

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ
НЕОРГАНИЧЕСКАЯ ХИМИЯ

УДК 541.123:539.23

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОЦЕССОВ ПОЛУЧЕНИЯ ПЛЕНОК
SiBCN С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ГАЗОВОЙ СМЕСИ
ТРИМЕТИЛАМИНБОРАНА И ТЕТРАМЕТИЛДИСИЛАЗАНА

© 2021 г. В. А. Шестаков^а, *, М. Л. Косинова^а

^аИнститут 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 29.03.2021 г.

После доработки 27.04.2021 г.

Принята к публикации 10.05.2021 г.

Проведено термодинамическое моделирование процесса химического осаждения из газовой фазы (chemical vapor deposition, CVD) пленок сложного состава в системе Si–B–N–C–H при пониженном давлении (0.01 Торр) в широком интервале температур (от 400 до 1200 К) с использованием летучих элементоорганических соединений – тетраметилдисилазана $[\text{HSiMe}_2]_2\text{NH}$ и триметиламинборана $\text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3$ – в качестве исходных веществ. Согласно CVD-диаграммам, пленки могут представлять собой фазовые комплексы, содержащие в себе фазы Si_3N_4 , BN, SiC и C в различных сочетаниях. Результаты работы могут быть использованы для управления процессом CVD в системе Si–B–N–C–H.

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

DOI: 10.31857/S0044457X21110155

ВВЕДЕНИЕ

Интерес, проявляемый в настоящее время к покрытиям из кремнийсодержащей керамики (SiC, Si_3N_4 , Si–C–N, Si–B–C–N), обусловлен их физико-химическими свойствами, такими как высокая твердость, химическая стабильность и инертность, термическая и коррозионная стойкость, а также высокая температура плавления и низкая плотность. Высокопрочные и легкие материалы с улучшенными эксплуатационными характеристиками нужны для развития практически всех отраслей экономики, что стимулирует исследования, направленные на разработку новых эффективных методов синтеза покрытий SiBCN. Регулярное появление обзоров по этой теме свидетельствует о большом интересе к ней исследователей [1–4]. Среди известных методов создания неорганических пленок и покрытий на поверхности твердых тел ведущее место занимают методы химического осаждения из газовой фазы (CVD) [5–8]. Широкое распространение метода CVD в промышленном производстве обусловлено его относительной аппаратурной простотой и безопасностью, технологичностью и высоким качеством покрытий, получаемых в оптимальных условиях. Для изготовления пленок с требуемыми параметрами необходимым услови-

ем является знание закономерностей изменения их функциональных характеристик от условий формирования и послеростовой обработки, химического и фазового состава образцов, их структуры, стабильности и т.д.

Согласно имеющимся в литературе данным, для получения покрытий SiBCN используют следующие газовые смеси: $\text{SiMe}_4 + \text{H}_2 + \text{BF}_3 + \text{Ar} + \text{N}_2 + \text{He}$ [9], $\text{SiCl}_3\text{Me} + \text{NH}_3 + \text{BCl}_3 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ [10, 11], $(\text{SiMe}_3)_2 + \text{Me}_3\text{N} \cdot \text{BH}_3 + \text{Ar}$ [12] и летучие кремний-борорганические соединения в смеси с азотом и аргоном [13–15]. Для оптимизации параметров осаждения покрытий из сложных газовых смесей – температуры осаждения, общего давления в системе и состава исходной газовой смеси – полезно предварительно провести термодинамический анализ процесса CVD [16–19]. Термодинамическое моделирование системы Si–B–C–N–Cl–H проведено в работе [20], где показана возможность получения керамики SiBCN из смеси $\text{SiCl}_3\text{Me} + \text{NH}_3 + \text{BCl}_3 + \text{H}_2 + \text{Ar}$ и установлено, что преобладающими конденсированными фазами являются SiC, Si_3N_4 , BN, B_4C и C.

