

УДК 544.344.9:539.23

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ УСЛОВИЙ ФАЗООБРАЗОВАНИЯ В СИСТЕМАХ Si–O–C–H–He И Si–O–C–H–N–He

© 2025 г. В. А. Шестаков<sup>a, b, \*</sup>, М. Л. Косинова<sup>a</sup>

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

<sup>b</sup>Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет,  
ул. Ленинградская, 113, Новосибирск, 630008 Россия

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

Поступила в редакцию 18.10.2024 г.

После доработки 05.12.2024 г.

Принята к публикации 06.12.2024 г.

Проведено термодинамическое моделирование процесса синтеза пленок из газовой фазы в системах Si–O–C–H–He и Si–O–C–H–N–He при разложении гексаметилдисилоксана. При моделировании использован метод расчета химических равновесий, основанный на минимизации энергии Гиббса системы и реализованный с помощью Банка данных по свойствам материалов электронной техники. Показано, что в CVD-процессах таких систем могут быть получены различные фазовые комплексы, содержащие оксид, карбид и нитрид кремния. Результаты проведенного термодинамического моделирования могут быть полезны для разработки методик синтеза пленочных покрытий на основе таких фазовых комплексов.

**Ключевые слова:** термодинамическое моделирование, химическое осаждение из газовой фазы, тонкие пленки, гексаметилдисилоксан, оксид кремния, карбид кремния, нитрид кремния

DOI: 10.31857/S0044457X25040092, EDN: HPFQFK

### ВВЕДЕНИЕ

В течение последних шестидесяти лет активно проводятся исследования, посвященные разработке методов синтеза, изучению и определению областей использования аморфных или нанокристаллических композитов на основе фаз системы Si–O–C (диоксид кремния, карбид кремния, оксикарбид кремния). Регулярное появление обзоров с описанием проблем формирования керамики SiOC, основных методов ее синтеза, структуры, физико-химических свойств, функциональных и эксплуатационных характеристик свидетельствует о непрекращающемся интересе исследователей к данной теме [1–3]. Благодаря низкой плотности оксикарбида кремния, его термо-, химической и окислительной стойкости [4], а также набору функциональных свойств, который включает механические [1] и электрические характеристики [5], в том числе пьезоэлектрический эффект [6], материал перспективен для использования в таких областях, как катализ [7], хранение энергии [8–10], авиостроение [11], охрана окружающей среды [12], биомедицина [13, 14] и т.д.

Под термином “оксикарбид кремния” (SiOC) понимают углеродсодержащий  $\text{SiO}_x$ , в котором углерод и кислород образуют связи с кремнием, формируя смешанные тетраэдры  $\text{SiO}_{4-x}\text{C}_x$  (структурные единицы  $\text{SiO}_4$ ,  $\text{SiO}_3\text{C}$ ,  $\text{SiO}_2\text{C}_2$ ,  $\text{SiOC}_3$  и  $\text{SiC}_4$ ), в отличие от  $\text{SiO}_2$ , состоящего из тетраэдров  $\text{SiO}_4$ . Таким образом, аморфные материалы переменного состава  $\text{SiO}_x\text{C}_y$  имеют сложную структуру, состоящую из нанодоменов различного состава и строения [1, 15].

Широко используемым методом формирования массивной керамики SiOC является пиролиз кремнийорганических полимеров в атмосфере инертного газа при высоких температурах. Превращение полимерной в неорганическую структуру обычно завершается около 1073 К. При постепенном нагреве выше 1373 К начинают кристаллизоваться термодинамически стабильные фазы, такие как оксид ( $\text{SiO}_2$ ) и карбид кремния ( $\beta\text{-SiC}$ ) [1, 16]. Как правило, при этом образуется дополнительная фаза аморфного  $sp^2$ -гибридизованного углерода, диспергированная в микроструктуру керамики [5, 17, 18]. Ранее проведенные исследования показали, что углерод

