции полос деформационных колебаний Si-CH<sub>3</sub>. Главным отличием покрытий SiCO и SiAlCO покрытий в спектрах является наличие у последних валентной связи Al-O [19]. Данный результат демонстрирует успешное внедрение атомов Al в структуру аморфной матрицы SiCO, а также открывает перспективу получения SiAlCO покрытий с нужным составом и свойствами и, соответственно, хорошими показателями стойкости к окислению, как в [17].

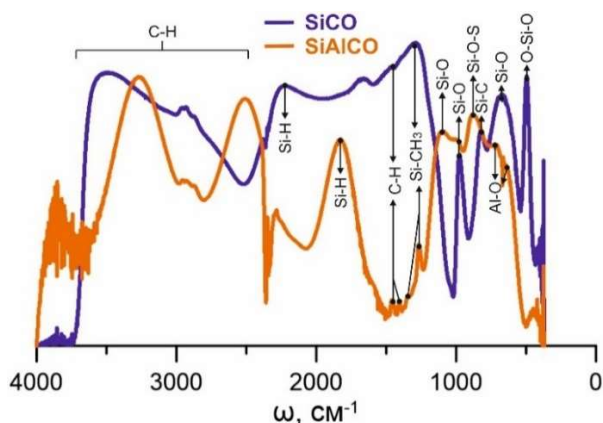


Рис. 7. ИК-спектры поглощения SiCO и SiAlCO покрытий.

#### 4. Выводы

Таким образом, исследовано влияние токов разряда, а также состава парогазовой среды на степень разложения ТЭОС, а также степень диссоциации O<sub>2</sub>: показано, что в дуговом разряде достигается как высокая степень диссоциации кислорода (до 45 %), так и высокая степень активации паров ТЭОС. Обеспечение высокой эффективности активации реактивных компонентов в широких диапазонах условий синтеза позволило получать плотные покрытия с хорошей структурой, с управляемым химическим составом и набором свойств, и хорошей адгезией на металлическом основании. Получены покрытия толщиной 4.5–7 мкм с высокой скоростью осаждения до 5–7 мкм/ч. Твёрдость SiAlCO покрытий достигала 10 ГПа, при этом твёрдость SiCO-покрытий без добавления паров Al не превышала 1 ГПа. Это может объясняться как повышением степени активации реактивных компонентов газовой среды при включении тигля и соответствующем росте концентрации плазмы, что подтверждается результатами оптической спектроскопии плазмы, так и формированием оксида алюминия в покрытии, о чём свидетельствуют данные химического анализа и ИК-спектроскопии. Нужно

отметить, что полученные в этой работе результаты являются начальными и лишь показали возможность осаждения керамических полимерных покрытий новым методом. Целью дальнейшей работы будет изучение зависимости свойств, получаемых SiAlCO покрытий от различных условий синтеза, в частности исследование пьезоэлектрических свойств и стойкость этих покрытий к окислению при высоких температурах.