Ранее нами проведено моделирование процессов осаждения пленок карбонитрида кремния SiC_xN_y из газовых смесей ряда кремнийорганиче-

ских соединений с N_2 , NH_3 , H_2 и He в температурном интервале 800–2300 К [21] и нитрида BN и карбонитрида бора BC_xN_y из газовых смесей бора, алкиламинборанов или триалкилборатов с N_2 , NH_3 , H_2 и He в температурном интервале 800–2000 К при пониженном давлении в системе [22, 23]. Система $Si-B-N-C-H$ была исследована на примере смесей тетраметилсилана $SiMe_4$ ($Si : C : N : H = 1 : 4 : 0 : 12$) и гексаметилдисилана $(SiMe_3)_2$ ($Si : C : N : H = 2 : 6 : 0 : 18$) с триметиламинбораном $Me_3N \cdot BH_3$ или триэтиламинбораном $Et_3N \cdot BH_3$. Показана возможность получения пленок $SiBCN$ различного состава: от нитридов бора и кремния до их смесей с карбидами и/или углеродом. Согласно расчетным CVD-диаграммам, преобладающими конденсированными фазами в равновесии были различные фазовые комплексы¹, содержащие SiC , Si_3N_4 , BN и C [24]. Отметим, что в проведенном ранее экспериментальном исследовании CVD-процесса в аналогичной системе [12] были найдены те же фазовые комплексы. Это свидетельствует о том, что термодинамическое моделирование может быть использовано для прогноза результатов эксперимента.

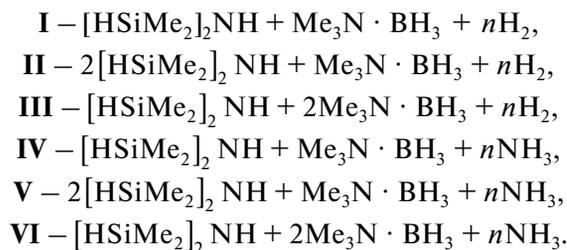
Механизмы химических реакций в газовой фазе и на поверхности подложки определяются природой реагентов, что приводит к изменению химического и фазового состава пленки и отражается на ее нано- и микроструктуре, а также на физико-химических, функциональных и эксплуатационных свойствах. Набор конденсированных фаз, находящихся в равновесии с газовой фазой, существенно зависит от параметров процесса: температуры реактора, общего давления в системе, соотношения компонентов исходной газовой смеси. Однако в работе [24] влияние соотношения исходных элементоорганических веществ на количественный состав фазовых комплексов не рассматривалось. Эти обстоятельства делают целесообразным изучение этого вопроса для процессов CVD получения пленок $SiBCN$ в химических системах с разными кремний- и борсодержащими реагентами.

В настоящей работе рассмотрена возможность получения пленок $SiBCN$ в системе $Si-B-C-N-H$ с использованием тетраметилдисилазана $[HSiMe_2]_2NH$ ($Si : C : N : H = 2 : 4 : 1 : 15$) и триметиламинборана $Me_3N \cdot BH_3$ ($B : C : N : H = 1 : 3 : 1 : 12$) в качестве исходных веществ в смесях с водородом или аммиаком при различном соотношении элементоорганических соединений в исходной газовой смеси.

¹ Фазовый комплекс представляет собой совокупность конденсированных фаз, находящихся в термодинамическом равновесии между собой, а также с газовой фазой.

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ РАСЧЕТ

В качестве исходных веществ мы рассматривали кремнийорганическое (тетраметилдисилазан $[HSiMe_2]_2NH$) и борорганическое (триметиламинборан $Me_3N \cdot BH_3$) соединения. Расчеты проводили для ряда исходных газовых смесей:



Целью термодинамического анализа является определение состава газовой фазы и находящихся в равновесии с ней конденсированных фаз, изучение влияния соотношения исходных кремний- и борорганических веществ на количественный состав фазовых комплексов, построение CVD-диаграмм, определяющих условия образования тех или иных фазовых комплексов. Используемый нами метод расчета основан на минимизации свободной энергии Гиббса рассматриваемой системы. Принималось, что газообразные соединения подчиняются закону идеального газа, а конденсированные фазы являются фазами постоянного состава. Предполагается, что подложка является инертной по отношению как к газообразным веществам, находящимся в реакторе, так и к пленке. В качестве исходной термодинамической информации использовали стандартные термодинамические характеристики индивидуальных веществ: $\Delta_f H^\circ(298 \text{ K})$, $S^\circ(298 \text{ K})$, $C_p^0 = f(T)$. Набор согласованных термодинамических свойств для всех соединений был взят из Банка данных свойств материалов электронной техники [25]. В процессе расчета учитывали следующие конденсированные фазы: Si , Si_3N_4 , $SiC(2)$, $C(\text{графит})$, $BN(3)$, B_4C , $B(2)$, а также 88 молекулярных форм газовой фазы².

