

УДК 541.123:539.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССА CVD В СИСТЕМЕ Ni–Si–C–H

© 2024 г. В. А. Шестаков^{a, *}, М. Л. Косинова^a

^a Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН,
пр-т Академика Лаврентьева, 3, Новосибирск, 630090 Россия

*e-mail: vsh@niic.nsc.ru

Поступила в редакцию 21.06.2023 г.

После доработки 10.08.2023 г.

Принята к публикации 21.08.2023 г.

Благодаря уникальным свойствам бескислородная керамика является перспективной для применения в различных отраслях техники. Включение металлов или их соединений в эту керамику существенно расширяет возможности ее применения, поэтому активно разрабатываются способы синтеза таких композитов. Одним из способов получения таких пленок является осаждение из газовой фазы. Термодинамическое моделирование позволяет подобрать условия для этого процесса. В работе проведено термодинамическое моделирование CVD-процесса в системе Ni–Si–C–H, где прекурсорами были никелоцен и силан. Результаты работы могут быть полезны для разработки способов получения пленочных материалов на основе SiC и никельсодержащих фаз.

Ключевые слова: термодинамическое моделирование, система Ni–Si–C–H, химическое осаждение из газовой фазы

DOI: 10.31857/S0044457X24010059 EDN: ZZSXIQ

ВВЕДЕНИЕ

Бескислородная керамика на основе фаз системы Si–C–N, таких как карбид кремния (SiC), нитрид кремния (Si₃N₄), карбонитрид кремния (SiC_xN_y), находит широкое применение (в том числе в изделиях ракетно-космической и авиационной техники) благодаря низкой плотности, высоким химической стойкости, термо- и трещиностойкости, механическим и электрическим характеристикам [1]. Включение металлов и/или их соединений в керамические материалы способно придать им новые полезные качества, такие как каталитическая способность, тепло- и электропроводность, магнитные свойства, которые не характерны для исходных керамических материалов. Поэтому последнее десятилетие особое внимание уделяется разработке методов получения, исследования строения и свойств нанокompозитов на основе кремнийсодержащей керамики с металлосодежащими наполнителями. Отметим, что такие материалы обладают высокой термической стабильностью и химической стойкостью [2]. Например, нанокompозиты, содержащие частицы на основе никеля, включая металлический никель, силицид и нитрид никеля, обладают как высокой электропроводностью, так и термической стабильностью [3–6].

Встраивание никеля и/или его соединений в различные матрицы позволяет модифицировать их

структуру, изменять свойства и управлять ими в широком диапазоне. На сегодняшний день такие системы еще недостаточно изучены. Никельсодержащие композиты рассмотрены в следующих работах: Ni/C [7], Ni/SiC [8], Ni/Si₃N₄ [9], Ni/SiCN [2, 10–14].

Основная часть работ в этой области касается объемных материалов. В то же время разработка нанокompозитных покрытий является быстро развивающимся направлением [15]. Для получения покрытий используют различные методы, такие как спрей-пиролиз, физическое и химическое осаждение из газовой фазы, электроосаждение, золь-гель и др. Внимание исследователей сосредоточено на изучении факторов, влияющих на функциональные характеристики композитных покрытий, включая способы синтеза, свойства матриц и металлических наполнителей, пространственное распределение наполнителей, морфологию поверхности и др. [16].

В случае использования химического осаждения из газовой фазы (CVD) для получения аморфной кремнийсодержащей матрицы удобными прекурсорами являются кремнийорганические соединения. Для осаждения никельсодержащих тонких пленок подходящим исходным соединением является никелоцен Ni(η⁵-C₅H₅)₂ [17]. Он летуч и гораздо менее токсичен, чем тетракарбонил никеля. Введение никелоцена вместе с молекулой исходного кремнийор-

ганического соединения во время процесса CVD приводит к легированию покрытий металлом или его соединениями. В работе [2] получен проводящий наноккомпозит Si/C/N/Ni с использованием фенилзамещенного полисилазана и никелоцена в качестве прекурсоров. Установлено, что наночастицы Ni ($T_{\text{синтеза}} = 800^\circ\text{C}$) или Ni₂Si ($T_{\text{синтеза}} = 1000^\circ\text{C}$) и турбостратного углерода равномерно распределены по всему наноккомпозиту.

