

06

Гомогенное зародышеобразование при лазерно-плазмохимическом синтезе твердых покрытий SiCN из гексаметилдисилазана

© В.Н. Демин,¹ В.О. Борисов,¹ А.М. Бакланов,² Г.Н. Грачев,³ А.Л. Смирнов,³ С.Н. Багаев³

¹Институт неорганической химии им. Николаева СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

²Институт химической кинетики и горения СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия

³Институт лазерной физики СО РАН,
630090 Новосибирск, Россия
e-mail: demin@che.nsc.ru

Поступило в Редакцию 20 марта 2023 г.

В окончательной редакции 26 апреля 2023 г.

Принято к публикации 28 апреля 2023 г.

С использованием дифференциального спектрометра аэрозолей проведено изучение гомогенного образования зародышей твердой фазы в процессе лазерно-плазмохимического осаждения SiCN из паров гексаметилдисилазана в потоке плазмообразующего газа аргона. Найдено, что характерный размер наночастиц SiCN в газовой фазе находится в диапазоне 20–120 нм и зависит от концентрации паров гексаметилдисилазана и скорости общего потока аргона. Проведенные исследования показали, что образование слоя карбонитрида кремния в лазерном плазмохимическом осаждении идет с образованием зародышей в газовой фазе, и при их соударении с подложкой и активации лазерной плазмой образуется твердое наноструктурированное покрытие.

Ключевые слова: лазерно-плазмохимическое осаждение, карбонитрид кремния, гомогенное зародышеобразование.

DOI: 10.21883/JTF.2023.06.55605.47-23

Введение

Газофазное осаждение (CVD) широко используется для получения функциональных покрытий и пленок на основе SiC, TiC, TiN, BN, SiCN, C (кубич.) и других. Прогресс в этой области связан, в первую очередь, с плазменным осаждением из газовой фазы (PCVD). Обычно для этих целей используют радиочастотную, микроволновую плазму или плазму тлеющего разряда. Пониженное давление в реакторе (и низкие скорости осаждения), неравновесные термодинамические условия в газовой фазе связаны с этими способами. Использование лазерного луча для получения плазмы при газофазном осаждении разложением исходных веществ-прекурсоров открывает новые возможности для PCVD-метода.

Обычно лазерная плазма в CVD-реакторе создается фокусированием лазерного луча (1–3 kW) CO₂-лазера. С использованием этой техники была получена удельная вводимая в газ плотность мощности оптического разряда в CVD-процессе около 10⁶ W/cm³ [1].

Лазерную плазму в сверхзвуковых газовых потоках получают при воздействии импульсно-периодического излучения CO₂-лазера средней мощностью до 2.5 kW с частотой импульсов 10–100 kHz и пиковой мощностью лазерных импульсов 500–100 kW. Излучение фокусируется в скоростных (100–1000 m/s) газовых потоках для высокой скорости охлаждения газовой фазы после

лазерного импульса. В отличие от моноимпульсных оптических разрядов оптический пробой и развитие такой плазмы происходят в термодинамически возмущенном газе с остаточной ионизацией и значительной плотностью возбужденных атомов. Такие условия определяют эффект многократного (3–10 раз) снижения порога зажигания пульсирующей плазмы по сравнению с моноимпульсными оптическими разрядами, точнее порога зажигания второго и последующих оптических разрядов после первого оптического пробоя, который инициируется микро/наночастицами или случайными электронами от космического излучения [2–6].

Рекордная (для плазмохимических методов) удельная вводимая в газ мощность (10⁹ W/cm³), высокая скорость охлаждения (~ 10¹⁰ K/s) в сочетании с возможностью получения равновесной плазмы с температурой вплоть до 20–30 kK открывает широкие возможности разработки эффективных лазерно-плазменных CVD-процессов.

Мы впервые использовали новый тип плазмы мощного оптического пульсирующего разряда (МОПР, PPOD) в сочетании со сверхзвуковым потоком газа для лазерного плазмохимического осаждения в CVD-реакторе покрытий и пленок из карбонитрида кремния на нержавеющей стали с использованием гексаметилдисилазана (ГМДС, HMDS), (CH₃)₃SiNHSi(CH₃)₃ в качестве прекурсора [7–11].