Для исходных газовых смесей I–VI проведено термодинамическое моделирование процессов осаждения индивидуальных конденсированных фаз или их смесей в интервале температур 400–1200 К при $p_{\text{общ}} = 0.01$ Торр. Значение параметра n в системе варьировали в интервале от 1 до 10. Результаты расчета представлены в виде соответствующих сечений CVD-фазовой диаграммы $Si-B-C-N-H$, а также таблиц, позволяющих проследить изменение содержания отдельных фаз в получаемых фазовых комплексах в зависи-

² В скобках показано число конденсированных фаз, которые могут образоваться в исследуемом температурном интервале.

мости от состава исходной смеси газов и температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Система I. На рис. 1а представлена CVD-диаграмма системы I, показывающая влияние содержания водорода в исходной смеси на температурные интервалы существования фазовых комплексов $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN}$, $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ и $\text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$.

Положение пограничной линии $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} | \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ определяется здесь химическим равновесием $\text{CH}_4 = \text{C} + 2\text{H}_2$, а положение линии $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C} | \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ – равновесием $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{C} = 3\text{SiC} + 2\text{N}_2$. Отметим находящуюся в нижней части диаграммы область условий образования свободного от графита фазового комплекса $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN}$. Весь углерод в этой области условий находится в газовой фазе в виде метана.

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе I при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 1. Видно, что содержание нитрида и карбида кремния в фазовом комплексе остается практически постоянным в интервале температур 400–800 К, тогда как содержание нитрида бора остается постоянным во всем температурном интервале. Метан при повышении температуры разлагается на водород и графит. Содержание графита в фазовом комплексе достигает максимума в районе 800 К. При температурах выше 900 К в газовой фазе появляется азот.

Система II. CVD-диаграмма системы II отличается от диаграммы, представленной на рис. 1а, только тем, что пограничная линия $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C} | \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ смещена в ней на 7–11 К в область высоких температур, а пограничная линия $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} | \text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ смещена на 7–9 К в область низких температур. Поэтому она здесь не представлена.

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе II при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 2.

Отметим, что основные тенденции, отмеченные ранее при описании системы I, сохраняются и в системе II. Однако при одинаковом содержании в фазовых комплексах нитрида бора в них будет большее содержание остальных компонентов комплексов: нитрида и карбида кремния, а также графита.

Система III. CVD-диаграмма системы III отличается от диаграммы, представленной на рис. 1а, тем, что пограничная линия $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN} + \text{C} | \text{SiC} + \text{BN} + \text{C}$ смещена в ней на 5–9 К в об-