Однако если исследование композитов в системе Si–C–N–Ni проводится довольно активно, то композиты в безазотной системе Si–C–Ni изучены в гораздо меньшей степени, хотя материалы на основе этих композитов также могут быть перспективными. Фактически в доступной литературе такому композиту посвящено ограниченное число работ. Композитные пленки Ni/SiC синтезированы методом магнетронного распыления мишеней SiC и Ni. Авторы исследовали влияние добавок Ni на микроструктуру и свойства покрытий на основе SiC [8]. При температуре осаждения 300°C получены аморфные пленки, содержащие до 12.5 ат. % никеля. Механические свойства образцов проверяли методом нанометрирования. Твердость покрытий в диапазоне от 29 до 20 ГПа неуклонно снижалась, а удельное сопротивление уменьшалось с увеличением содержания Ni. Для покрытия с 12.5 ат. % Ni была получена повышенная ударная вязкость, подтвержденная испытаниями на царапанье.

Получение покрытий из газовой фазы является достаточно трудоемким и дорогостоящим процессом, поэтому предварительное его исследование посредством термодинамического моделирования весьма целесообразно. Оно позволяет получить ответы на целый ряд весьма важных вопросов: образования каких фаз или фазовых комплексов¹ можно ожидать при использовании выбранных прекурсоров в заданных интервалах давления и температуры в реакторе, можно ли и каким образом оптимизировать процесс образования пленки нужного состава за счет изменения состава входного потока газа. При этом результаты моделирования предсказывают не только качественный, но и количественный состав фазовых комплексов и газовой фазы.

При термодинамических расчетах рассматривается модель процесса химического осаждения из газовой фазы в предположении, что все фазы, находящиеся в рабочей зоне реактора, образуют равновесную систему, состояние которой определяется ее

¹ Фазовый комплекс представляет собой совокупность конденсированных фаз, находящихся в термодинамическом равновесии.

элементным составом, давлением и температурой. В систему вводится поток газа заданного состава, в зоне осаждения реактора происходит рост пленки. Для моделирования такого процесса достаточно рассчитать условия равновесия между пленкой и газовой фазой в заданной области варьирования состава газа на входе в реактор, температуры T и общего давления p в реакторе [19]. В последние годы такое моделирование применялось для описания процессов CVD в различных системах [19–22]. Примером эффективности используемого нами моделирования может служить работа [22], в которой результаты расчета не только полностью соответствуют экспериментальным данным по фазовому составу полученных пленок, но и позволяют объяснить некоторые особенности синтеза диоксида ванадия.

Цель настоящей работы – определение возможности получения композита на основе карбида кремния и никельсодержащих соединений без примесной фазы графита. Для этого было исследовано влияние содержания водорода в исходной газовой смеси Ni(C₃H₃)₂ + 9SiH₄ + n H₂ и соотношения кремний- и никельсодержащих прекурсоров в смеси Ni(C₃H₃)₂ + x SiH₄ + 50H₂ на результаты процесса CVD.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

Методика термодинамического расчета. Используемый в данной работе алгоритм расчета состава газовой фазы и находящихся в равновесии с ней конденсированных фаз основан на минимизации свободной энергии Гиббса рассматриваемой системы и описан в [23]. Предполагалось, что в системе присутствуют конденсированные фазы постоянного состава и равновесный идеальный газ, химический состав системы в зоне осаждения соответствует элементному составу входной газовой смеси, а газовая фаза в зоне осаждения представляет собой идеальный газ и находится в термодинамическом равновесии с конденсированными фазами. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: $\Delta_f H^0(298\text{ K})$, $S^0(298\text{ K})$, $C_p^0 = f(T)$. Расчеты проводили с использованием базы данных и стандартного программного обеспечения банка данных по свойствам материалов электронной техники (БНД СМЭТ, ИНХ СО РАН) [24], основу которого составляют данные [25]. В качестве дополнения к ним были использованы термодинамические данные для карбида и силицидов никеля из работы [26].

