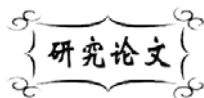


中图分类号: O642  
文献标识码: A

文献编号: 1005-1198 (2016) 04-0290-06  
DOI: 10.16253/j.cnki.37-1226/tq.2016.06.006



# CVD 法制备硅硼碳氮陶瓷的化学反应热力学研究

任海涛<sup>1,2</sup>, 刘家臣<sup>1</sup>, 郭安然<sup>1</sup>

<sup>1</sup>天津大学 先进陶瓷加工技术教育部重点实验室, 天津 300072

<sup>2</sup>西北工业大学 超高温结构复合材料重点实验室, 西安 710072

**摘要:** 本文针对制备 SiBCN 陶瓷所用的  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3\text{-BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$  体系, 基于已建立的热化学数据库, 根据化学平衡原理, 确定了不同工艺参数下各反应体系中一些重要产物的平衡产量分布, 给出了相应体系的固相产物分布规律, 为实验研究提供可靠的理论参考。

**关键词:** 硅硼碳氮陶瓷; CVD; 热力学计算

化学气相沉积 (Chemical Vapor Deposition, CVD) 是上世纪 60 年代发展起来的制备无机材料的新技术, 它是在一定温度下通过一种或几种气体在固体表面进行化学反应 (包括分解反应、化合反应、化学输运反应等), 在该固体表面生成固态沉积物的过程。如果固体是多孔材料, 沉积也可以发生在固体的内部表面, 这种沉积过程一般称为化学气相渗透 (Chemical Vapor Infiltration, CVI)。CVD 具有以下突出优点<sup>[1-3]</sup>: (1) 实用性强, 能在较低温度下 ( $900^\circ\text{C} \sim 1100^\circ\text{C}$ ) 制备出熔点高达  $3000^\circ\text{C}$  的陶瓷材料, 如碳化物、氮化物、硼化物等, 这是传统粉末冶金和陶瓷烧结技术都难以达到的; (2) 对基底几乎没有损伤, 保证了材料结构的完整性; (3) 工艺灵活, 能通过控制 CVD 工艺参数来控制沉积产物的晶体结构、表面形貌和晶体取向等; (4) 能在复杂形状构件上制备均匀涂层。

采用 CVD 方法制备无机材料的反应过程涉及到的化学反应十分复杂, 理解和掌握这些反应的机理对于先驱体的选择、反应器的设计、工艺参数的优化以及材料的微观尺度设计都有极其重要的意义。对于一个新的 CVD 体系, 一般需要先进行反应热力学分析, 根据化学平衡原理, 即化学势 (吉布斯自由能) 最小化原理, 计算在不同工艺参数 (温度、压力及进气比) 下一些重要产物尤其是固相产物的平衡产量分布, 用来预测平衡条件下工艺参数对体系 CVD 产物类型与产量的影响。对于非动力学控制的过程, 热力学分析可以定量描述沉积产物组成, 有助于优化沉积条件和了解沉积机制。通过热力学计算, 绘制不同工艺参数下产物相图可为实验研究提供参考和依据。在热力学可能的范

收稿日期: 2016-06-15

收到修改稿日期: 2016-06-18

基金项目: 国家自然科学基金 (50572089, 50642039)。

通讯作者: 任海涛 (1982 -), 男, 河北保定人, 博士后。E-mail: renht0929@163.com。

围内进行实验, 可有效减少实验数量, 缩短实验周期和降低实验成本。

本文针对制备 SiBCN 陶瓷的  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3\text{-BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$  体系, 基于已建立的热力学数据库 (其中包括 Si-B 体系<sup>[4]</sup>的 211 种, B-N 体系<sup>[5]</sup>的 136 种, Si-N 体系<sup>[6]</sup>的 155 种, Si-C-N 体系<sup>[7]</sup>的 438 种, 以及文献 [8] 中 B-C 体系的 154 种和文献 [9] 中 Si-C 体系的 221 种), 综合考虑所有可能气相产物, 再结合气相 Si、B、C、N、H 和 Cl 原子以及体系相关重要固相产物共 14 种 (固相硼、石墨碳、金刚石碳、固相硅、 $\text{B}_4\text{C}$ 、 $\text{SiB}_3$ 、 $\text{SiB}_6$ 、 $\text{SiB}_{14}$ 、两种结构的碳化硅  $\alpha\text{-SiC}$  和  $\beta\text{-SiC}$ 、氮化硅  $\text{Si}_3\text{N}_4$ 、三种结构的氮化硼 h-BN、c-BN 和 w-BN) 在 JANAF<sup>[10]</sup>里的实验数据, 得到典型工艺参数下的产物平衡产量分布以及重要固相产物生成量与工艺参数的关系。通过分析和总结, 从理论上说明不同固相产物沉积的最佳热力学条件, 揭示反应规律, 优化制备工艺参数, 为实验研究提供理论指导。