ГМДС был выбран как прекурсор вследствие наличия атомов Si, C и N в его молекуле. Это дает

хорошую основу для синтеза функциональных пленок и покрытий карбонитрида кремния. Устойчивость SiCN к высоким температурам и агрессивным средам, высокая твердость и другие физико-химические свойства делают его привлекательным материалом для широкого поля применения и служат предпосылкой развития новых технологий и процессов его получения.

Лазерно-индуцированное химическое осаждение из газовой фазы тонких пленок карбонитрида кремния из ГМДС с использованием CO₂-лазера непрерывного действия в параллельной конфигурации с подложкой было впервые исследовано в работе [12]. Как показали авторы, осаждение пленок карбонитрида кремния происходило вследствие поглощения в газовой фазе прекурсором лазерной энергии и гомогенном образовании в газовой фазе частиц карбонитрида кремния, из которых в дальнейшем и происходило образование пленки на подложке. Авторы отметили образование сплошного слоя тонкой твердой пленки, твердость которой не измерялась. Разложение в лазерно-плазмохимическом процессе может происходить как поглощением лазерного излучения прекурсором в газовой фазе, так и разложением прекурсора плазмой оптического разряда. Проведенные ранее нами исследования показали, что при использовании аргона как плазмообразующего газа более 80% излучения CO₂-лазера идет на образование плазмы [13]. Таким образом, можно заключить, что в основном механизм разложения ГМДС и образования слоя карбонитрида кремния в нашем случае связан с образованием лазерной плазмы.

Мы провели исследование гомогенного зародышеобразования в процессе лазерно-плазмохимического осаждения карбонитрида кремния из гексаметилдисилазана с целью выяснения механизма образования сплошного твердого покрытия.

1. Эксперимент

Фундаментальное значение для управления процессом лазерного плазмохимического синтеза имеет изучение механизма образования покрытия. Важнейшим этапом в изучении этого механизма является ответ на вопрос идет ли образование слоя через образование зародышей твердой фазы в газовой фазе (гомогенное зародышеобразование), или слой формируется прямо на поверхности из потока смеси прекурсора и плазмообразующего газа, ударяющегося о подложку. С этой целью было проведено изучение возможного образования зародышей твердой фазы в процессе плазмохимического синтеза с помощью анализатора спектра размеров и концентрации аэродисперсных порошков. Исследование гомогенного образования проводилось в варианте бескамерного осаждения покрытий на подложку [7–10,14]. Эффективная защита зоны реакции, осуществляемая остывающим газом, растекающимся в кольцевом зазоре между срезом сопла и поверхностью материала, позволяет проводить процесс в атмосфере. При частотах следования лазерных

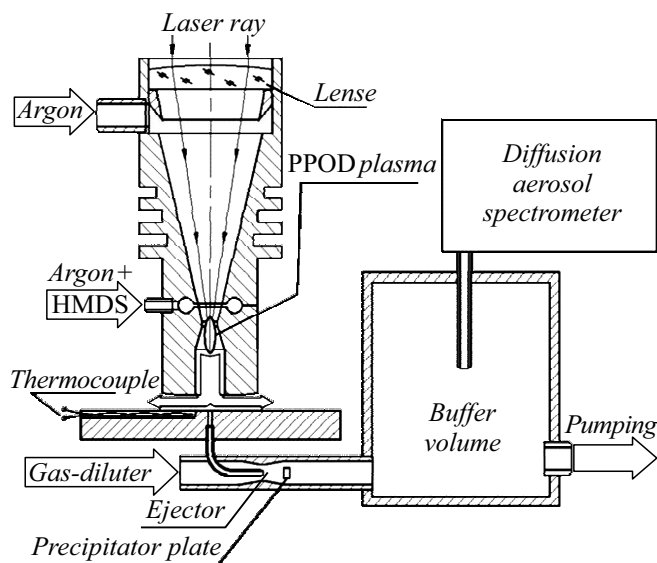


Рис. 1. Схема эксперимента лазерного плазмохимического синтеза SiCN в потоке аргонной плазмы для определения гомогенного образования зародышей твердой фазы.