Таблица 1. CVD-методы и условия синтеза пленок на основе фаз системы Si–O–C

Метод синтеза	Прекурсор	Доп. газ	$T_{\text{подложки}}, \text{K}$	Фазовый состав пленок	Литература
MOCVD	ГМДСО	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH} + \text{H}_2 + \text{Ar}$	1373	a-SiOC + C	[15]
HWCVD	ТЭОС	$\text{H}_2$	573, 2073*	a-SiOC	[30]
LCVD	ТЭОС	$\text{C}_2\text{H}_2$	>1774	a-SiC–SiO <sub>2</sub> + β-SiC	[31]
LCVD	ТЭОС	$\text{C}_2\text{H}_2$	1476 1674–1775 >1775	a-SiOC + a-SiO <sub>2</sub> ; a-SiOC + β-SiC; a-SiOC + β-SiC + Si	[32]

Примечание. MOCVD – химическое осаждение из газовой фазы при разложении металлоорганических соединений, HWCVD – CVD с горячей нитью (\* – температура нити), LCVD – лазерное CVD, а – аморфный.

является модификатором для изменения свойств композитов SiOC [17]. По данным [5], углеродная фаза отвечает за ряд полезных свойств оксикарбидов кремния, таких как регулируемый тепловой и электрический транспорт, пьезорезистивный эффект, поглощение электромагнитных волн, обратимое поглощение/высвобождение лития, настраиваемая поверхностная энергия, близкая к нулю ползучесть при высоких температурах и т.д. При этом упорядочение и варьируемое в широких пределах (0–58 мас. %) содержание углерода обеспечивают тонкую регулировку свойств, что напрямую влияет на вышеперечисленные функциональные характеристики [5, 7, 19].

Следует отметить, что основная часть исследований в этой области касается массивных материалов, в то время как пленкам уделяется гораздо меньше внимания. Методы синтеза покрытий SiOC подробно описаны в обзоре [20]. Для их получения используют различные методики, такие как спрей-пиролиз [21], центрифугирование (spin-coating) [22, 23], золь-гель метод [24], магнетронное распыление [25] и др. В случае химического осаждения из газовой фазы (CVD) удобными прекурсорами для получения пленок SiOC являются летучие кремнийорганические соединения. Существует большое число работ по низкотемпературному получению полимероподобных пленок гидрогенизированного оксикарбида кремния  $\text{SiO}_x\text{C}_y\text{:H}$  [26–29]. Однако известно немного работ по высокотемпературному синтезу CVD-покрытий SiOC. Это отмечают также авторы [15]. В табл. 1 на примере работ [15, 30–32] представлены различные подходы к синтезу покрытий на основе фаз системы Si–O–C методом CVD. Для получения покрытий SiOC используют разные способы. В качестве исходных веществ применяют гексаметилдисилоксан (ГМДСО), гексаметилдисилазан и тетраэтоксисилан (ТЭОС). Использование различных методов осаждения и исходных газовых смесей приводит к получению пленок различного состава.

В работах [33–35] проведено термодинамическое моделирование процесса фазообразования в системе Si–O–C в области высоких температур. Подобное моделирование CVD-процесса позволяет прогнозировать его результаты, поэтому его проведение до начала экспериментальных исследований является целесообразным. В процессе расчета по входным параметрам (состав газовой фазы, температура реактора, общее давление в системе) определяют количества конденсированных фаз и молекулярных форм газовой фазы, находящихся в термодинамическом равновесии. На основании результатов расчета строят CVD-диаграмму, отражающую ожидаемый фазовый состав полученной пленки в зависимости от выбранных параметров процесса. Моделирование позволяет также установить химические реакции, определяющие положение пограничных линий на таких диаграммах, что дает дополнительные возможности управления CVD-процессом [36–39]. Примером эффективности такого моделирования могут быть работы [40, 41]. В последней из них результаты расчета не только полностью соответствуют экспериментальным данным по фазовому составу полученных пленок, но и позволяют объяснить некоторые особенности процесса.