## 1 相关产物平衡产量算法

根据化学平衡原理, 即体系总吉布斯自由能 (化学势) 最小的数学条件, 由式 (1) 可获得所有产物的平衡产量分布:

$$\min G = \min \left\{ \sum_{i=1}^s n_i^{\text{cond}} \Delta G_{m,i}^{\theta}(\text{cond.}) + \sum n_i \left[ \Delta G_{m,i}^{\theta}(\text{gas}) + RT \ln p + RT \ln \left( \frac{n_i}{\sum_{j=s+1}^N n_j} \right) \right] \right\} \quad (1)$$

式中,  $s$  是体系的总固相物种数,  $N$  是体系总物种数,  $p$  是总压,  $n_i$  是气相第  $i$  个物种物质的量,  $n_i^{\text{cond}}$  是固相第  $i$  个物种的质量, 它们满足如下关系:

$$\sum_{i=1}^N a_{ij} n_i = B_j \quad (j = 1, 2, \dots, M) \quad (2)$$

其中,  $a_{ij}$  是物种  $i$  中元素  $j$  的原子数,  $B_j$  是元素  $j$  的总原子数,  $M$  代表不同元素的总数。

气相  $[\Delta G_m^{\theta}(\text{gas})]$  和固相  $[\Delta G_m^{\theta}(\text{cond.})]$  的标准摩尔吉布斯自由能 (或在任意温度下的吉布斯自由能) 由 Gibbs 公式计算:

$$\Delta G_m^{\theta}(T) = \Delta H_m^{\theta}(T) - T \Delta S_m^{\theta}(T) \quad (3)$$

其中,

$$\Delta H_m^{\theta}(T) = \Delta_f H_m^{\theta}(298.15\text{K}) + \int_{298.15}^T C_{p,m} dT \quad (4a)$$

$$\Delta S_m^{\theta}(T) = \Delta_f S_m^{\theta}(298.15\text{K}) + \int_{298.15}^T \frac{C_{p,m}}{T} dT \quad (4b)$$

需说明的是, 上式积分中的热容  $C_{p,m}$  并不是生成反应的产物与反应物的热容差, 因此, 计算结果并不是生成焓或生成吉布斯自由能数据。

## 2 结果与讨论

### 2.1 典型工艺参数下的平衡产量分布

计算过程所选择的典型参数为: 总压 1000 Pa; 温度 300 K ~ 2000 K; 先驱体进气比  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3: \text{BCl}_3: \text{NH}_3: \text{H}_2 = 5:1:4:50$ , 总进气量为 1 mol。

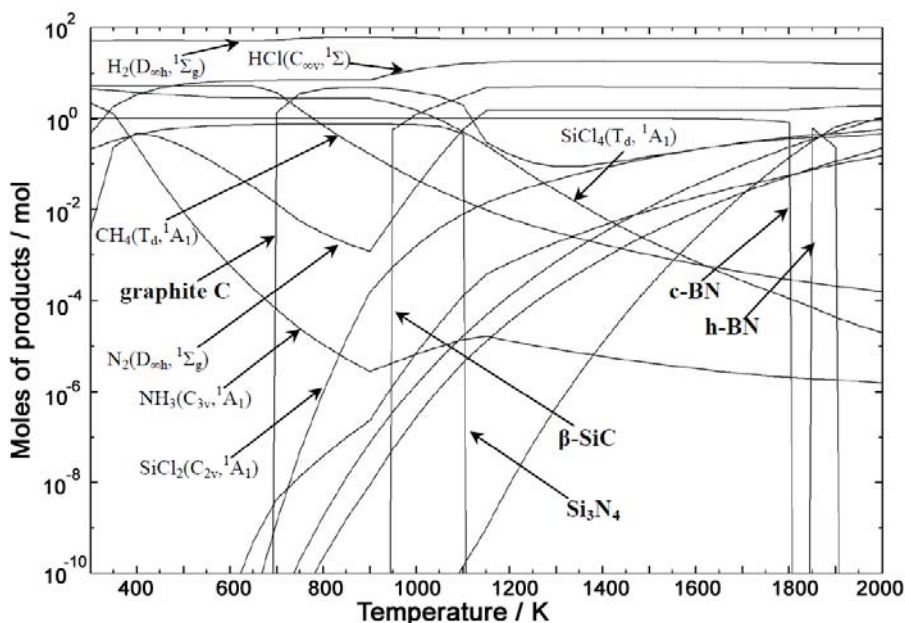


图 1  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3\text{-BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$  体系在 300 K ~ 2000 K 时最大产量大于  $10^{-2}$  mol 的平衡分布图  
Figure 1 Equilibrium concentration distribution of the species having a maximum concentration larger than  $10^{-2}$  mole for the system  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3\text{-BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$  in the temperature range from 300 K to 2000 K