импульсов более 50 kHz в данной геометрии сопловой части обеспечивается квазинепрерывная активация реагентов за время пролета по каналу сопла.

Исследование проводилось с помощью диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА), который позволяет оперативно определять автоматически концентрацию $10^2 - 5 \cdot 10^5 \text{ cm}^{-3}$ и распределение по размерам 3–2000 nm аэрозольных наночастиц [15,16]. Принцип действия спектрометра основан на восстановлении распределения наночастиц по размерам из известной зависимости коэффициента диффузии от их размера. Для этого измеряются коэффициенты проскока наночастиц через пористую среду, в качестве которой используют набор сеток (секции диффузионной батареи), установленный перпендикулярно потоку газа с частицами. Частицы, прошедшие данную секцию диффузионной батареи, направляются в конденсационную камеру, где укрупняются до оптически-регистрируемого размера и далее поступают в оптический счетчик. С помощью счетчика измеряется концентрация наночастиц, взятых последовательно с каждой секции диффузионной батареи.

Схема проведения эксперимента для изучения гомогенного зародышеобразования в процессе лазерно-плазмохимического осаждения твердых покрытий из ГМДС приведена на рис. 1.

В описываемом эксперименте в качестве плазмообразующего газа использовался аргон, в качестве реагента — пары ГМДС.

Часть (1–4 l/min) общего плазмообразующего потока аргона V_{Ar} (25–50 l/min) пропускался через источник с жидким ГМДС, находящимся при $T = 273, 293$ и 313 K . Парциальное давление ГМДС при этих температурах составляет $P_{HMDS}^0 = 0.10, 0.72$ и 3.9 Torr соответственно. Поток аргона через источник ГМДС (F_{HMDS}) затем