Цель настоящей работы – определение возможности получения покрытий на основе оксида, карбида и нитрида кремния из гексаметилдисилоксана  $[(\text{CH}_3)_2\text{Si}]_2\text{O}$ . Для этого исследовано влияние содержания кислорода и аммиака в исходной газовой смеси с данным прекурсором на результаты CVD-процесса.

## ТЕРМОДИНАМИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ

### Методика термодинамического расчета

Использованный в данной работе алгоритм расчета состава газовой фазы и находящихся

**Таблица 2.** Молекулярные формы газовой фазы и конденсированные фазы, которые содержатся в БД СМЭТ, ИНХ СО РАН и учитывались при моделировании\*

Молекулярные формы газовой фазы	Конденсированные фазы
Si <sub>3</sub> , Si <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub> , SiO, O <sub>3</sub> , O <sub>2</sub> , SiH <sub>4</sub> , SiH <sub>3</sub> , SiH <sub>2</sub> , SiH, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, HO <sub>2</sub> , HO, H <sub>2</sub> , Si <sub>2</sub> C, SiC, C <sub>3</sub> O <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> O, CO <sub>2</sub> , CO, SiC <sub>4</sub> H <sub>12</sub> , SiC <sub>3</sub> H <sub>10</sub> , SiC <sub>2</sub> H <sub>8</sub> , SiCH <sub>6</sub> , H <sub>8</sub> SiC <sub>2</sub> , H <sub>6</sub> SiC, H <sub>6</sub> C <sub>2</sub> O, H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>3</sub> (2), H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (2), H <sub>4</sub> C <sub>2</sub> O(2), H <sub>2</sub> C <sub>2</sub> O, H <sub>4</sub> CO, H <sub>3</sub> CO(2), H <sub>2</sub> CO <sub>2</sub> (3), H <sub>2</sub> CO, HCO <sub>2</sub> , HCO, C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> , C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> (2), C <sub>3</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> H, C <sub>2</sub> H <sub>6</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> H <sub>2</sub> , C <sub>2</sub> H, CH <sub>4</sub> , CH <sub>3</sub> , CH <sub>2</sub> , CH, C <sub>5</sub> , C <sub>4</sub> , C <sub>3</sub> , C <sub>2</sub> , SiN, NO <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>4</sub> , N <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> O, NO <sub>2</sub> , NO, N <sub>3</sub> , N <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , HNO <sub>3</sub> , HNO <sub>2</sub> , HNO, N <sub>3</sub> H, N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , H <sub>2</sub> N <sub>2</sub> , H <sub>3</sub> N, HN, C <sub>7</sub> N <sub>2</sub> , C <sub>7</sub> N, CN C, He, H, O, Si.	Si, SiO, SiO <sub>2</sub> (8)**, H <sub>2</sub> O, SiC(2), C(графит), Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>

\*В скобках указано число учитываемых изомеров молекулярных форм газовой фазы либо состояний конденсированной фазы.

\*\*Фактически в интервале до 848 К образуется α-кварц, далее до 1185 К – β-кварц, а затем β-кристаллит.

в равновесии с ней конденсированных фаз основан на минимизации свободной энергии Гиббса рассматриваемой системы и описан в работе [42]. В процессе моделирования использованы следующие допущения:

1. В системе присутствуют конденсированные фазы постоянного состава и равновесный идеальный газ, образованный из молекулярных форм.<sup>1</sup>

2. Состав системы в зоне осаждения определяется элементарным составом входной газовой смеси.

3. CVD-процесс протекает в квазиравновесном режиме.

4. Подложка в условиях процесса является химически инертной как к реагентам, так и к продуктам реакции.

В расчетах применяли стандартное программное обеспечение Банка данных по свойствам материалов электронной техники (БД СМЭТ, ИНХ СО РАН) [43]. В качестве входной термодинамической информации использовали содержащиеся в базе данных стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ ( $\Delta_f H^0(298\text{ K})$ ,  $S^0(298\text{ K})$ ,  $C_p^0 = f(T)$ ), взятые из работы [44]. Расчеты проводили для интервала температур 373–1273 К. Исследовали следующие процессы:

1. CVD-процесс термического разложения  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  ( $P = 13.33\text{--}1333\text{ Па}$ ).