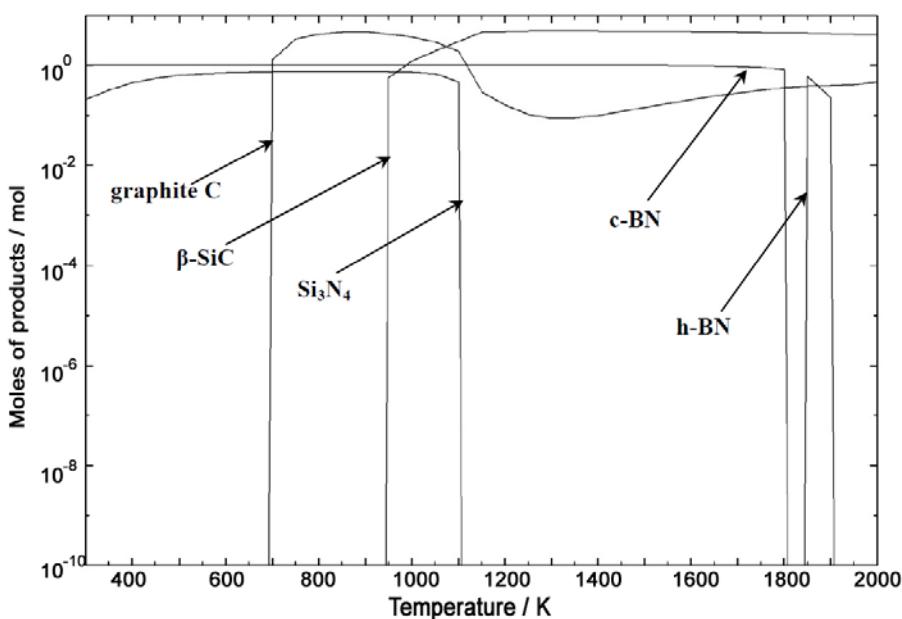


图 2  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3\text{-BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$  体系固相产物的平衡产量分布图  
Figure 2 Equilibrium concentration distribution of the condensed phase in the system  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3\text{-BCl}_3\text{-NH}_3\text{-H}_2$

图 1 为 300 K ~ 2000 K 体系最大产量大于  $10^{-2}$  mol 的产物平衡分布图。图 2 为体系固相产物的产量平衡分布图。

由图 1 可以看出, 从 300 K 开始, 没有发现反应物  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3$  和  $\text{BCl}_3$ , 反而发现  $\text{CH}_4$  和  $\text{SiCl}_4$ , 这说明在 300 K 时反应物  $\text{SiCl}_3\text{CH}_3$  和  $\text{BCl}_3$  可能已分解为  $\text{CH}_4$  和  $\text{SiCl}_4$ 。由图 2 可以看到: 立方氮化硼 (c-BN) 的生成温度范围是 300 K ~ 1810 K; 六方氮化硼 (h-BN) 生成的温度范围为 1860 K ~ 1910 K; 石墨碳在大于 690 K 时可以生成; 对于固相  $\beta\text{-SiC}$ , 可以看出其生成条件为 950 K 以上; 而  $\text{Si}_3\text{N}_4$

则只能在 1110 K 以下产生。由图 2 可知, 在 950 K ~ 1100 K 可实现 C + SiC + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + BN 四相共沉积, 高于 1100 K 则可实现 C + SiC + BN 三相共沉积, 在 700 K ~ 950 K, 则可实现 C + Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> + BN 三相共沉积。

热力学计算表明, 在此工艺条件下, 其它固相产物无法稳定存在。

## 2.2 固相产物生成量与温度和进气比 MTS/(MTS+NH<sub>3</sub>) 的关系

设定体系总压为 1000 Pa, 保持 SiCl<sub>3</sub>CH<sub>3</sub>(MTS) 与 NH<sub>3</sub> 总进气量为 5 mol, BCl<sub>3</sub> 进气量为 1 mol, 稀释气体 H<sub>2</sub> 进气量为 5 mol, 进气比  $r = \text{MTS}/(\text{MTS} + \text{NH}_3)$  为变量, 通过计算得到固相产物生成量与温度  $T$  (300 K ~ 2000 K) 和进气比  $r$  (0.0 ~ 1.0) 的关系如图 3 所示。