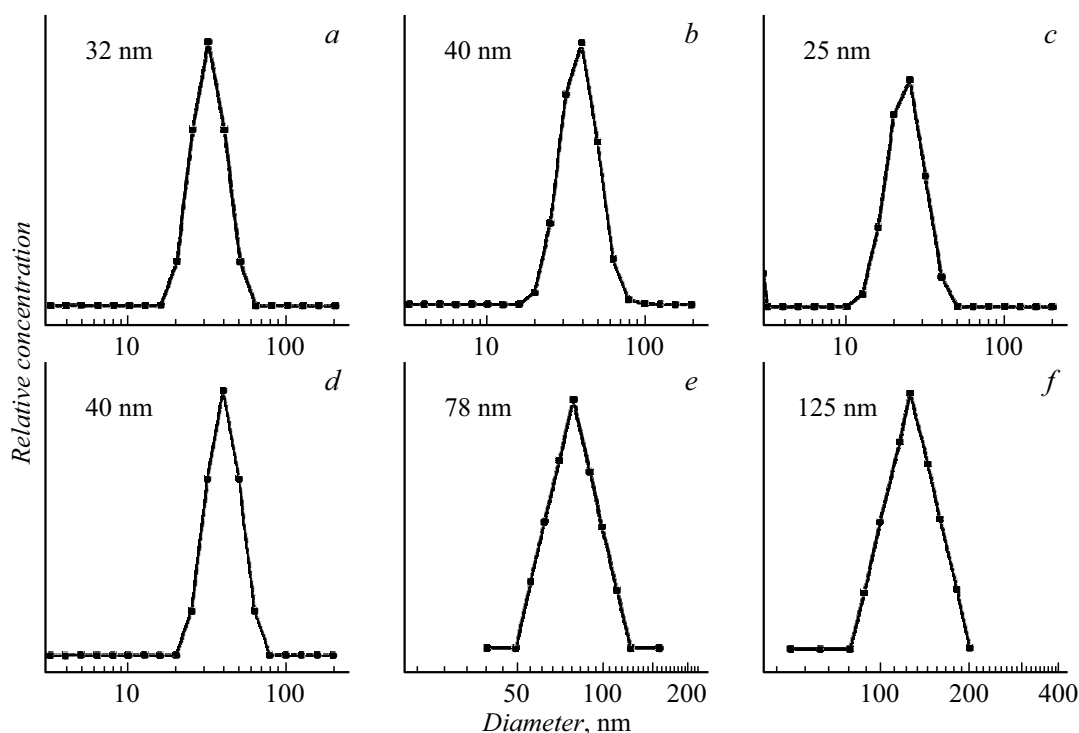


Рис. 2. Спектры наночастиц, образованных при плазмохимическом разложении гексаметилдисилазана при постоянной мощности лазерного излучения 1.6 kW: *a* — $P_{\text{HMDS}}^0 = 0.1$ Torr, $F_{\text{HMDS}} = 11$ l/min, $V_{\text{Ar}} = 25$ l/min, $T_{\text{meas}} = 860$ °C; *b* — $P_{\text{HMDS}}^0 = 0.1$ Torr, $F_{\text{HMDS}} = 2$ l/min, $V_{\text{Ar}} = 25$ l/min, $T_{\text{meas}} = 860$ °C; *c* — $P_{\text{HMDS}}^0 = 0.1$ Torr, $F_{\text{HMDS}} = 2$ l/min, $V_{\text{Ar}} = 50$ l/min, $T_{\text{meas}} = 630$ °C; *d* — $P_{\text{HMDS}}^0 = 0.1$ Torr, $F_{\text{HMDS}} = 4$ l/min, $V_{\text{Ar}} = 50$ l/min, $T_{\text{meas}} = 630$ °C; *e* — $P_{\text{HMDS}}^0 = 0.7$ Torr, $F_{\text{HMDS}} = 11$ l/min, $V_{\text{Ar}} = 25$ l/min, $T_{\text{meas}} = 860$ °C; *f* — $P_{\text{HMDS}}^0 = 1.6$ Torr, $F_{\text{HMDS}} = 1$ l/min, $V_{\text{Ar}} = 25$ l/min, $T_{\text{meas}} = 860$ °C.

смешивался с основным потоком аргона в плазмохимическом реакторе, образуя газовую смесь аргона и ГМДС.

Измерение температуры подложки (T_{meas}) производилось термопарой, запрессованной в канавку на мишени из нержавеющей стали толщиной 0.8 mm, так что ее спай находился под внешним краем канала. Отметим, что температура T_{meas} определялась после 20–30 s от начала измерений (стационарная фаза) и по оценкам теплообмена (с учетом дополнительного нагрева подложки прошедшим через плазму лазерным излучением) на ~ 10 °C совпадает с температурой послеплазменного потока.

Пробоотбор получаемых частиц SiCN производился через водоохлаждаемую трубку с внутренним диаметром 0.8 mm, одним концом впаянную в мишень соосно с каналом. Продукты реакции засасывались эжектором, при этом разбавляясь до концентрации, исключающей коагуляцию зародышей. Разбавленные наночастицы накапливались в предварительно откачанном буферном объеме и затем отбирались на диффузионный спектрометр аэрозолей ДСА. Лазерно-плазмохимический синтез проводился при скоростях газа-носителя (аргон) 120–200 m/s при общем потоке плазмообразующего газа аргона 25–50 l/s, лазерной частоте 60 kHz и мощности лазерного излучения 1.6 kW. Время отбора проб на ДСА — 0.5 min.

2. Результаты и их обсуждение

Типичные спектры размеров наночастиц SiCN, получаемых при лазерном плазмохимическом синтезе, измеренные диффузионным спектрометром аэрозолей (ошибка измерения 5%), представлены на рис. 2.

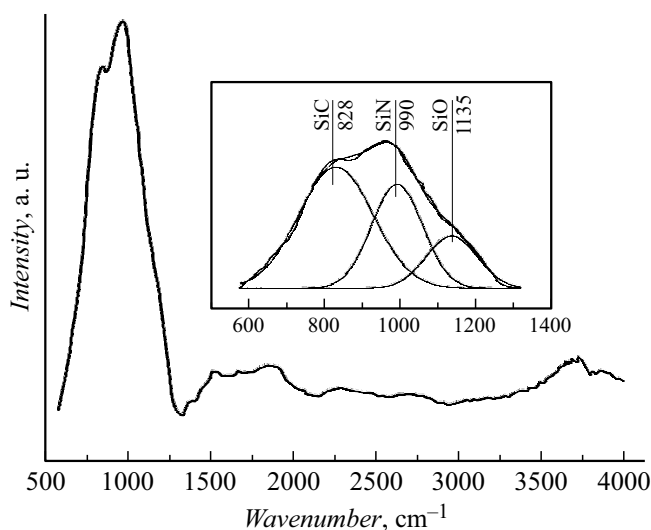


Рис. 3. ИК спектры поглощения покрытия SiCN на подложке из нержавеющей стали. $P_{\text{HMDS}}^0 = 0.1$ Torr, $F_{\text{HMDS}} = 11$ l/min, $V_{\text{Ar}} = 25$ l/min, $T_{\text{meas}} = 860$ °C.