2. CVD-процесс в системе  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O} + n\text{O}_2$  ( $P = 13.33\text{ Па}$ ,  $n = 1\text{--}5$ ).

3. CVD-процесс в системе  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O} + m\text{NH}_3$  ( $P = 13.33\text{ Па}$ ,  $m = 1\text{--}5$ ).

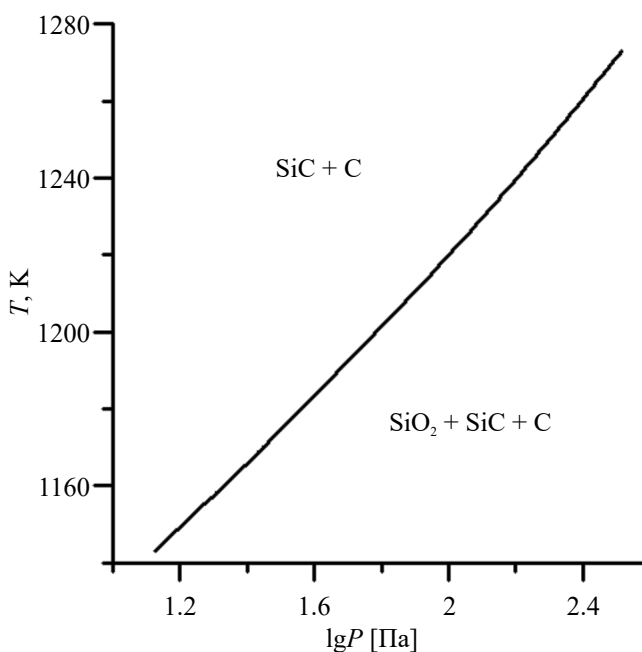
Моделирование двух последних процессов проводили при общем давлении в системе 13.33 Па,

так как в экспериментах по осуществлению CVD-процесса обычно используется давление в реакторе, близкое к этому значению. Во всех случаях предполагалось присутствие в системе гелия в качестве газа-носителя. В процессе расчета учитывали возможность образования в системе молекулярных форм газовой фазы и конденсированных фаз, указанных в табл. 2.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

### Термическое разложение гексаметилдисилоксана

Равновесный фазовый состав продуктов термического распада  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$ , образование которых можно ожидать в диапазоне температур  $T = 1113\text{--}1273\text{ К}$  при общем давлении в реакторе  $P = 13.33\text{--}1333\text{ Па}$ , представлен в виде CVD-диаграммы на рис. 1. Как показали расчеты, при



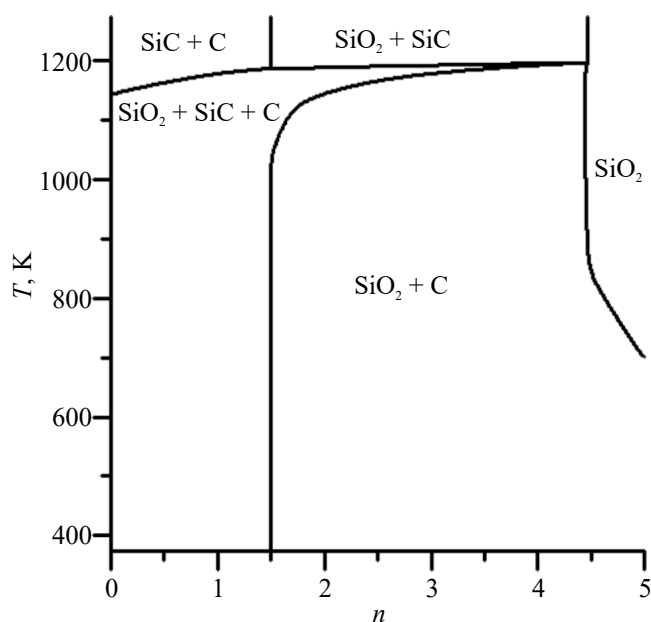
**Рис. 1.** CVD-диаграмма процесса термического разложения  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O}$  при изменении общего давления в реакторе.

