

ОСАДЖЕННЯ ПОКРИВІВ НА ОСНОВІ КАРБІДУ БОРУ ГАЗОФАЗНИМ МЕТОДОМ

О. Ю. ЖУРАВЛЬОВ, О. В. ШИЯН, М. О. СЕМЕНОВ,
С. В. СТРИГУНОВСЬКИЙ, В. В. ЛЕВЕНЕЦЬ, Б. М. ШИРОКОВ

Національний науковий центр "Харківський фізико-технічний інститут"

Подано результати досліджень отримання карбіду бору водневим відновленням трихлористого бору BCl_3 у парах толуолу C_7H_8 . Досліджено термодинаміку та кінетичні особливості осадження карбіду бору у системі $\text{BCl}_3\text{--C}_7\text{H}_8\text{--H}_2$.

Ключові слова: карбід бору, водневе відновлення, термодинаміка, кінетика осадження.

Вступ. Карбід бору – матеріал з високою твердістю, чудовими механічними, тепловими й електричними властивостями. Завдяки низькій щільності, високій хімічній інертності і перетину захоплення нейтронів він є добрим матеріалом для мікроелектроніки, ядерної, військової, космічної і медичної галузі. Порівняно з іншими тугоплавкими матеріалами (нітридами, оксидами, силіцидами, боридами) осадженню карбіду бору приділено мало уваги. Проте в останні роки виникла потреба у ньому, внаслідок чого зросла кількість публікацій з газофазового осадження карбіду бору. Роботи в цьому напрямку ведуться в США, Японії, Туреччині [1–4].

На сьогодні, судячи з огляду [5], ще недостатньо теоретичного й експериментального матеріалу для розуміння фактичного механізму осадження. Тому необхідно дослідити термодинаміку, кінетику осадження, щоб зрозуміти вплив складу парогазової суміші на зародження й кристалізацію карбіду бору.

Метод досліджень. Отримували карбід бору на установці з горизонтальною реакційною камерою проточного типу. Принцип її дії – пропускання через реакційну камеру парогазового потоку реагентів, які вступають у хімічну реакцію на поверхні розігрітої підкладки, розміщеної всередині цієї камери. Твердофазні продукти реакції утворюють на поверхні підкладки наростаючий шар конденсату, а газоподібні продукти видаляють з реакційної камери і нейтралізують. Як реагенти обрали трихлористий бор BCl_3 та толуол C_7H_8 . Несучий газ і активатор – водень H_2 . Осаджували на підкладку з молібдену.

Для хімічної реакції відновлення $28\text{BCl}_3 + \text{C}_7\text{H}_8 + 38\text{H}_2 \rightarrow 7\text{B}_4\text{C} + 84\text{HCl}$ розраховували енергію Гіббса, яка визначає ймовірне її протікання. Як бачимо (рис. 1), ця реакція відбувається за температури вище 900 К.

Результати дослідження кінетики осадження карбіду бору за зміни співвідношення толуолу до трихлористого бору за різних температур подані на рис. 2.

Визначали склад конденсатів карбіду бору за допомогою методу миттєвого випромінювання з ядерних реакцій – для бору за γ -випромінюванням з енергією 429 keV з реакції $^{10}\text{B}(p, \alpha)^7\text{Be}$ і вуглецю – за γ -випромінюванням з енергією 2365 keV з реакції $^{12}\text{C}(p, \gamma)^{14}\text{N}$. Для обчислення концентрації бору і вуглецю в досліджуваній речовині використовували метод зовнішнього стандарту. У конденсатах, отриманих за температур 1073...1173 К, концентрація бору відхилена від

стехіометрії у бік збільшення, з підвищенням температури до 1273 К структура карбіду бору – ромбоєдрична зі стехіометрією B_4C і за температур вище 1273 К у конденсатах з'являється вільний вуглець.

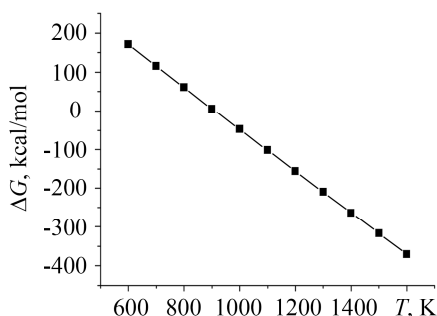


Рис. 1. Fig. 1.

Рис. 1. Залежність енергії Гіббса від температури для хімічної реакції $28BCl_3 + C_7H_8 + 38H_2 \rightarrow 7B_4C + 84HCl$.

Fig. 1. Dependence of Gibbs energy on the temperature for chemical reaction $28BCl_3 + C_7H_8 + 38H_2 \rightarrow 7B_4C + 84HCl$.

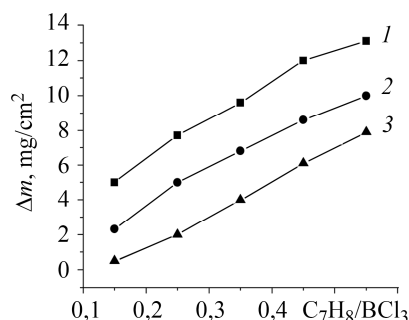


Рис. 2. Fig. 2.

Рис. 2. Швидкість осадження карбіду бору за зміни співвідношення толуолу до трихлористого бору за різних температур: 1 – $T = 1273$ К; 2 – $T = 1173$ К; 3 – $T = 1073$ К; $BCl_3 = 5$ л/г; $H_2 = 60$ л/г; $C_7H_8 = 0,75 \dots 3$ л/г.

