УДК 66-971; 66-914.5
DOI dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-58-63

Термодинамическая оценка возможности осаждения боридов кремния из их галогенидов

© 2017 г. **П.А. Тимофеев, А.Н. Тимофеев**

Московский государственный технический университет (МГТУ) им. Н.Э. Баумана, г. Москва

ОАО «Композит», г. Королев

Статья поступила в редакцию 28.11.16 г., доработана 15.12.16 г., подписана в печать 19.12.16 г.

Представлены результаты прогнозного расчета необходимых термодинамических характеристик (энтальпии, энтропии, теплоемкости) силицидов бора для термодинамического анализа системы Si–B–Cl–H, проведенного с помощью программного комплекса TERRA. Рассмотрены варианты, при которых в реакционной смеси образуются конденсированные фазы SiB_4 и SiB_6. Для оценки параметров процесса (температуры, давления, соотношения исходных реагентов) химического осаждения из газовой фазы боридов кремния выполнены термодинамические расчеты системы Si–B–Cl–H, образованной посредством $SiCl_4$, BCl_3, H_2, для диапазонов температур 1000–2200 K и давлений 0,00001–0,1 МПа. Показано, что термодинамическая стабильность в системе Si–B–Cl высших хлоридов с понижением давления падает, увеличивается доля низших, т.е. происходит деструкция исходных хлоридов кремния и бора, но при этом конденсированные фазы SiB_4 и SiB_6 не образуются, – их появлению способствует введение водорода. Определено, что, варьируя параметрами процесса химического осаждения из газовой фазы, можно получать как однофазные, так и многофазные покрытия. Полученные в данной работе результаты представляют научный и практический интерес для разработчиков различных технологических процессов (газофазных, жидкофазных и пр.) получения боридов кремния.

Ключевые слова: силициды, бориды, термодинамические расчеты, энтропия, композиционный материал.

Тимофеев П.А. – аспирант кафедры «Ракетно-космические композитные материалы и конструкции» МГТУ им. Н.Э. Баумана (105005, г. Москва, 2-я Бауманская ул., 5, стр. 1), инженер-технолог ОАО «Композит» (141070, Московская обл., г. Королев, ул. Пионерская, 4). E-mail: pa.timofeev@gmail.com.

Тимофеев А.Н. – докт. техн. наук, 1-й зам. ген. директора ОАО «Композит». E-mail: a_timofeev@mail.ru.

Для цитирования: *Тимофеев П.А., Тимофеев А.Н.* Термодинамическая оценка возможности осаждения боридов кремния из их галогенидов // Изв. вузов. Порошк. металлургия и функц. покрытия. 2017. No. 1. С. 58–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-58-63.

Timofeev P.A., Timofeev A.N.

Thermodynamic assessment of capability for deposition of silicon borides from their halogenides

The paper presents the results of predictive calculation of boron silicide thermodynamic properties (enthalpy, entropy, heat capacity) required for the thermodynamic analysis of the Si–B–Cl–H system conducted by means of the TERRA software. The paper considers cases of SiB_4 and SiB_6 condensed phase formation in the reaction mixture. The chemical vapor deposition parameters (temperature, pressure, the ratio of initial reagents) of silicon borides were evaluated by thermodynamic calculations of the Si–B–Cl–H system formed by the $SiCl_4$, BCl_3, and H_2 for a temperature range of 1000–2200 K and a pressure range of 0,00001–0,1 MPa. The paper demonstrates that thermodynamic stability of higher chlorides in the Si–B–Cl system decreases with decrease in pressure, while the proportion of lower chlorides increases, i.e. degradation of initial silicon and boron chlorides occurs, but condensed phases SiB_4 and SiB_6 do not form – their appearance is facilitated by hydrogen introduction. It was determined that both single-phase and multiphase coatings can be produced by varying the chemical vapor deposition parameters. The results obtained in this paper are of scientific and practical interest for the developers of various silicon boride production processes (gas phase, liquid phase, etc.).