Расчеты проводили для системы Ni–Si–C–H. Моделировали процесс осаждения из газовой фазы

Таблица 1. Молекулярные формы газовой фазы и конденсированные фазы, которые учитывались при моделировании

Молекулярные формы газовой фазы	Конденсированные фазы
Si ₃ , Si ₂ , SiH ₄ , SiH ₃ , SiH ₂ , SiH, NiH, H ₂ , Si ₂ C, SiC ₂ , SiC, SiH ₁₂ C ₄ , SiH ₁₀ C ₃ , SiH ₈ C ₂ , SiH ₆ C, C ₆ H ₆ , C ₃ H ₈ , C ₃ H ₆ , C ₃ H ₄ , C ₃ H, C ₂ H ₆ , C ₂ H ₅ , C ₂ H ₄ , C ₂ H ₃ , C ₂ H ₂ , C ₂ H, CH ₄ , CH ₃ , CH ₂ , CH, C ₅ , C ₄ , C ₃ , C ₂ , C, H, Ni, Si	Si, NiSi, Ni ₇ Si ₁₃ , Ni (2 фазы), SiC (2 фазы), Ni ₃ C, C (графит)

при давлении 0.05 Торр в интервале температур 100–1000°C. В процессе расчета учитывали возможность образования в системе молекулярных форм газовой фазы² и конденсированных фаз, указанных в табл. 1.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система Ni(C₅H₅)₂–9SiH₄–nH₂

В результате моделирования была получена равновесная CVD-диаграмма, показывающая зависимость состава пленок от условий синтеза – температуры реактора и состава газовой фазы. CVD-диаграмма, отражающая влияние содержания водорода (*n*) в исходном газовом потоке на результаты процесса осаждения, показана на рис. 1. Как видно из рисунка, в результате процесса CVD в данной системе может быть получено два фазовых комплекса: NiSi + SiC и NiSi + SiC + C в области низких и высоких температур соответственно. Газовая фаза в данной системе при указанных условиях представляет собой смесь метана и водорода. При этом с повышением температуры реактора происходит разложение метана по реакции CH₄ = C + 2H₂. Именно

² При наличии изомеров они также учитывались.

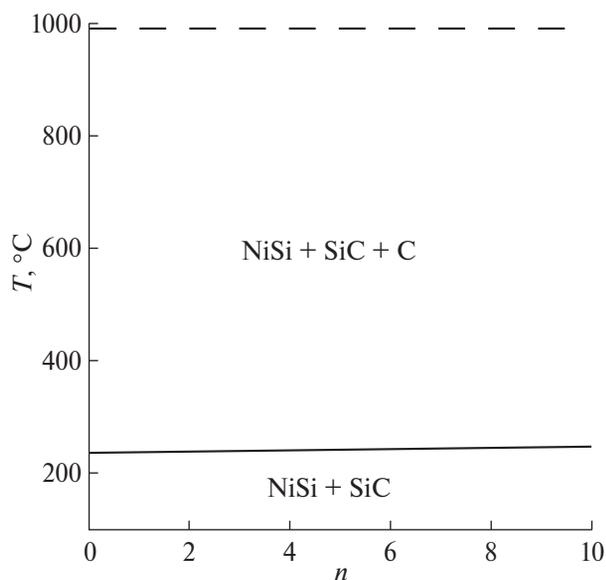


Рис. 1. CVD-диаграмма системы Ni(C₅H₅)₂–9SiH₄–nH₂ при P = 0.05 Торр. Штриховой линией отмечена температура плавления NiSi (992°C).

это равновесие определяет положение пограничной линии NiSi + SiC | NiSi + SiC + C на диаграмме. При высоких температурах газовая фаза состоит практически из одного водорода. Таким образом, фазовый комплекс, не содержащий графита, в данной системе может быть получен только в области сравнительно низких температур.

Система Ni(C₅H₅)₂–mSiH₄–50H₂

Для изучения возможности получения фазовых комплексов, не содержащих графита или кремния, в области сравнительно высоких температур³ была изучена система Ni(C₅H₅)₂–mSiH₄–50H₂. На рис. 2 представлена CVD-диаграмма указанной системы. Согласно расчетам, фазовые комплексы NiSi + SiC и NiSi + SiC + Ni₇Si₁₃, не содержащие графит или кремний, могут быть получены в температурной области ниже 327°C. Фазовый комплекс SiC + Ni₇Si₁₃ можно получить при более высоких температурах. При 327°C область его существования по параметру *m* составляет от 11.38 до 11.86. Однако, как видно из рисунка, с ростом температуры она быстро сужается. При этом в окрестности значения *m* = 11.86 этот

³ Эта система была изучена в области температур 100–980°C из-за отсутствия необходимых термодинамических данных по фазе Ni₇Si₁₃ в области более высоких температур.