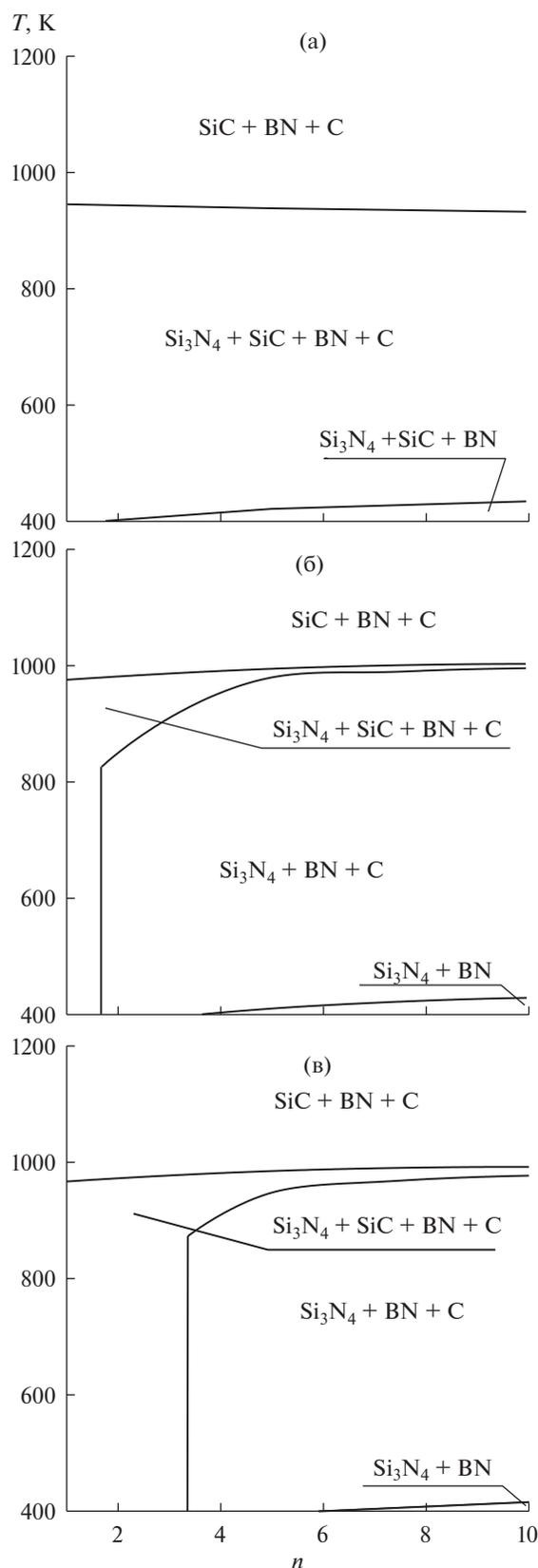


Рис. 1. CVD-диаграмма систем I (а), IV (б), V (в).

Таблица 1. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе I при $n = 5$

T, К	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	0.25	1.25	1.00	0.00	5.75	8.00	0.00
500	0.25	1.25	1.00	5.16	0.59	18.32	0.00
600	0.25	1.25	1.00	5.73	0.02	19.45	0.00
700	0.25	1.25	1.00	5.74	0.00	19.50	0.00
800	0.25	1.25	1.00	5.75	0.00	19.50	0.00
900	0.21	1.37	1.00	5.63	0.00	19.50	0.08
1000	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	0.50
1100	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	0.50
1200	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	0.50

Таблица 2. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе II при $n = 5$

T, К	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	0.50	2.50	1.00	0.00	8.50	9.00	0.00
500	0.50	2.50	1.00	7.71	0.79	24.42	0.00
600	0.50	2.50	1.00	8.47	0.03	25.93	0.00
700	0.50	2.50	1.00	8.50	0.00	25.99	0.00
800	0.50	2.50	1.00	8.50	0.00	26.00	0.00
900	0.45	2.66	1.00	8.34	0.00	26.00	0.11
1000	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	26.00	1.00
1100	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	26.00	1.00
1200	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	26.00	1.00

ласть низких температур, а пограничная линия Si₃N₄ + SiC + BN | Si₃N₄ + SiC + BN + C – на 13–15 К также в область низких температур.

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе III при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 3.

Основные тенденции, отмеченные ранее при описании системы I, сохраняются и в системе III. Однако при одинаковом содержании в фазовых комплексах нитрида и карбида кремния в них будет большее содержание других компонентов комплексов – нитрида бора и графита.

Система IV. На рис. 16 представлена CVD-диаграмма системы IV, показывающая влияние содержания аммиака в исходной смеси на температурные интервалы существования фазовых комплексов Si₃N₄ + BN, Si₃N₄ + BN + C, Si₃N₄ + + SiC + BN + C и SiC + BN + C.

Положение пограничной линии Si₃N₄ + + BN | Si₃N₄ + BN + C определяется здесь химическим равновесием CH₄ = C + 2H₂, а положение линий Si₃N₄ + BN + C | Si₃N₄ + SiC + BN + C и Si₃N₄ + SiC + BN + C | SiC + BN + C – равновесием Si₃N₄ + C = 3SiC + 2N₂. Таким образом, хотя пограничные линии в системах I и IV разделяют области существования различных фазовых комплексов, их положение определяется одними и теми же равновесиями. Отметим, что на диаграмме системы IV также есть область условий, в которой не образуется графит. Однако она представлена другим фазовым комплексом – Si₃N₄ + BN. В области низких температур нитрид кремния термодинамически более устойчив, чем карбид кремния. Поэтому в данной температурной области карбид кремния образуется только при $n < 1.66$, где азота в системе недостаточно, чтобы весь кремний перевести в нитрид. При высоких температурах ситуация становится обратной.