Keywords: silicides, borides, thermodynamic calculations, entropy, composite material.

Timofeev P.A. – postgraduate student, Department «Rocket and space composite materials and structures», Bauman Moscow State Technology University n.a. N.E. Bauman (105005, Russia, Moscow, 2-nd Baumanskaya str., 5, build 1), ingeneer of JCS «Kompozit» (141070, Russia, Moscow region, Korolev city, Pionerskaya str., 4). E-mail: pa.timofeev@gmail.com.

Timofeev A.N. – Dr. Sci. (Tech)., vice-director of JCS «Kompozit». E-mail: a_timofeev@mail.ru.

Citation: *Timofeev P.A., Timofeev A.N.* Termodinamicheskaya otsenka vozmozhnosti osazhdeniya boridov kremniya iz ikh galogenidov. *Izv. vuzov. Poroshk. metallurgiya i funkts. pokrytiya*. 2017. No. 1. P. 58–63. DOI: dx.doi.org/10.17073/1997-308X-2017-1-58-63.

Введение

Силициды бора, обладающие комплексом уникальных характеристик, продолжают привлекать внимание многих ученых. Их применение в качестве защитных покрытий или керамической матрицы композита позволит расширить круг окислительно-стойких материалов для различных условий эксплуатации.

Несмотря на то, что изучению взаимодействия кремния с бором посвящено достаточно большое число работ, пока нет единого мнения о фазах, которые образуются в системе Si—B. К настоящему времени в той или иной степени описаны соединения составов Si_2B, SiB_3, SiB_4, SiB_6, SiB_n (n = 10÷14). Однако, по утверждению авторов работ [1, 2], в системе Si—B (рис. 1) достоверным можно считать существование двух химических соединений — SiB_4 и SiB_6, свойства которых представлены в табл. 1.

В работе [3] отмечается исключительно высокое сопротивление действию тепловых ударов изделий из этих силицидов. Трещины в образцах не наблюдались после 50-кратных нагревов и охлаждений от 1373 до 293 К. Растрескивание также не происходит и при погружении в воду после нагрева до T = 1373 К. Предполагается, что силициды бора по окислительной стойкости не уступают таким соединениям, как SiC, Si_3N_4, ZrB_2, TiB_2, BN и B_4C.

Таблица 1. **Свойства боридов кремния [2, 4, 5–8]**

Характеристика	SiB_4	SiB_6
Содержание Si, мас.%	39,36	30,20
Кристаллическая решетка, нм:	Гексаг.	Ромб.
a	0,6330	1,43923
b	–	1,8267
c	1,2736	0,98852
Плотность, кг/м^3:		
рентгеновская	2412	2375
пикнометрическая	2400	2430
Температура плавления, К	1543	2137
Микротвердость, ГПа	20–25	27,2–29,6
Теплопроводность при T = 343 К, Вт/(м·К)	9,5	9,54
Коэффициент термического расширения (при T = 293÷1273 К) $\alpha \cdot 10^6$, К$^{-1}$	5,8	5,1