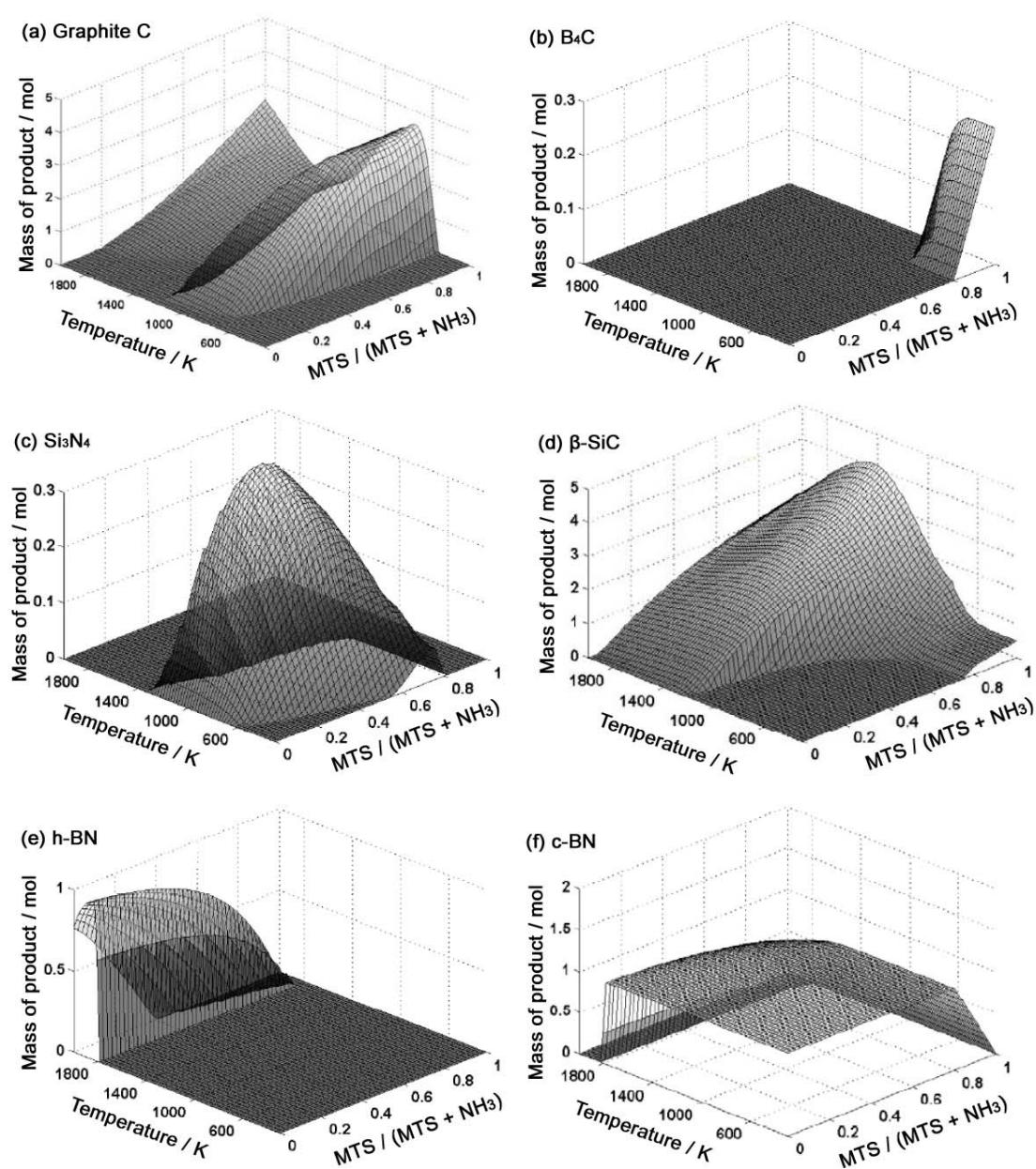


图 3 固相产物生成量与温度  $T$  和进气比  $r = \text{MTS}/(\text{MTS} + \text{NH}_3)$  的关系  
Figure 3 Mass of production of the condensed phases as a function of temperature and  $r$  ratios