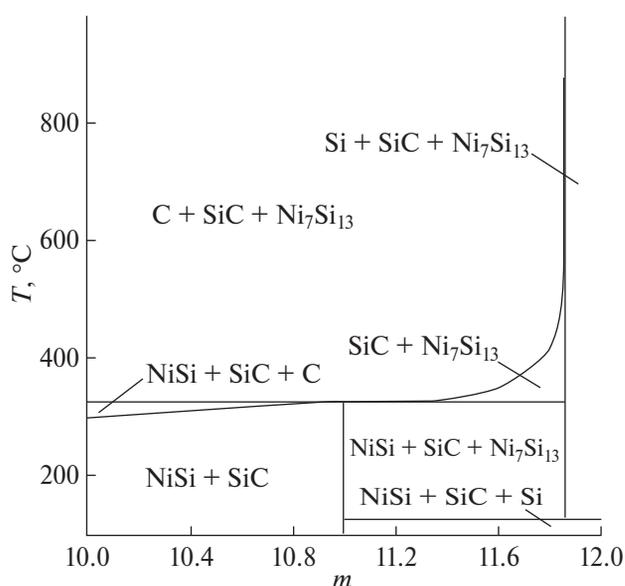
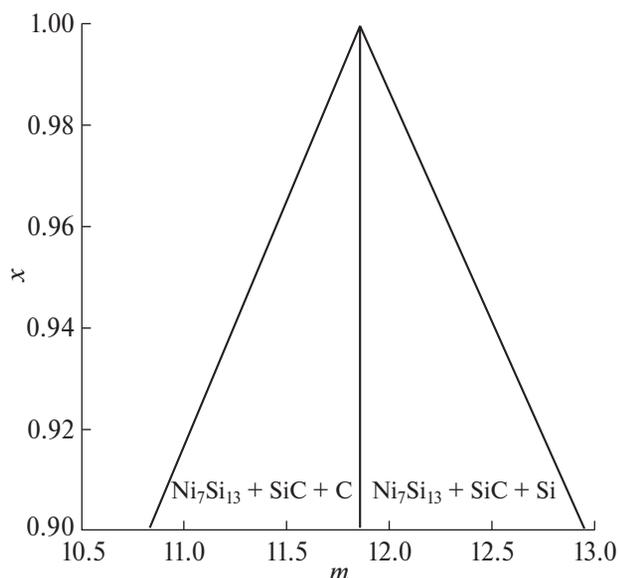


Рис. 2. CVD-диаграмма системы Ni(C₅H₅)₂–mSiH₄–50H₂, *m* = [SiH₄]/[Ni(C₅H₅)₂].

Таблица 2. Реакции, определяющие положение пограничных линий на рис. 2

Пограничная линия	Реакция
NiSi + SiC NiSi + SiC + C	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$
NiSi + SiC + C SiC + C + Ni ₇ Si ₁₃	$7\text{NiSi} + 6\text{SiC} = 6\text{C} + \text{Ni}_7\text{Si}_{13}$
NiSi + SiC + Si C + SiC + Ni ₇ Si ₁₃	$7\text{NiSi} + 6\text{Si} = \text{Ni}_7\text{Si}_{13}$
NiSi + SiC + Ni ₇ Si ₁₃ SiC + Ni ₇ Si ₁₃	$7\text{NiSi} + 6\text{SiC} + 12\text{H}_2 = \text{Ni}_7\text{Si}_{13} + 6\text{CH}_4$
SiC + Ni ₇ Si ₁₃ C + SiC + Ni ₇ Si ₁₃	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$

**Рис. 3.** Зависимость величины x , отвечающей отношению суммы молей SiC и Ni₇Si₁₃ к сумме молей всех фаз комплекса, от параметра m при 700°C.