<sup>1</sup> Образование фаз переменного состава не учитывается по причине отсутствия необходимой информации об их термодинамических свойствах.

**Таблица 3.** Химические реакции, отвечающие за положение пограничных линий на представленных рисунках

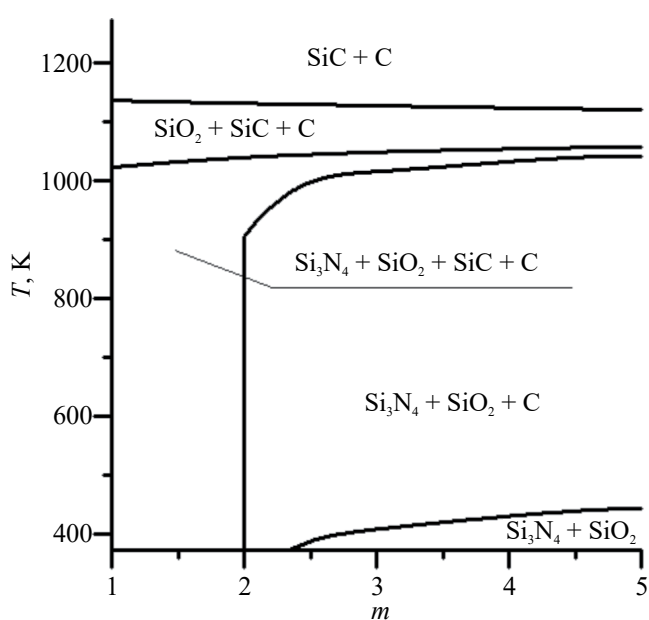
Пограничная линия	Химическая реакция*
$\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C} \mid \text{SiC} + \text{C}$	$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$
$\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C} \mid \text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$
$\text{SiO}_2 + \text{C} \mid \text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$	$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$
$\text{SiC} + \text{C} \mid \text{SiO}_2 + \text{SiC}$	$\text{C} + \text{SiC} + 2\text{O}_2 = \text{SiO}_2 + 2\text{CO}$
$\text{SiO}_2 + \text{C} \mid \text{SiO}_2$	$\text{CO}_2 + \text{C} = 2\text{CO}$
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C} \mid \text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$	$\text{Si}_3\text{N}_4 + 3\text{C} = 3\text{SiC} + 2\text{N}_2$
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 + \text{C} \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$	$\text{SiO}_2 + 3\text{C} = \text{SiC} + 2\text{CO}$
$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 \mid \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 + \text{C}$	$\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$

\* Предполагается, что равновесие смещается в направлении прямой реакции при повышении температуры.


**Рис. 2.** CVD-диаграмма процесса в системе  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O} + n\text{O}_2$  при варьировании содержания кислорода в исходной газовой смеси.

**Таблица 4.** Содержание кристаллических фаз и молекулярных форм газовой фазы при 1223 К в зависимости от содержания кислорода ( $n$ , моль) в исходной газовой смеси

$n$ , моль	$\text{SiO}_2$	$\text{SiC}$	$\text{C}$	$\text{H}_2$	$\text{CO}$	$\text{H}_2\text{O}_g$	$\text{CO}_2$
0.0	0.00	2.00	3.00	9.00	1.00	0.00	0.00
1.0	0.00	2.00	1.00	9.00	3.00	0.00	0.00
1.5	0.00	2.00	0.00	9.00	4.00	0.00	0.00
2.0	0.33	1.66	0.00	9.00	4.34	0.00	0.00
3.0	1.00	1.00	0.00	9.00	5.00	0.00	0.00
4.0	1.66	0.33	0.00	9.00	5.67	0.00	0.00
4.5	2.00	0.00	0.00	9.00	6.00	0.00	0.00
5.0	2.00	0.00	0.00	8.32	5.68	0.68	0.31


**Рис. 3.** CVD-диаграмма процесса в системе  $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O} + m\text{NH}_3$  при варьировании содержания аммиака в исходной газовой смеси.