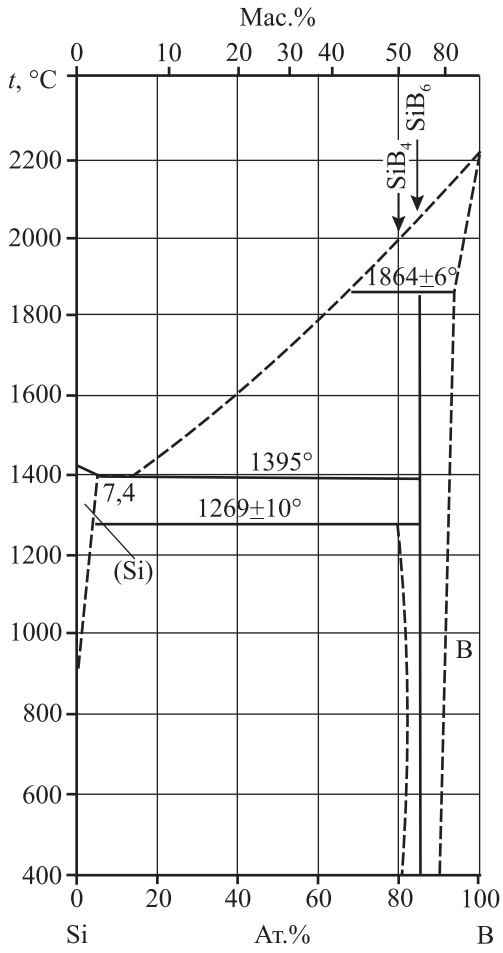

Рис. 1. Диаграмма состояния системы Si–B [2]

Для формирования высокоплотных покрытий и керамических матриц композиционых материалов выбран (как один из наиболее перспективных) метод химического осаждения из газовой фазы.

Разработка процесса химического осаждения из газовой фазы начинается, как правило, с термодинамического анализа системы, образованной исходными реагентами, с целью оценки влияния параметров процесса (температуры, давления, соотношения реагентов) на равновесный состав, включающий конденсированнные фазы. Для получения SiB_4 и SiB_6 предлагается использовать смесь таких исходных реагентов, как $SiCl_4$, BCl_3 и H_2. Однако отсутствие надежных и согласованных термодинамических свойств силицидов бора создает неопределенность при анализе равновесного состава. В настоящее время лишь для соединения SiB_4 проведена оценка термодинамических характеристик [4], но при этом авторы в расчетах принимали температуру плавления равной 2173 К, в то время как уже установлено [1—3], что SiB_4 плавится при T ~ 1543 К.

В данной работе предпринята попытка в рам-

ках единых прогнозных методик рассчитать необходимые термодинамические характеристики силицидов бора и провести термодинамический анализ системы Si—B—Cl—H.

Методика исследований

Для оценки стандартных энтальпий образования силицидов бора был применен метод, предложенный в работе [9]. Он основан на понятии энергии образования молекулы соединения, приведенной к единице ее среднего заряда, и ее связи с числом атомов в молекуле.

Основными положениями методики являются следующие. Для бинарных (псевдобинарных) родственных соединений в системе A—B вводится понятие о среднем заряде (Z) молекулы A_xB_y:

$$Z = \frac{x}{x+y}N(\mathrm{A}) + \frac{y}{x+y}N(\mathrm{B}),$$

где N(A), N(B) — заряды атомов A и B (номера этих элементов в Периодической системе).

Для каждого соединения вводится параметр $|E|$ — средняя энергия связи, определяемая из соотношения

$$|E|_{(\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y)} = \frac{\Delta_f H^0_{298}(\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y)}{N_\mathrm{A} Z(\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y)} \text{ [Дж/заряд молекулы]},$$

где N_A — число Авогадро. Для каждого j-го соединения конкретной системы A—B рассчитывают величины $|E|_j$ по известным (справочным) значениям $\Delta_f H^0_{298}$. В случае, когда величины $\Delta_f H^0_{298}(\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y)$ корректны, зависимость $|E|_j = f(x + y)$ является линейной вида [10]

$$|E|_j = \varphi(x + y),$$

где φ — коэффициент, характерный для каждой системы.

По рассчитанным значениям $|E|_j$ находится явный вид зависимости, т.е. численное значение φ.

Для расчета энтальпии образования родственных соединений решается обратная задача:

$$\Delta_f H^0_{298}(\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y) = |E|_j Z(\mathrm{A}_x\mathrm{B}_y) N_\mathrm{A}.$$

Среди известных силицидов бора только для SiB_4 в работе [11] вычислена стандартная энтальпия (–26 990 Дж/моль). В соответствии с предложенной методикой была рассчитана стандартная энтальпия образования гексаборида кремния: $\Delta_f H^0_{298}(SiB_6) \approx -32\,000$ Дж/моль.