комплекс с небольшими примесями графита или кремния может быть получен при высоких температурах (вплоть до 980°C). На рис. 3 показана зависимость величины m , отвечающей отношению суммы молей SiC и Ni₇Si₁₃ к сумме молей всех фаз комплекса, от параметра m при 700°C.

В табл. 2 приведены реакции, определяющие положение пограничных линий на рис. 2.

Тенденция изменения составов фазовых комплексов и газовой фазы с температурой при $m = 10.2$ (рис. 2) представлена в табл. 3.

Из табл. 2 видно, что, как и в предыдущей системе, газовая фаза в области сравнительно низких

температур состоит из смеси водорода и метана, а при высоких температурах – только из водорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы в системе Ni–Si–C–H фазовых комплексов на основе карбида кремния, силицидов никеля и графита при общем давлении в реакторе 0.05 Торр в температурном интервале 100–980°C для систем Ni(C₅H₅)₂–9SiH₄– n H₂ и Ni(C₅H₅)₂– m SiH₄–50H₂ (n и m – переменные величины). Построены соответствующие CVD-диаграммы. Показана возможность использования смеси *силана* и никелоцена для получения композитных пленок разного состава. Исследована зависимость содержания отдельных фаз в фазовых комплексах от состава исходной газовой смеси и температуры. Определены фазовые равновесия, определяющие положение пограничных линий на CVD-диаграммах.

По результатам работы можно сделать следующие выводы:

- при соответствующих условиях в этих системах образуются фазовые комплексы NiSi + SiC, NiSi + SiC + C, NiSi + SiC + Ni₇Si₁₃, NiSi + SiC + Si, SiC + Ni₇Si₁₃ и Si + SiC + Ni₇Si₁₃;

- комплексы, содержащие NiSi, образуются при сравнительно низких температурах, а комплексы с Ni₇Si₁₃ – в области высоких температур;

- определены условия формирования композитов на основе карбида кремния и силицидов никеля.

Таблица 3. Состав фазовых комплексов и газовой фазы в системе Ni(C₅H₅)₂– m SiH₄–50H₂ при $m = 10.2$ моль

$T, ^\circ\text{C}$	NiSi	Ni ₇ Si ₁₃	SiC	C	H ₂	CH ₄
100	1.00	0.00	9.20	0.0	73.80	0.80
306	1.00	0.00	9.20	0.0	73.80	0.80
327	0.00	0.14	8.34	1.19	74.47	0.46
477	0.00	0.14	8.34	1.64	75.35	0.02
627	0.00	0.14	8.34	1.66	75.36	0.00
980	0.00	0.14	8.34	1.66	75.36	0.00