Таблица 3. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе III при $n = 5$

T, K	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	0.25	1.25	2.00	0.00	8.75	7.00	0.00
500	0.25	1.25	2.00	8.01	0.74	23.01	0.00
600	0.25	1.25	2.00	8.71	0.03	24.44	0.00
700	0.25	1.25	2.00	8.75	0.00	24.50	0.00
800	0.25	1.25	2.00	8.75	0.00	24.50	0.00
900	0.20	1.41	2.00	8.59	0.00	24.50	0.10
1000	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	24.50	0.50
1100	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	24.50	0.50
1200	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	24.50	0.50

Таблица 4. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе IV при $n = 5$

T, K	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	0.67	0.00	1.00	0.00	7.00	7.00	1.67
500	0.67	0.00	1.00	6.41	0.59	19.81	1.67
600	0.67	0.00	1.00	6.98	0.02	20.95	1.67
700	0.67	0.00	1.00	7.00	0.00	21.00	1.67
800	0.67	0.00	1.00	7.00	0.00	21.00	1.67
900	0.67	0.00	1.00	7.00	0.00	21.00	1.67
1000	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	3.00
1100	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	3.00
1200	0.00	2.00	1.00	5.00	0.00	19.50	3.00

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе IV при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 4. При $n = 5$ содержание в фазовых комплексах нитрида и карбида кремния, а также нитрида бора в своих температурных интервалах остается постоянным. Содержание графита в фазовом комплексе по мере разложения метана с температурой возрастает, а затем падает в связи с переходом нитрида кремния в карбид.

Система V. На рис. 1в представлена CVD-диаграмма системы V, показывающая влияние содержания аммиака в исходной смеси на температурные интервалы существования фазовых комплексов Si₃N₄ + BN, Si₃N₄ + BN + C, Si₃N₄ + SiC + BN + C и SiC + BN + C.

Переход между областями существования фазовых комплексов Si₃N₄ + BN + C и Si₃N₄ + SiC + BN + C в области низких температур осуществ-

ляется здесь при $n = 3.3$ по той причине, что относительное содержание кремния в этой системе больше, чем в системе IV. Отметим также уменьшение области существования фазового комплекса Si₃N₄ + BN в системе V по сравнению с аналогичной областью системы IV.

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе V при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 5.

Как видно из табл. 4 и 5, при одинаковом содержании нитрида бора в фазовых комплексах систем IV и V содержание в них остальных компонентов (Si₃N₄, SiC и C) в системе V больше, чем в системе IV.

Система VI. CVD-диаграмма системы VI отличается от диаграммы, представленной на рис. 1б, следующими особенностями: а) пограничная линия Si₃N₄ + SiC + BN + C | SiC + BN + C смещена

Таблица 5. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе V при $n = 5$

T, К	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	1.33	0.00	1.00	0.34	10.66	7.18	0.83
500	1.33	0.00	1.00	10.15	0.84	26.82	0.83
600	1.33	0.00	1.00	10.97	0.03	28.43	0.83
700	1.33	0.00	1.00	11.00	0.00	28.50	0.83
800	1.33	0.00	1.00	11.00	0.00	28.50	0.83
900	1.33	0.00	1.00	11.00	0.00	28.50	0.83
1000	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	28.50	3.50
1100	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	28.50	3.50
1200	0.00	4.00	1.00	7.00	0.00	28.50	3.50

Таблица 6. Содержание кристаллических фаз и основных молекулярных форм газовой фазы в системе VI при $n = 5$

T, К	Кристаллические фазы, моль				Молекулярные формы газовой фазы, моль		
	Si ₃ N ₄	SiC	BN	C	CH ₄	H ₂	N ₂
400	0.67	0.00	2.00	0.00	10.00	7.00	1.67
500	0.67	0.00	2.00	9.22	0.77	25.45	1.67
600	0.67	0.00	2.00	9.97	0.03	26.94	1.67
700	0.67	0.00	2.00	10.00	0.00	26.94	1.67
800	0.67	0.00	2.00	10.00	0.00	27.00	1.67
900	0.67	0.00	2.00	10.00	0.00	27.00	1.67
1000	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	27.00	3.00
1100	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	27.00	3.00
1200	0.00	2.00	2.00	8.00	0.00	27.00	3.00

в ней на 5–9 К в область низких температур; б) пограничная линия Si₃N₄ + BN + C | Si₃N₄ + SiC + BN + C смещена на 6 К в область низких температур при $n = 1.66$ и на 2 К в область высоких температур при $n = 10$; в) пограничная линия Si₃N₄ + BN | Si₃N₄ + BN + C смещена на 9 К в область низких температур³.

Содержание конденсированных фаз, а также основных компонентов газовой фазы в системе VI при $n = 5$ в зависимости от температуры реактора показано в табл. 6.