Среди способов для оценочных расчетов энтропии силицидов бора, требующих минимальных данных о соединениях, были выбраны два:

1) метод Г. Герцена [12], в основе которого лежит эмпирическая формула, предложенная им для неорганических соединений:

$$S^0_{298} = K_r m (M/C_{p,298})^{1/3}.$$

Здесь M — молекулярная масса соединения, m — число атомов в молекуле, $C_{p,298}$ — изобарная теплоемкость вещества при температуре 298 K, K_r — константа, рассчитываемая по формуле

$$K_r = 33{,}5\frac{x^2 e^x}{(e^x - 1)^2},$$

где $x = 42{,}4/M_\mathrm{b}$; M_b — молекулярная масса бора;

2) метод Д.Ш. Цагарейшвили, в основе которого лежит формула, выведенная в [13] для вычисления стандартных энтропий интерметаллидов, карбидов, боридов и других твердых веществ, согласно которой

$$S^0_{298}(c) = \sum_{i=1}^{2} n_i(k) S^0_{298i}(k)\sqrt{T_{mi}(k)/T_m(c)},$$

где $S^0_{298}(c)$ и $S^0_{298i}(k)$ — стандартные энтропии соединения и составляющих его компонентов; $n_i(k)$ — числа атомов компонентов; $T_{mi}(k)$ и $T_m(c)$ — температуры плавления каждого компонента и их соединения.

Полученные результаты и их обсуждение

В качестве тестовых соединений выбраны карбиды кремния, титана, циркония, гафния и бориды титана, циркония, гафния.

В табл. 2 представлены результаты расчета стандартных энтропий выбранных соединений в сравнении со справочными данными.

Анализ результатов расчетов методами Герцена и Цагарейшвили показывает, что более приемлемым является второй, дающий меньшую погрешность.

С использованием справочных значений энтропии кремния и бора [14] получено:

$$S^0_{298}(SiB_4) = 49{,}08 \text{ Дж/(моль·K)},$$

$$S^0_{298}(SiB_6) = 54{,}16 \text{ Дж/(моль·K)}.$$

Известно, что теплоемкость связана с характеристической температурой Дебая и температурой плавления соединения, что позволило в работе

Таблица 2. **Результаты расчета стандартных энтропий**

Соединение	$S^0_{298}(c)$, Дж/(моль·К) [4]	$S^0_{298}(c)$, Дж/(моль·К)			
		Метод Герцена	Погрешность, %	Метод Цагарейшвили	Погрешность, %
β-SiC	16,61	30,4	83	20,4	22,8
TiC	24,23	32,6	35	30,9	27,5
ZrC	33,30	37,2	12	35,04	5,2
HfC	40,08	44,66	11,5	38,98	2,7
TiB_2	28,83	38,34	33	34,29	17,4
ZrB_2	35,94	43,44	21	40,16	13,6
HfB_2	42,68	52,13	22	46,20	11,5

Таблица 3. **Расчетные термодинамические характеристики силицидов бора**

Соединение	$\Delta_f H^0_{298}$, Дж/моль	S^0_{298}, Дж/(моль·К)	$C_p(T)$, Дж/(моль·К)	$H^0_{298} - H^0_0$, Дж/моль
SiB_4	–26990	49,08	$115{,}15 + 19{,}45\cdot10^{-3}T - 47{,}25\cdot10^5T^{-2}$	8665,02
SiB_6	–32000	54,16	$161{,}21 + 27{,}23\cdot10^{-3}T - 66{,}15\cdot10^5T^{-2}$	12214,32

[11] вычислить атомарную теплоемкость SiB_4 и, соответственно, молярную теплоемкость данного соединения. Предполагая линейную зависимость теплоемкости боридов кремния от содержания бора в соединении, получаем следующие температурные зависимости теплоемкости для SiB_4 и SiB_6:

$$C_p(SiB_4) = 115{,}15 + 19{,}45\cdot10^{-3}T - 47{,}25\cdot10^5T^{-2} \text{ [Дж/(моль·К)]},$$

$$C_p(SiB_6) = 161{,}21 + 27{,}23\cdot10^{-3}T - 66{,}15\cdot10^5T^{-2} \text{ [Дж/(моль·К)]}.$$