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа поддержана Министерством науки и высшего образования РФ (проект № 121031700314-5).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы сообщают об отсутствии конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Шестаков А.М. // Тр. ВИАМ, 2021. Ч. 1. № 8 (102). С. 21.
<https://doi.org/10.18577/2307-6046-2021-0-8-21-33>
2. Hye-Rim Jeong, Tae-Hwan Huh, Byung Hyo Kim, Young-Je Kwark // *Ceram. Int.* 2022. V. 48. № 12. P. 16576.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2022.02.202>
3. Idesaki A., Colombo P. // *Adv. Eng. Mater.* 2012. V. 14. P. 1116. <https://doi.org/10.1002/adem.201100354>.
4. Friebe L., Liu K., Obermeier B., Petrov S. et al. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 2630.
<https://doi.org/10.1021/cm062470j>
5. Bazarjani M.S., Kleebe H.-J., Müller M.M. et al. // *Chem. Mater.* 2011. V. 23. P. 4112.
<https://doi.org/10.1021/cm200589n>
6. Liu Y., Feng Y., Gong H. et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 749. P. 620.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.346>
7. Станкевич Е.В., Тявловская Е.А. // *Журн. прикл. спектроскопии.* 2010. Т. 77. № 5. С. 737.
8. Fanping Meng, Bo Wang, Fangfang Ge, Feng Huang // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 213. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.020>
9. Asakuma N., Tada S., Kawaguchi E. et al. // *Nanomater.* 2022. V. 12. P. 1644.
<https://doi.org/10.3390/nano12101644>
10. Yu Liu, Xiao Lin, Hongyu Gong et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 771. P. 356.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.283>
11. Yu Liu, Xiao Lin, Hongyu Gong et al. // *J. Alloys Compd.* 2018. V. 749. P. 620.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.03.346>
12. Hahn G., Ewert J.-K., Denner C. et al. // *Chem. Cat. Chem.* 2016. V. 8. P. 2461.
<http://dx.doi.org/10.1002/cctc.201600391>
13. Xiaofei Zhang, Lixin Chen, Lala Meng. et al. // *Ceram. Int.* 2014. V. 40. P. 6937.
<https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2013.12.017>
14. Friebe L., Liu K., Obermeier B. et al. // *Chem. Mater.* 2007. V. 19. P. 2630. <https://doi.org/10.1021/cm062470j>
15. Sheikh Aamir Farooq, Ankush Raina, Sanjay Mohan. et al. // *Nanomater.* 2022. V. 12. P. 1323.
<https://doi.org/10.3390/nano12081323>
16. Sheikh Aamir Farooq, Ankush Raina, Sanjay Mohan et al. // *Nanomater.* 2022. V. 12. P. 1323.
<https://doi.org/10.3390/nano12081323>
17. Hwang Seong-Don, Remmes N.B., Dowben P.A., McIlroy D.N. // *J. Vac. Sci. Technol.* 1996. V. B14. P. 2957. <https://doi.org/10.1116/1.588942>
18. Fanping Meng, Bo Wang, Fangfang Ge, Feng Huang // *Surf. Coat. Technol.* 2012. V. 213. P. 77.
<https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2012.10.020>
19. Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л. // *Журн. неорган. химии.* 2020. Т. 65. С. 829. [Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. P. 898.
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1806017X>]
20. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // *Изв. АН. Сер. хим.* 2021. № 2. С. 283. [Shestakov V.A., Kosinova M.L. // *Russ. Chem. Bull., Int. Ed.* 2021. V. 70. № 2. P. 283.
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3083-9>]
21. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // *Журн. неорган. химии.* 2021. Т. 66. № 11. С. 1585. [Shestakov V.A., Kosinova M.L. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2021. V. 66. P. 1703. <https://doi.org/10.31857/S0044457X21110155>]
22. Шестаков В.А., Яковкина Л.В., Кичай В.Н. // *Журн. неорг. химии.* 2022. Т. 67. № 12. С. 1746.
<https://doi.org/10.31857/S0044457X22600608>
[Shestakov V.A., Yakovkina L.V., Kichay V.N. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2022. V. 67. № 12. P. 1956.
<https://doi.org/10.1134/S0036023622601179>]
23. Кузнецов Ф.А., Буждан Я.М., Коковин Г.А. // *Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук.* 1975. № 2. Вып. 1. С. 24.
24. Kuznetsov F.A., Titov V.A. *Proc. Int. Symp. on Advanced Materials.* September 24–30. Jpn., 1995. P. 16.
25. Термодинамические свойства индивидуальных веществ / Под ред. Глушко В.П. и др. М.: Наука, 1988. Т. 3. Кн. 2. 395 с.
26. Barin I. *Thermodynamical data of pure substances.* N.Y., 1989. 1739 p.

THERMODYNAMIC SIMULATION OF THE CVD PROCESS IN THE SYSTEM Ni–Si–C–H

V. A. Shestakov*, M. L. Kosinova

*Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences,
630090 Novosibirsk, Russia*

**e-mail: vsh@niic.nsc.ru*

Owing to its unique properties, oxygen-free ceramics are promising for use in various branches of technology. The inclusion of metals or their compounds in this ceramic significantly expands the possibilities of its application. Therefore, methods for the synthesis of such composites are being actively developed. One of the ways to obtain such films is the deposition from the gas phase. Thermodynamic modeling allows you to choose the conditions for this process. In this work, thermodynamic modeling of the CVD process in the Ni-Si-C-H system, where nickelocene and silane were precursors, was carried out. The results of the work can be useful for developing methods for obtaining film materials based on SiC and nickel-containing phases.

Keywords: thermodynamic simulation, Ni-Si-C-H system, chemical vapor deposition