### Благодарности

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

### 5. Список литературы

- [1] Y. Hong, T. Liang, T. Zheng, Q. Cao, W. Zhang, W. Liu, H. Zhang, J. Xiong, A Distance Compensated Approach Used in Wireless Passive Pressure Sensor Readout System for High Temperature Application, *Journal of Sensors*, vol. **2016**, 5923825, 2015, doi: 10.1155/2016/5923825
- [2] J.B. Casady, R.W. Johnson, Status of silicon carbide (SiC) as a wide-bandgap semiconductor for high-temperature applications: a review, *Solid-State Electronic*, vol. **39**, 1409, 1996, doi: 10.1016/0038-1101(96)00045-7
- [3] J.S. Shor, L. Bemis, A.D. Kurtz, Characterization of monolithic n-type 6H-SiC piezoresistive sensing elements, *IEEE Transaction Electron Devices*, vol. **41**, 661, May 1994, doi: 10.1109/16.285013
- [4] R. Riedel, A. Kienzle, W. Dressler, L. Ruwisch, J. Bill, F. Aldinger, A silicoboron carbonitride ceramic stable to 2000 °C, *Letters to Nature*, vol. **382**, 796, 1996, doi: 10.1038/382796a0
- [5] Y. Wang, W.L. Fei, An oxidation/hot-corrosion of polymer-derived SiAlCN ceramics in water vapor, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. **89**, 1079, 2006, doi: 10.1111/j.1551-2916.2005.00791.x
- [6] P.A. Ramakrishnan, Y.T. Wang, D. Balzar, L. An, C. Haluschka, R. Riedel, A. Herman, Silicoboron-carbonitride ceramics: a class of high-temperature, dopable electronic materials, *Applied Physics Letters*, vol. **78**, 3076, May 2001, doi: 10.1063/1.1370540
- [7] K. Terauds, P. Sanchez-Jimenez, R. Raj, C. Vakifahmetoglu, P. Colombo, Giant piezoresistivity of polymer-derived ceramics at high temperatures, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. **30**, 2203, 2010, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2010.02.024
- [8] H.-Y. Ryu, Q. Wang, R. Raj, Ultrahigh-Temperature Semiconductors Made from Polymer-Derived Ceramics, *Journal of the American Ceramic Society*, vol. **93**, 1668, 2010, doi: 10.1111/j.1551-2916.2010.03623.x
- [9] Y. Cao, X. Yang, R. Zhao, Y. Chen, N. Li, L. An, Giant piezoresistivity in polymer-derived amorphous SiAlCO ceramics, *Journal of Materials Science*, vol. **51**, 5646, 2016, doi: 10.1007/s10853-016-9866-y
- [10] N. Li, Y. Cao, R. Zhao, Y. Xu, L. An, Polymer-derived SiAlOC ceramic pressure sensor with potential for high-temperature application, *Sensors and Actuators A: Physical*, vol. **263**, 174, June 2017, doi: 10.1016/j.sna.2017.06.006
- [11] M. Günthner, A. Schütz, U. Glatzel, K. Wang, R.K. Bordia, O. Greißl, W. Krenkel, G. Motz, High performance environmental barrier coatings, Part I: Passive filler loaded SiCN system for steel, *Journal of the European Ceramic Society*, vol. **31**, 3003, June 2011, doi: 10.1016/j.jeurceramsoc.2011.05.0
- [12] Q. Wen, F. Qu, Z. Yu, M. Graczyk-Zajac, X. Xiong, R. Riedel, Si-based polymer-derived ceramics for energy conversion and storage, *Journal of Advanced Ceramics*, vol. **11**, 197, 2022, doi: 10.1007/s40145-021-0562-2



- [13] A.I. Menshakov, Y.A. Bruhanova, A.I. Kukharenko, I.S. Zhidkov, Synthesis of Nanocomposite TiSiCN Coatings by Titanium Evaporation and Organosilicon Compound Activation in Hollow Cathode Arc Discharge, *Membranes*, vol. **12**, 321, 2022, doi: 10.3390/membranes12030321
- [14] V. S. Nguyen, J. Underhill, S. Fridmann, P. Pan, Plasma Organosilicon Polymers: Deposition, Characterization, and Application in Multilayer Resist, *Journal of The Electrochemical Society*, vol. **132**, 1925, 1985, doi: 10.1149/1.2114255
- [15] W. Niemieć, P. Szczygieł, P. Jeleń, M. Handke, IR investigation on silicon oxycarbide structure obtained from precursors with 1:1 silicon to carbon atoms ratio and various carbon atoms distribution, *Journal of Molecular Structure*, vol. **1164**, 217, 2018, doi: 10.1016/j.molstruc.2018.03.046
- [16] A. Francis, R. Detsch, A.R. Boccaccini, Fabrication and cytotoxicity assessment of novel polysiloxane/bioactive glass films for biomedical applications, *Ceramics International*, vol. **42**, 15442, 2016, doi: 10.1016/j.ceramint.2016.06.195
- [17] R. Riedel, G. Mera, R. Hauser, A. Kloneczynski, Silicon-Based Polymer-Derive Ceramics: Synthesis Properties and Applications-A Review, *Journal of the Ceramic Society of Japan*, vol. **114**, 425, 2006, doi: 10.2109/jcersj.114.425
- [18] R. Riedel, G. Passing, H. Schönfelder, R. J. Brook, Synthesis of dense silicon-bas ceramics at low temperatures, *Letters to Nature*, vol. **355**, 714, 1992, doi: 10.1038/355714a0
- [19] A. Adamczyk, E. Długon, The FTIR studies of gels and thin films of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub> and Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-TiO<sub>2</sub>-SiO<sub>2</sub> systems, *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, vol. **89**, 11, 2011, doi: 10.1016/j.saa.2011.12.018