Значения $H^0_{298} - H^0_0$, которые также вводятся в базу данных индивидуальных веществ программы термодинамического расчета состава фаз гетерогенных систем (программа TERRA, разработчик — МГТУ им. Н.Э. Баумана), рассчитывали по методу автора работы [15]:

$$H^0_{298} - H^0_0 = \alpha_0(T - T_1) + {}^1/_2\alpha_1(T^2 - T_1^2) - \alpha_2(T^{-1} - T_1^{-1}),$$

где коэффициенты являются коэффициентами уравнения теплоемкости

$$C_p = \alpha_0 + \alpha_1T + \alpha_2T^{-2}.$$

В табл. 3 приведены расчетные значения термодинамических характеристик силицидов бора, которые были введены в базу данных программного комплекса TERRA. Термодинамические расчеты в

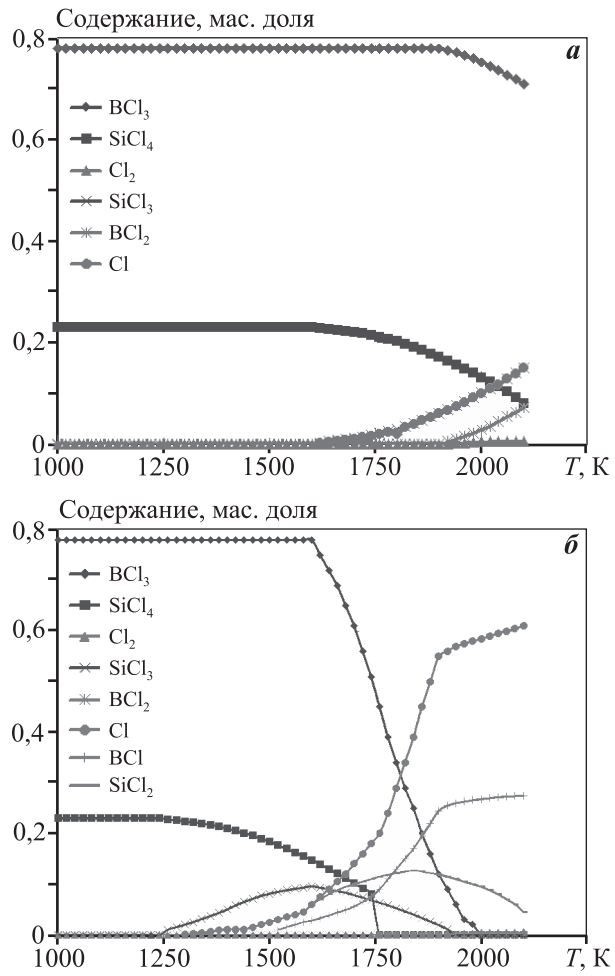

Рис. 2. Равновесный состав системы Si–B–Cl, образованной реагентами $2SiCl_4 + 10BCl_3$
а – $P = 10^{-2}$ МПа; ***б*** – 10^{-5} МПа