разложению этого соединения могут формироваться фазовые комплексы  $\text{SiC} + \text{C}$  и  $\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$ , причем образованию первого из них способствуют понижение давления и повышение температуры. Реакция, отвечающая за положение на рисунке пограничной линии  $\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C} \mid \text{SiC} + \text{C}$ , показана в табл. 3.

#### Процесс CVD в системе $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O} + n\text{O}_2$

На рис. 2 представлены области существования конденсированных фаз, образующихся при термическом разложении смесей ГМДСО и кислорода в зависимости от температуры реактора и состава исходной газовой смеси. Как видно из рисунка, кроме оксида кремния в процессе CVD этой системы можно ожидать получения

четырёх фазовых комплексов:  $\text{SiC} + \text{C}$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{SiC}$  и  $\text{SiO}_2 + \text{C}$ . Следует отметить, что при использовании этих смесей можно получить комплекс  $\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ , не содержащий графита. Изменение содержания кристаллических фаз и молекулярных форм газовой фазы вдоль изотермы 1223 К, проходящей через эту область, показано в табл. 4. Химические реакции, отвечающие за положение пограничных линий на рис. 2, приведены в табл. 3.

#### Процесс CVD в системе $[(\text{CH}_3)_3\text{Si}]_2\text{O} + m\text{NH}_3$

Результат CVD-процесса в указанной системе в зависимости от температуры реактора и содержания аммиака ( $m$ , моль) в исходной газовой смеси представлен на рис. 3. Как видно из рисунка,

в CVD-процессе этой системы возможно образование пяти различных фазовых комплексов:  $\text{SiC} + \text{C}$ ,  $\text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 + \text{SiC} + \text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2 + \text{C}$ ,  $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiO}_2$ . В отличие от предыдущей системы, область образования фазового комплекса, не содержащего графит, расположена при сравнительно низких температурах. Реакции, отвечающие положению пограничных линий на рис. 3, приведены в табл. 2.

### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Выполнено термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы пленок с использованием в качестве прекурсора гексаметилдисилоксана. Смоделированы CVD-процессы термического разложения этого соединения, а также его смесей с кислородом и аммиаком.

Показана возможность использования ГМДСО, а также указанных выше смесей для получения пленок разного состава, содержащих оксид, карбид и нитрид кремния. Рассчитаны соответствующие CVD-диаграммы. Полученные результаты позволяют определить условия формирования пленок, в которых возможно образование различных фазовых комплексов, в том числе не содержащих графит.

Если при каких-либо условиях, согласно моделированию, ожидается образование фазового комплекса, например  $\text{SiO}_2 + \text{SiC}$ , и известно, что на его основе возможно образование соединения переменного состава  $\text{SiC}_x\text{O}_y$ , то, несмотря на отсутствие данных о его термодинамических свойствах, в эксперименте не исключено его образование.

Установлены реакции, отвечающие положению пограничных линий на CVD-диаграммах. Важно отметить, что эти реакции могут быть использованы для изменения условий, при которых в системе образуются те или иные фазовые комплексы. Таким образом, их использование дает дополнительные возможности управления CVD-процессом.

### ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

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

### КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Stabler C., Ionescu E., Graczyk-Zajac M. et al. // J. Am. Ceram. Soc.* 2018. V. 101. P. 4817. <https://doi.org/10.1111/jace.15932>
2. *Colombo P., Mera G., Riedel R. et al. // J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. P. 1805. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>
3. *Riedel R., Mera G., Hauser R. et al. // J. Ceram. Soc. Jpn.* 2006. V. 114. P. 425. <http://dx.doi.org/10.2109/jcersj.114.425>
4. *Linck C., Ionescu E., Papendorf B. et al. // Int. J. Mater. Res.* 2012. V. 103. P. 31. <https://doi.org/10.3139/146.110625>
5. *Rosenburg F., Balke B., Nicoloso N. et al. // Molecules.* 2020. V. 25. P. 5919. <https://doi.org/10.3390/molecules25245919>
6. *Roth F., Schmerbauch C., Ionescu E. et al. // J. Sens. Sens. Syst.* 2015. V. 4. P. 133. <https://doi.org/10.5194/jsss-4-133-2015>
7. *Liu J., Tian C., Jiang T. et al. // J. Eur. Ceram. Soc.* 2023. V. 43. P. 3191. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2023.02.045>
8. *Xia K., Liu X., Liu H. et al. // Electrochim. Acta.* 2021. V. 372. P. 137899.
9. *Mujib S.B., Cuccato R., Mukherjee S. et al. // Ceram. Int.* 2020. V. 46. P. 3565. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.10.074>
10. *Graczyk-Zajac M., Reinold L.M., Kaspar J. et al. // Nanomaterials.* 2015. V. 5. P. 233. <https://doi.org/10.3390/nano5010233>
11. *Tang H., Wang K., Ren K. et al. // Ceram. Inter.* 2023. V. 49. P. 20406. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2023.03.169>
12. *Dong B.-B., Wang F.-H., Yang M.-Y. et al. // J. Membr. Sci.* 2019. V. 579. P. 111. <https://doi.org/10.1016/j.memsci.2019.02.066>
13. *Zhuo R., Colombo P., Pantano C., Vogler E.A. // Acta Biomater.* 2005. V. 1. P. 583. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.05.005>
14. *Arango-Ospina M., Xie F., Gonzalo-Juan I. et al. // Appl. Mater. Today.* 2020. V. 18. P. 100482. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2019.100482>
15. *Liu H., ul Haq Tariq N., Han R. et al. // J. Non-Cryst. Solids.* 2022. V. 575. P. 121204. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121204>
16. *Iastrenski M.F., da Silva P.R.C., Tarley C.R.T., Segatelli M.G. // Ceram. Int.* 2019. V. 45. P. 21698. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.07.170>
17. *Wen Q., Yu Z., Riedel R. // Prog. Mater. Sci.* 2020. V. 109. P. 100623. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100623>
18. *Widgeon S.J., Sen S., Mera G. et al. // Chem. Mater.* 2010. V. 22. P. 6221. <https://doi.org/10.1021/cm1021432>
19. *Breval E., Hammond M., Pantano C.G. // J. Am. Ceram. Soc.* 1994. V. 77. P. 3012. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1994.tb04538.x>
20. *Lu K., Erb D. // Int. Mater. Rev.* 2018. V. 63. P. 139. <https://doi.org/10.1080/09506608.2017.1322247>
21. *Tian Z., Zhu W., Yan X., Su D. // Materials.* 2022. V. 15. P. 6395. <https://doi.org/10.3390/ma15186395>