Основные тенденции, отмеченные ранее при описании системы IV, сохраняются и в системе VI. Однако при одинаковом содержании в фазовых комплексах нитрида и карбида кремния в них будет большее содержание других компонентов комплексов: нитрида бора и графита.

³ Мы не приводим рисунок этой диаграммы, так как отличия в нем от рис. 2 настолько малы, что почти не заметны.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено термодинамическое моделирование процесса осаждения из газовой фазы в системе Si–B–C–N–H фазовых комплексов на основе нитридов бора и кремния, карбида кремния, а также графита. Построены соответствующие CVD-диаграммы, показывающие области существования этих комплексов. Исследована зависимость содержания отдельных фаз в фазовых комплексах от состава исходной газовой смеси и температуры.

Обобщая результаты моделирования с использованием смесей триметиламинборана, триэтиламинборана и трех различных кремнийорганических соединений: SiMe₄, (SiMe₃)₂ [24] и [HSi(Me)₂]₂NH (наст. работа), можно сказать, что CVD-диаграммы в основном подобны, и сделать следующие выводы:

– повышение общего давления в реакторе приводит к смещению пограничных линий на CVD-диаграммах в область более высоких температур, а также способствует образованию смеси нитридов бора и кремния в системах с аммиаком при низких температурах;

– в области низких температур при увеличении содержания водорода или аммиака в системе можно ожидать появление безуглеродных фазовых комплексов $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC} + \text{BN}$ или $\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{BN}$;

– в области низких температур нитрид кремния термодинамически более устойчив, чем карбид кремния, поэтому в данной температурной области карбид кремния образуется только в той области составов системы, где азота в системе недостаточно, чтобы весь кремний перевести в нитрид;

– в области высоких температур нитрид кремния отсутствует в связи с образованием карбида кремния;

– следует отметить, что во всем изученном интервале температур в фазовых комплексах присутствует нитрид бора, и только при весьма высоких температурах можно ожидать появление карбида бора;

– содержание отдельных фаз в фазовых комплексах существенно зависит от температуры и соотношения реагентов в исходной газовой смеси (табл. 1–6);

– определены фазовые равновесия, определяющие положение пограничных линий на CVD-диаграммах. Как показано в [22], эти равновесия могут использоваться для управления процессом CVD.

Проведенное моделирование химического осаждения из газовой фазы в системе Si–B–C–N–H позволяет рекомендовать кремний- и бор-органические соединения, рассмотренные в наших работах, для получения покрытий SiBCN. Как правило, в процессах разложения элементо-органических соединений экспериментаторы сталкиваются с проблемой соосаждения углерода в пленках. С целью получения пленок, не содержащих фазы углерода, в данной системе можно использовать сравнительно низкие температуры и повышенное давление процесса, а также увеличить содержание водорода или аммиака в исходной газовой смеси. С другой стороны, для получения покрытий, обогащенных углеродом (carbon-rich), следует проводить синтез при средних температурах (700–900 К). Зависимости содержания фаз в фазовых комплексах от температуры и состава исходной газовой смеси, представленные в табл. 1–6, могут быть полезны при выборе условий формирования покрытий заданного состава.

ФИНАНСИРОВАНИЕ РАБОТЫ

Работа выполнена в рамках госзадания ИНХ СО РАН (проект FWUZ–2021–0006).