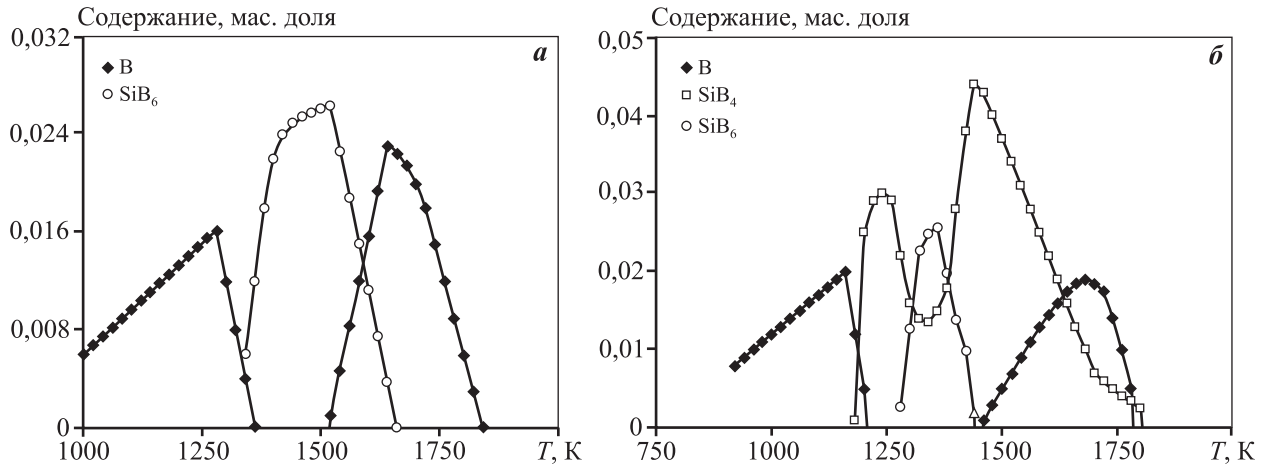

Рис. 3. Изменение содержания конденсированных фаз в системе Si–B–Cl–H, образованной реагентами $2SiCl_4 + 10BCl_3 + 25H_2$ (***а***) и $2SiCl_4 + 10BCl_3 + 50H_2$ (***б***), при $P = 10^{-2}$ МПа

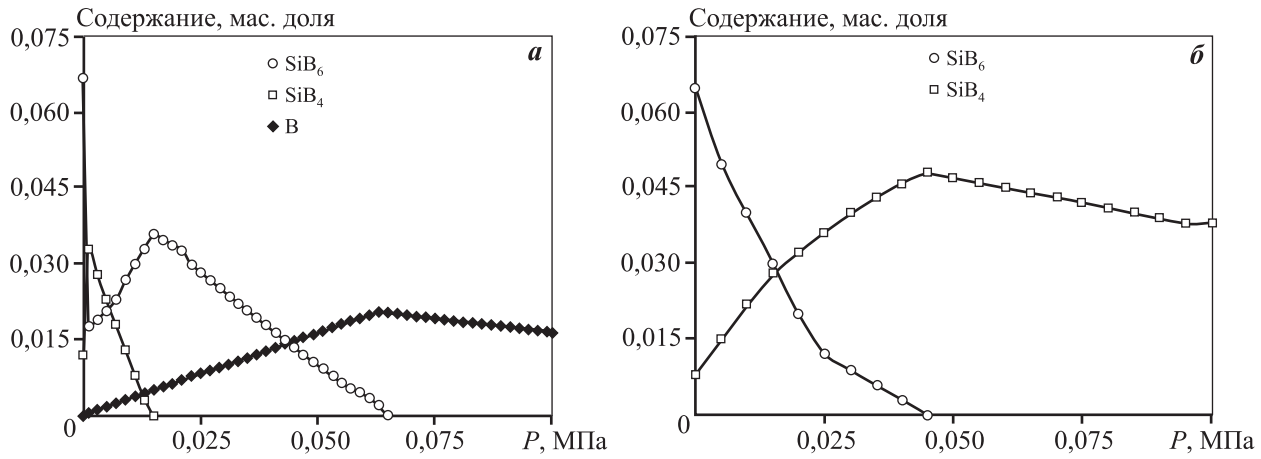

Рис. 4. Содержание конденсированных фаз в системе Si–B–Cl–H, образованной реагентами $2SiCl_4 + 10BCl_3 + 200H_2$ при $T = 1250$ K (***а***) и 1500 K (***б***)

системе Si—B—Cl—H проводились в температурном интервале 1000—2200 K и диапазоне давлений 0,00001—0,1 МПа.

На рис. 2 представлен равновесный состав системы Si—B—Cl, образованной реагентами $2SiCl_4 + 10BCl_3$, при $P = 10^{-2}$ и 10^{-5} МПа в зависимости от температуры (1000—2200 K).