22. Ricohermoso E.III, Klug F., Schlaak H. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2022. V. 19. P. 149. <https://doi.org/10.1111/ijac.13800>
23. Ricohermoso E.III, Klug F., Schlaak H. et al. // J. Eur. Ceram. Soc. 2021. V. 41. P. 6377. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.07.001>
24. Soraru G.D., D'Andrea G., Campostrini R. et al. // J. Am. Ceram. Soc. 1995. V. 78. P. 379. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1995.tb08811.x>
25. Ryan J.V., Colombo P., Howell J.A., Pantano C.G. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2010. V. 7. P. 675. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02374.x>
26. Mandracci P., Rivolo P. // Coatings. 2023. V. 13. P. 1075. <https://doi.org/10.3390/coatings13061075>
27. Hong N., Zhang Y., Sun Q. et al. // Materials. 2021. V. 14. P. 4827. <https://doi.org/10.3390/ma14174827>
28. de Freitas A.S.M., Maciel C.C., Rodrigues J.S. et al. // Vacuum. 2021. V. 194. P. 110556. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2021.110556>
29. Gilman A.B., Zinoviev A.V., Kuznetsov A.A. // High Energy Chem. 2022. V. 56. P. 468. [Гильман А.Б., Зинovieв А.В., Кузнецов А.А. // Хим. выс. энергий. 2022. Т. 56. С. 470. <https://doi.org/10.1134/S0018143922060078>]
30. Balderas I.E.G., Ruiz C.M., Andres E.R. et al. // Int. J. Appl. Ceram. Technol. 2024. V. 21. P. 3319. <https://doi.org/10.1111/ijac.14796>
31. Yu S., Tu R., Ito A., Goto T. // Mater. Lett. 2010. V. 64. P. 2151. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2010.07.022>
32. Yu S., Tu R., Goto T. // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. P. 403. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2015.10.029>
33. Jacobson N.S., Opila E.J. // Metall. Trans. A. 1993. V. 24. P. 1212. <https://doi.org/10.1007/BF02657254>
34. Sevast'yanov V.G., Ezhov Yu.S., Simonenko E.P., Kuznetsov N.T. Materials Science Trans. Forum. Tech. Publications, Switzerland. 2004. V. 457–460. P. 59. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.457-460.59>
35. Лебедев А.С., Еремяшев В.Е., Трофимов Е.А., Анфилогов В.Н. // Докл. АН. 2019. Т. 484. № 5. С. 559. <https://doi.org/10.1134/S0012500819020046>
36. Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л. // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 11. С. 1983. <https://doi.org/1066-5285/19/6811-1983>
37. Шестаков В.А., Селезнев В.А., Мутилин С.В. и др. // Журн. неорган. химии. 2023. Т. 68. № 5. С. 651. <https://doi.org/10.1134/S0036023623600491>
38. Шестаков В.А., Косинова М.Л. // Журн. неорган. химии. 2024. Т. 64. № 1. С. 43. <https://doi.org/10.31857/S0044457X24010059>
39. Shestakov V.A., Kosinova M.L. // Russ. J. Phys. Chem. A. 2024. V. 98. № 9. P. 2007. <https://doi.org/10.1134/S0036024424701140>
40. Суляева В.С., Шестаков В.А., Румянцев Ю.М., Косинова М.Л. // Неорган. материалы. 2018. Т. 54. № 2. С. 146. <https://doi.org/10.1134/S0020168518020152>
41. Шестаков В.А., Яковкина Л.В., Кичай В.Н. // Журн. неорган. химии. 2022. Т. 67. № 12. С. 1746. <https://doi.org/10.31857/S0044457X22600608>
42. Кузнецов Ф.А., Бурждан Я.М., Коковин Г.А. // Изв. СО АН СССР. Сер. хим. наук. 1975. № 2. № 1. С. 24.
43. Kuznetsov F.A., Titov V.A. Proc. Int. Symp. on Advanced Materials (September 24–30, 1995). Jpn., P. 16.
44. Термодинамические свойства индивидуальных веществ. / Под ред. Глушко В.П. и др. М.: Наука, 1988. Т. 3. Кн. 2. 395 с.

## THERMODYNAMIC MODELING OF PHASE FORMATION CONDITIONS IN THE Si–O–C–H–He AND Si–O–C–H–N–He SYSTEMS

V. A. Shestakov<sup>a, b, \*</sup>, M. L. Kosinova<sup>a</sup>

<sup>a</sup>Nikolaev Institute of Inorganic Chemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, 630090 Russia

<sup>b</sup>Novosibirsk State University of Architecture and Civil Engineering, Novosibirsk, 630008 Russia

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

Thermodynamic modeling of the film synthesis process from the gas phase in the Si–O–C–H–He and Si–O–C–H–N–He systems during the decomposition of hexamethyldisiloxane was performed. The modeling used the method for calculating chemical equilibria based on minimizing the Gibbs energy of the system, implemented using the Data Bank on the properties of electronic materials. It was shown that various phase complexes containing silicon oxide, carbide, and nitride can be obtained in CVD processes of such systems. The results of the thermodynamic modeling can be useful for developing methods for the synthesis of film coatings based on such phase complexes.

**Keywords:** thermodynamic modeling, chemical vapor deposition, thin films, hexamethyldisiloxane, silicon oxide, silicon carbide, silicon nitride