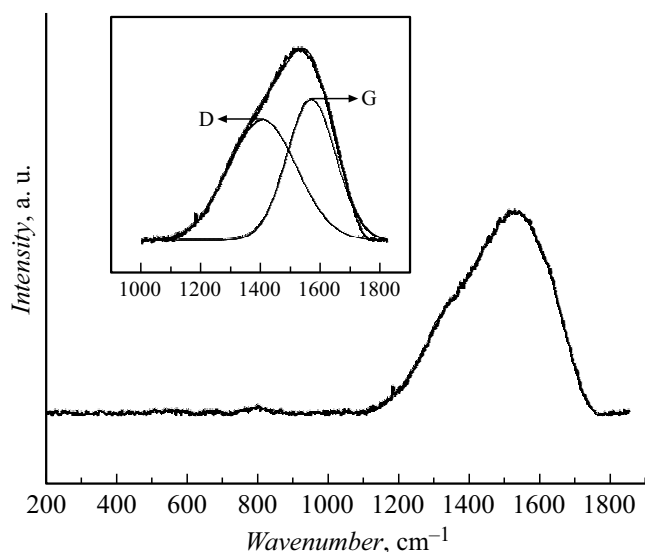


Рис. 4. Рамановский спектр и его разложение функцией Гаусса (врезка) покрытия SiCN на подложке из нержавеющей стали. $P_{\text{HMDS}}^0 = 0.1$ Torr, $F_{\text{HMDS}} = 11$ l/min, $V_{\text{Ar}} = 25$ l/min, $T_{\text{meas}} = 700$ °C.

Из рисунка видно, что характерный размер наночастиц зародышей в зависимости от условий составляет 20–120 nm, причем в каждом конкретном случае ширина распределения на полувысоте близка к половине размера в максимуме распределения. Увеличение концентрации ГМДС в газовой смеси приводит к увеличению размеров наночастиц. Увеличение общего потока аргона при постоянстве вводимой мощности в лазерный луч (1.6 kW) приводит к уменьшению температуры послеплазменного потока (T_{meas}) и к уменьшению размеров наночастиц.

Инфракрасный (ИК) спектр пленки SiCN на подложке из нержавеющей стали и его разложение функцией Гаусса при частотах 800–1250 cm^{-1} приведены на рис. 3.

ИК спектры пленки имеют широкую полосу поглощения в этой области частот. Так как частота колебаний

Si–C-связи обычно принимается равной 800 cm^{-1} , а Si–N — 900–940 cm^{-1} , наличие широкой полосы поглощения может свидетельствовать о том, что полученное соединение представляет собой сложное соединение, в котором кремний в основном образует химическую связь с углеродом и с азотом (рис. 3). Кроме того, в пленке имеются слабые пики в области 2160 cm^{-1} (связь Si–H) и 3360 cm^{-1} (связь N–H). Возрастание этих пиков в ИК спектрах происходит при увеличении концентрации ГМДС в газовой фазе.

Наличие SiO в пленке обусловлено наличием кислорода в поверхностном слое подложки, и его содержание, по данным ИК, уменьшается с увеличением толщины пленки. Соотношение количества связей SiC: SiN: SiO в пленке, исходя из площадей разложения спектра функцией Гаусса (рис. 3), составляло 53:32:15.

Рамановские спектры пленок, осажденных при 700 °C, имеют широкую полосу поглощения в области частот 1200–1700 cm^{-1} , которую можно представить как суперпозицию D- и G-мод разупорядочного графита (рис. 4). Такой уширенный рамановский спектр наблюдался при осаждении DLC и графитоподобных пленок на подложки из WC–Co и нержавеющей стали с Fe₂V –покрытием [17,18].