Показано, что термодинамическая стабильность высших хлоридов с уменьшением давления падает, увеличивается доля низших, т.е. происходит деструкция исходных хлоридов кремния и бора, но при этом конденсированные фазы SiB_4 и SiB_6 не образуются.

Введение в систему водорода приводит к образованию конденсированных фаз SiB_4, SiB_6 в том или ином соотношении (рис. 3).

На рис. 4 показано влияние давления на содержание конденсированных фаз. Видно, что снижение давления при 1250 и 1500 K приводит к росту содержания SiB_6 в системе Si—B—Cl—H, образованной исходными реагентами $2SiCl_4 + 10BCl_3 + 200H_2$.

Анализ рис. 3 и 4 показывает, что варьированием параметров процесса химического осаждения из газовой фазы (температуры, давления, соотношения исходных реагентов $SiCl_4 : BCl_3 : H_2$) можно получать покрытия как однофазные, так и многофазные.

Заключение

Таким образом, расчетная оценка термодинамических свойств боридов кремния позволила с помощью программного комплекса TERRA провести анализ влияния температуры, давления, соотношения исходных реагентов $SiCl_4$, BCl_3, H_2 на теоретический выход конденсированных фаз SiB_4,

SiB_6 в процессе химического осаждения из газовой фазы. Несмотря на то что термодинамические свойства боридов кремния оценены приближенными методами, результаты расчетов равновесных составов в системе Si—B—Cl—H представляют важный практический интерес для исследователей и разработчиков процессов, так как позволяют сделать принципиальные выводы о возможных диапазонах технологических параметров процесса химического осаждения из газовой фазы, при которых могут образовываться указанные бориды кремния.

Литература

1. *Dr. Vlado I. Matkovich*. Boron and refractory borides. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 1977.
2. *Самсонов Г.В., Серебрякова Т.И., Неронов В.А.* Бориды. М.: Атомиздат, 1975.
3. *Косолапова Т.Я.* Неметаллические тугоплавкие соединения. М.: Металлургия, 1985.
4. Свойства, получение и применение тугоплавких соединений: Справ. изд. / Под ред. Т.Я. Косолаповой. М.: Металлургия, 1986.
5. *Самсонов Г.В.* Тугоплавкие соединения. М.: Металлургиздат, 1963.
6. *Tanaka S., Fukushima N., Matsushita J., Akatsu T., Niihara K., Yasuda E.* Mechanical properties of SiB_6 addition of carbon sintered body // Proc. SPIE. 2001. Vol. 4234. P. 346—354.
7. *Tremblay R., Angers R.* Mechanical characterization of dense silicon tetraboride (SiB_4) // Ceram. Int. 1992. Vol. 18. Iss. 2. P. 113—117.
8. *Wu J.J., Ma W.H., Yang B., Liu D.C., Dai Y.N.* Phase equilibria of boron in metallurgical grade silicon at 1300 °C // Mater. Sci. Forum. 2011. Vol. 675—677. P. 85—88.
9. *Моисеев Г.К., Ивановский А.Л.* Стандартные энтальпии образования родственных соединений в системах металл—бор // Изв. ЧНЦ УрО РАН. 2005. No. 3. С. 5—9.
10. *Моисеев Г.К., Ильиных Н.Н., Куликова Т.В.* Определение термодинамических свойств конденсированных фаз NiB, Ni_2B, Ni_3B, Ni_4B расчетными методами // Металлы. 2005. No. 1. С. 28—33.
11. *Чубинидзе Т.А., Оклей А.Л., Журули М.А.* Об энергии взаимодействия в системе Si—B // Металлы. Изв. АН СССР. 1982. No. 3. С. 199—201.
12. *Нечаев В.В., Елманов Г.Н.* Термодинамические расчеты металлургических процессов: Учеб. пос. М.: МИФИ, 2001.
13. *Цагарейшвили Д.Ш.* Методы расчета термических и упругих свойств кристаллических неорганических веществ. Тбилиси: Мецниереба, 1977.
14. *Верятин У.Д., Маширев В.П., Рябцев Н.Г.* Термодинамические свойства неорганических веществ: Справочник / Под общ. ред. А.П. Зефирова. М.: Атомиздат, 1965.
15. *Киреев В.А.* Методы практических расчетов в термодинамике химических реакций. М.: Химия, 1975.