图 3 分别为石墨碳 (C)、 $B_4C$ 、固相  $Si_3N_4$ 、 $\beta$ -SiC、h-BN 和 c-BN 的生成量与温度  $T$  和进气比  $r$  关系的三维曲面图, 而其它固相产物在设定工艺参数下无法稳定存在。由图 3 (a) 可以看到, 温度  $T$  和进气比  $r$  对石墨碳的生成有极大影响, 石墨碳主要生成温度为 650 K ~ 1300 K。由图 3 (b) 可以看到,  $B_4C$  的生成范围非常小, 仅在  $r > 0.8$  且温度小于 900 K 才可能产生。由图 3 (c) 可见, 固相  $Si_3N_4$  只有  $T < 1400$  K 时才能产生, 生成固相  $Si_3N_4$  的最佳进气比  $r = 0.7$ 。由图 3 (d) 可知, 温度  $T$  和进气比  $r$  对固相  $\beta$ -SiC 也有很大影响: 在  $r < 0.7$  时,  $\beta$ -SiC 生成温度为 1200 K 以上; 当  $r > 0.8$  时,  $\beta$ -SiC 在 300 K 以上即可产生。由图 3 (e) 和图 3 (f) 可以看出, 对于固相 c-BN 和 h-BN, 以约 1800 K 为界限, 高于 1800 K 生成固相 h-BN, 低于 1800 K 生成固相 c-BN。

### 3 结束语

本文对  $SiCl_3CH_3$ - $BCl_3$ - $NH_3$ - $H_2$  体系进行了热力学产物平衡产量分布研究, 计算得到 CVD 工艺参数与体系相关重要固相产物共 14 种 (固相硼、石墨碳、金刚石碳、固相硅、 $B_4C$ 、 $SiB_3$ 、 $SiB_6$ 、 $SiB_{14}$ , 两种结构的碳化硅  $\alpha$ -SiC 和  $\beta$ -SiC、氮化硅  $Si_3N_4$ 、三种结构的氮化硼 h-BN、c-BN 和 w-BN) 生成量之间的关系, 从理论上说明不同固相产物沉积的最佳热力学条件, 为实验研究提供理论指导。

需要说明的是热力学计算前提为化学平衡状态, 揭示反应能否发生、可能的产物, 计算结果仅是一种可能性。而 CVD 是一个非平衡反应过程, 化学反应体系复杂。CVD 动力学包括气相反应、基底表面反应、化学吸附和解吸附等, 这些因素均会导致实验结果与热力学计算结果存在部分差异, 热力学计算可作为 CVD 实验的前导和参考。

### 参考文献

- [1] 刘荣军, 周新贵, 张长瑞, 等. 化学气相沉积 (CVD) 法制备先进陶瓷材料[J]. 高科技纤维与应用, 2002, (2): 16-20.
- [2] CHOY KL. Chemical vapour deposition of coatings [J]. Progress in Materials Science, 2003, 48 (2): 57-170.
- [3] 孟广耀. 化学汽相沉积与无机新材料[M]. 北京: 科学出版社, 1984.
- [4] REN H, ZHANG L, SU K, et al. Thermodynamics investigation of the gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of silicon borides with  $BCl_3$ - $SiCl_4$ - $H_2$  precursors [J]. Structural Chemistry, 2014, 25 (5): 1369-1384.
- [5] REN H, ZHANG L, SU K, et al. Thermodynamic study on the chemical vapor deposition of boron nitride from the  $BCl_3$ - $NH_3$ - $H_2$  system [J]. Theoretical Chemistry Account, 2014, 133 (11): 1-13.
- [6] REN H, ZHANG L, SU K, et al. Thermodynamic study on the chemical vapor deposition of silicon nitride from the  $SiCl_4$ - $NH_3$ - $H_2$  system [J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2015, 1051: 93-103.
- [7] REN H, ZHANG L, SU K, et al. Thermodynamic study of the chemical vapor deposition in the  $SiCl_3CH_3$ - $NH_3$ - $H_2$  system [J]. Chemical Physics Letters, 2015, 623: 29-36.
- [8] ZENG Y, SU K, DENG J, et al. Thermodynamic investigation of the gas-phase reactions in the chemical vapor deposition of boron carbide with  $BCl_3$ - $CH_4$ - $H_2$  precursors [J]. Journal of Molecular Structure: THEOCHEM, 2008, 861 (1-3): 103-116.
- [9] DENG J, SU K, WANG X, et al. Thermodynamics of the gas-phase reactions in chemical vapor deposition of silicon carbide with methyltrichlorosilane precursor [J]. Theoretical Chemistry Account, 2008, 122 (1-2): 1-22.
- [10] CHASE MW. NIST-JANAF thermochemical tables fourth edition [J]. Journal of Physical and Chemical Reference Data, 1998, Monograph 9.