На рис. 5 представлены микрофотографии полученных покрытий на нержавеющей стали. Покрытия получены при значениях общего потока аргона V_{Ar} и температуры подложки T_{meas} , входящих в диапазон условий получения покрытий с наибольшей твердостью [7,8]. Видно, что покрытия формируются из зародышей твердой фазы с последующим образованием сплошного слоя.

Морфология и состав отобранных специальным вакуумным импактором на металлическую сетку наночастиц исследовались также с помощью сканирующей электронной микроскопии и энергодисперсионного анализа, по результатам исследований которых определено, что зародышами в газовой фазе являются наночастицы карбонитрида кремния. Малый размер наночастиц, ударяющихся о поверхность подложки, и их активация лазерной плазмой играет положительную роль в

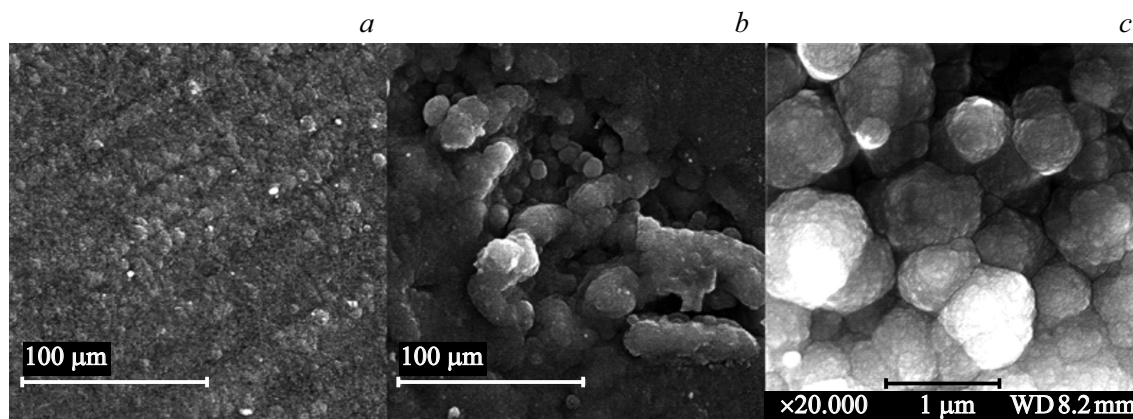


Рис. 5. Структура поверхности покрытия из карбонитрида кремния на подложке из нержавеющей стали: *a, b* — $P_{\text{HMDS}}^0 = 0.1$ Torr, $F_{\text{HMDS}} = 1$ l/min, $V_{\text{Ar}} = 25$ l/min, $T_{\text{meas}} = 700$ °C; *c* — $P_{\text{HMDS}}^0 = 0.7$ Torr, $F_{\text{HMDS}} = 1$ l/min, $V_{\text{Ar}} = 25$ l/min, $T_{\text{meas}} = 700$ °C.

образовании плотного наноструктурированного слоя на поверхности подложки. В таком лазерном плазмохимическом процессе получены твердые покрытия карбонитрида кремния на нержавеющей стали со скоростями $\geq 1 \mu\text{m}/\text{min}$ [7]. По результатам физико-химических исследований полученные при лазерном плазмохимическом осаждении на нержавеющую сталь (твердость 4 GPa) покрытия рентгеноаморфны и имеют микротвердость 16–20 GPa [7,8].

Таким образом, проведенные исследования показали, что образование слоя карбонитрида кремния в лазерном плазмохимическом осаждении идет с гомогенным образованием зародышей в газовой фазе и при соударении их о подложку с образованием твердого аморфного наноструктурированного покрытия при оптимальной температуре подложки и ее активации лазерной плазмой.

Заключение

С использованием диффузионного спектрометра аэрозолей проведено исследование гомогенного образования зародышей твердой фазы в процессе лазерно-плазмохимического синтеза твердых покрытий из паров гексаметилдисилазана (ГМДС) в скоростном потоке газа-носителя аргона. Обнаружено, что зародыши представляют собой твердые частицы SiCN с размерами 20–120 nm, зависящими от давления паров в источнике ГМДС и температуры послеплазменного потока. Благодаря активации таких зародышей в плазме на подложке из нержавеющей стали образуется сплошное твердое покрытие. По данным ИК и рамановской спектроскопии покрытие представляет собой сложное композитное соединение SiCN и C, в котором кремний в основном образует химическую связь с углеродом и с азотом.