References

1. *Dr. Vlado I.* Matkovich. Boron and refractory borides. Berlin—Heidelberg: Springer-Verlag, 1977.
2. *Samsonov G.V., Serebryakova T.I., Neronov V.A.* Boridy [Borides]. Moscow: Atomizdat, 1975.
3. *Kosolapova T.Ya.* Nemetallicheskie tugoplavkie soedineniya [Nonmetallic refractory compounds]. Moscow: Metallurgiya, 1985.
4. Svoistva, poluchenie i primenenie tugoplavkikh soedinenii [Properties, design and applications of refractory compounds]. Ed. T.Ya. Kosolapova. Moscow: Metallurgiya, 1986.
5. *Samsonov G.V.* Tugoplavkie soedineniya [Refractory compounds]. Moscow: Metallurgizdat, 1963.
6. *Tanaka S., Fukushima N., Matsushita J., Akatsu T., Niihara K., Yasuda E.* Mechanical properties of SiB_6 addition of carbon sintered body. *Proc. SPIE*. 2001. Vol. 4234. P. 346—354.
7. *Tremblay R., Angers R.* Mechanical characterization of dense silicon tetraboride (SiB_4). *Ceram. Int.* 1992. Vol. 18. Iss. 2. P. 113—117.
8. *Wu J.J., Ma W.H., Yang B., Liu D.C., Dai Y.N.* Phase equilibria of boron in metallurgical grade silicon at 1300 °C. *Mater. Sci. Forum*. 2011. Vol. 675—677. P. 85—88.
9. *Moiseev G.K., Ivanovskii A.L.* Standartnye ental'pii obrazovaniya rodstvennykh soedinenii v sistemakh metall—bor [Regular enthalpy of creation compounds at metal-boron systems]. *Izvestiya ChNTs UrO RAN*. 2005. No. 3. P. 5—9.
10. *Moiseev G.K., Il'inykh N.N., Kulikova T.V.* Opredelenie termodinamicheskikh svoistv kondensirovannykh faz NiB, Ni_2B, Ni_3B, Ni_4B raschetnymi metodami [Determination of thermodynamic properties NiB, Ni_2B, Ni_3B, Ni_4B by calculation methods]. *Metally*. 2005. No. 1. P. 28—33.
11. *Chubinidze T.A., Oklei A.L., Zhuruli M.A.* Ob energii vzaimodeistviya v sisteme Si—B [Interaction energy in Si—B system]. *Metally*. 1982. No. 3. P. 199—201.
12. *Nechaev V.V., Elmanov G.N.* Termodinamicheskie raschety metallurgicheskikh protsessov [Thermodynamic calculations of metallurgy processes]. Moscow: MIFI, 2001.
13. *Tsagareishvili D.Sh.* Metody rascheta termicheskikh i uprugikh svoistv kristallicheskikh neorganicheskikh veshchestv [Methods for calculation the thermal and elastic properties of the crystalline inorganic materials]. Tbilisi: Metsniereba, 1977.
14. *Veryatin U.D., Mashirev V.P., Ryabtsev N.G.* Termodinamicheskie svoistva neorganicheskikh veshchestv: Spravochnik [Inorganic substances thermodynamic properties: Directory]. Ed. A.P. Zefirov. Moscow: Atomizdat, 1965.
15. *Kireev V.A.* Metody prakticheskikh raschetov v termodinamike khimicheskikh reaktsii [Methods of practical calculations in the thermodynamics of chemical reactions]. Moscow: Khimiya, 1975.