КОНФЛИКТ ИНТЕРЕСОВ

Авторы заявляют, что у них нет конфликта интересов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Barroso G., Li Q., Bordia R.K., Motz G. // *J. Mater. Chem. A*. 2019. V. 7. P. 1936. <https://doi.org/10.1039/c8ta09054h>
2. Jia D., Liang B., Yang Z., Zhou Y. // *Prog. Mater. Sci.* 2018. V. 98. P. 1. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2018.05.006>
3. Zhang P., Jia D., Yang Z. et al. // *J. Adv. Ceram.* 2012. V. 1. P. 157. <https://doi.org/10.1007/s40145-012-0017-x>
4. Colombo P., Mera G., Riedel R., Soraru G.D. // *J. Am. Ceram. Soc.* 2010. V. 93. P. 1805. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03876.x>
5. Ashurbekova K., Ashurbekova K., Botta G. et al. // *Nanotechnology*. 2020. V. 31. P. 342001. <https://doi.org/10.1088/1361-6528/ab8edb>
6. Fraga M., Pessoa R. // *Micromachines*. 2020. V. 11. P. 799. <https://doi.org/10.3390/mi11090799>
7. Lozanov V.V., Il'in I. Yu., Morozova N.B. et al. // *Russ. J. Inorg. Chem.* 2020. V. 65. № 11. P. 1781. [Лозанов В.В., Ильин И.Ю., Морозова Н.Б. и др. // *Журн. неорганической химии*. 2020. Т. 65. № 11. С. 1570.] <https://doi.org/10.1134/S0036023620110108>
8. Koponen S.E., Gordon P.G., Barry S.T. // *Polyhedron*. 2016. V. 108. P. 59. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2015.08.024>
9. Samra H.A., Kumar A., Xia J. et al. // *Surf. Coat. Technol.* 2013. V. 223. P. 52. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.02.028>
10. Wang C., Liu Y., Zhao M. et al. // *Ceram. Int.* 2018. V. 44. P. 22830. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2018.09.074>
11. Qin H., Liu Y., Ye F. et al. // *J. Alloys Compd.* 2019. V. 771. P. 747. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.08.006>
12. Merenkov I.S., Katsui H., Khomyakov M.N. et al. // *J. Eur. Ceram. Soc.* 2019. V. 39. P. 5123. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.08.006>
13. Hegemann D., Riedel R., Oehr C. // *Chem. Vap. Deposition*. 1999. V. 5. P. 61. <https://doi.org/0948-1907/99/0203-0061>
14. Wilden J., Wank A., Bykava A. // *Surf. Coat. Technol.* 2005. V. 200. P. 612. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2005.01.027>
15. Sunn X., Liu H., Li J., Cheng H. // *Ceram. Int.* 2016. V. 42. P. 82. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2015.07.116>
16. Cheimarios N., Kokkoris G., Boudouvis A.G. // *Archives of Computational Methods in Engineering*. 2021. V. 28. P. 637. <https://doi.org/10.1007/s11831-019-09398-w>

17. *Shavelkina M.B., Ivanov P.P., Vocharov A.N., Amirov R.Kh.* // High Energ. Chem. V. 54. № 5. P. 374. [*Шавелкина М.Б., Иванов П.П., Бочаров А.Н., Амиров Р.Х.* // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 411.]
<https://doi.org/10.1134/S0018143920050136>
18. *Shabarova L.V., Sennikov P.G., Kornev R.A. et al.* // High Energ. Chem. V. 54. P. 469. [*Шабарова Л.В., Сенников П.Г., Корнев Р.А., Плехович А.Д., Кутьин А.М.* // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. № 6. С. 489.]
<https://doi.org/10.1134/S0018143920060132>
19. *Nikonova K.S., I'yasova A.S., Brekhovskikh M.N.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. P. 1366. [*Никонов К.С., Ильясов А.С., Бреховских М.Н.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 9. С. 1222.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620090120>
20. *Dong N., Chai N., Liu Y. et al.* // J. Eur. Ceram. Soc. 2016. V. 36. P. 3581.
<https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.05.030>
21. *Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2020. V. 65. № 6. P. 898. [*Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л.* // Журн. неорганической химии. 2020. Т. 65. № 6. P. 829.]
<https://doi.org/10.1134/S0036023620060212>
22. *Shestakov V.A., Kosyakov V.I., Kosinova M.L.* // Russ. Chem. Bull. 2019. V. 68. P. 1983. <https://doi.org/10.666-5285/19/6811-1983> [*Шестаков В.А., Косяков В.И., Косинова М.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 2019. Т. 11. С. 1983.]
23. *Kosyakov V.I., Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // Russ. J. Inorg. Chem. 2018. V. 63. P. 822. [*Косяков В.И., Шестаков В.А., Косинова М.Л.* // Журн. неорганической химии. 2018. Т. 63. С. 777.]
<https://doi.org/10.7868/S0044457X1806017X>
<https://doi.org/10.1134/S0036023618060153>
24. *Shestakov V.A., Kosinova M.L.* // Russ. Chem. Bull., Int. Edv. 2021. V. 70. № 2. P. 283. [*Шестаков В.А., Косинова М.Л.* // Изв. АН. Сер. хим. 2021. № 2. С. 283.]
<https://doi.org/10.1007/s11172-021-3083-9>
25. *Kuznetsov F.A., Titov V.A.* Proc. Int. Symp. Advanced Materials (September 24–30, 1995). Jpn. P. 16.