Финансирование работы

Работа выполнена при поддержке Министерства образования и науки, проект № 121031700314-5

Конфликт интересов

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

Список литературы

- [1] T.R. Jervis. *J. Appl. Phys.*, **53** (3), 1400 (1985).
- [2] G.N. Grachev, A.G. Ponomarenko, A.L. Smirnov, V.N. Tischenko, P.K. Tret'jacob. *Laser Phys.*, **6** (2), 376 (1996).
- [3] Ю.П. Райзер. *Лазерная искра и распространение разрядов* (Наука, М., 1974)
- [4] D.C. Smith. *Appl. Phys. Lett.*, **19**, 405 (1976).
- [5] В.И. Фишер, В.М. Хараш. *ЖЭТФ*, **82** (3), 740 (1982).
- [6] Г.Н. Грачев, А.Г. Пономаренко, А.Л. Смирнов, П.А. Стаценко, В.Н. Тищенко, С.И. Трашкев. *Квантовая электроника*, **35** (11), 973 (2005).
- [7] В.Н. Демин, Т.П. Смирнова, В.О. Борисов, Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов, М.Н. Хомяков. *ФХС*, **41** (2), 232 (2015).
- [8] V.N. Demin, T.P. Smirnova, V.O. Borisov, G.N. Grachev, A.L. Smirnov, M.N. Khomyakov. *Surface Engineering*, **31** (8), 628 (2015).
- [9] V.N. Demin, T.P. Smirnova, V.O. Borisov, G.N. Grachev, A.L. Smirnov, M.N. Khomyakov. *J. Structur. Chem.*, **58** (8), 1503 (2017).
- [10] В.Н. Демин, Т.П. Смирнова, В.О. Борисов, Г.Н. Грачев, А.Л. Смирнов, М.Н. Хомяков. *Журн. структурной химии*, **61** (9), 1466 (2020).
- [11] V.N. Demin, V.O. Borisov, G.N. Grachev, A.L. Smirnov, M.N. Khomyakov, S.N. Bagayev. *Adv. Mater. Phys. Chem.*, **11** (7), 121 (2021). DOI: 10.4236/ampc.2021.117012
- [12] W.F.A. Besling, A. Goosens, B. Meesters, J. Schanmann. *J. Appl. Phys.*, **83** (1), 544 (1998).
- [13] С.Н. Багаев, Г.Н. Грачев, А.Г. Пономаренко, А.Л. Смирнов, В.Н. Демин, А.В. Окотруб, А.М. Бакланов, А.А. Онищук. В сб. *Наука и нанотехнологии* (СО РАН, Новосибирск, 2007), с. 123–135.
- [14] С.Н. Багаев, Г.Н. Грачев, В.Н. Демин, А.Л. Смирнов, П.Ю. Смирнов, Т.П. Смирнова. Патент RU 2 416 673 C2. Опубликовано: 20.04.2011. Бюл. № 11
- [15] С.В. Валиулин, А.М. Бакланов, С.Н. Дубцов, В.Г. Митроченко, П.П. Моисеенко, А.А. Онищук. *ПТЭ*, **1**, 145 (2019).
- [16] S. Dubtsov, T. Ovchinnikova, S. Valiulin, X. Chen, H.E. Manninen, P.P. Aalto, T. Petäjä. *J. Aerosol Sci.*, **105**, 1 (2017).
- [17] A. Zkria, A. Haque, M. Egiza, E. Abubakr, K. Murasawa, T. Yoshitake, J. Narayan. *MRS Communications*, **9** (3), 910 (2019). DOI: 10.1557/mrc.2019.88
- [18] D.D. Damm, A. Contin, F.C. Barbieri, V.J. Trava-Airoldi, D.M. Barquete, E.J. Corat. *Coatings*, **7** (9), 141 (2017). DOI: 10.3390/coatings7090141