Fig. 2. The rate of boron carbide deposition when changing the ratio of toluene to trichloride boron at different temperatures: 1 – $T = 1273$ К; 2 – $T = 1173$ К; 3 – $T = 1073$ К; $BCl_3 = 5$ л/г; $H_2 = 60$ л/г; $C_7H_8 = 0,75 \dots 3$ л/г.

На рис. 3 наведена морфологія поверхні росту та фрактографія зламу конденсату карбіду бору. Характерною особливістю морфології поверхні зразків на мікрорівні є щільно зчеплені пірамідальні частинки. На фрактографії зламу (рис. 3b) видно чітку межу між підкладкою та конденсатом карбіду бору, стовпчаста структура підкладки відповідає фазі бориду молібдену Mo_2B_5 .

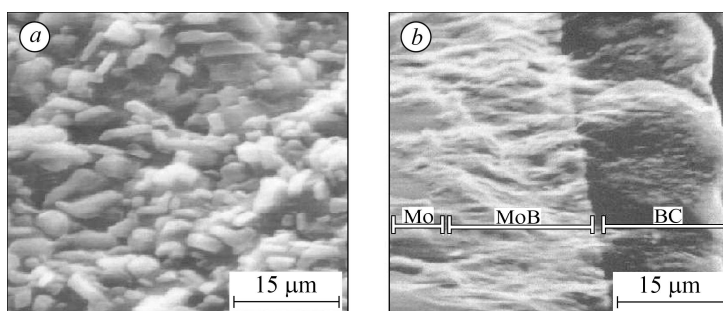


Рис. 3. Морфологія поверхні росту (a) та фрактографія зламу (b) конденсату карбіду бору. $\times 2450$.

Fig. 3. Morphology of the growth surface (a) and fractography of the fracture surface (b) of boron carbide condensate. $\times 2450$.

Рентгенофазовий аналіз зразків виконували на дифрактометрі ДРОН-2 з використанням CuK_{α} -випромінювання. З рис. 4 видно, що за осадження карбіду бору на молібденову підкладку утворюється проміжна фаза бориду молібдену Mo_2B_5 та конденсат B_4C .

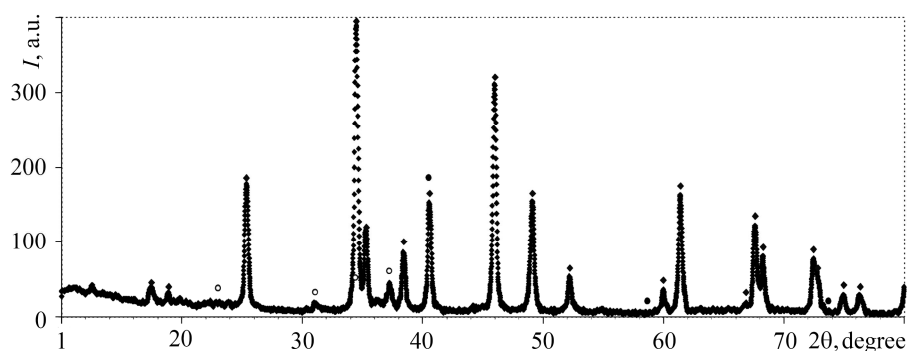


Рис. 4. Рентгенофазовий аналіз карбіду бору: ● – Mo; ◆ – Mo₂B₅; ○ – B₄C.

Fig. 4. X-ray diffraction analysis of boron carbide: ● – Mo; ◆ – Mo₂B₅; ○ – B₄C.

ВИСНОВКИ

Розрахунки термодинаміки показали, що реакція водневого відновлення трихлористого бору у парах толуолу відбувається за температури вище 900 К. Визначили за кінетикою осадження карбіду бору у системі BCl₃-C₇H₈-H₂ та методом миттєвого випромінювання з ядерних реакцій, що у конденсатах, отриманих за температур 1073...1173 К, концентрація бору відхилена від стехіометрії у бік збільшення; з підвищенням температури до 1273 К структура карбіду бору – ромбодрична зі стехіометрією B₄C і за температур вище 1273 К у конденсатах з'являється вільний вуглець. Виконані дослідження дають змогу у подальшому отримувати захисні покриття карбіду бору на складні форми конструкційних матеріалів.

РЕЗЮМЕ. Представлены результаты исследований получения карбида бора водородным восстановлением треххлористого бора BCl₃ в парах толуола C₇H₈. Исследовано термодинамику и кинетические особенности осаждения карбида бора в системе BCl₃-C₇H₈-H₂.

SUMMARY. The results of studies on the production of boron carbide by hydrogen restoration of trichloride boron BCl₃ in pairs of toluene C₇H₈ are presented. Thermodynamics of the deposition process and the kinetic features of boron carbide deposition in the BCl₃-C₇H₈-H₂ system are investigated.

1. *Kunihito Koumoto.* Thermoelectric properties of CVD boron carbide // American Ceramic Society Bulletin. – 1994. – **73**, № 10. – P. 853–857.
2. *Low-carbon boron carbides produced by CVD / A. N. Kampbell, A. W. Mullendore, D. R. Talant, and C. Wood // Mat. Research Soc. Symp. Proc. – 1987. – 97, № 7. – P. 97–113.*
3. *Kyu-Wang Lee and Stephen J. Harris.* Boron carbide films grown from microwave plasma CVD // Diamond and Related Mat. – 1998. – № 7. – P. 1539–1543.
4. *Eroglu O. D., Sezgi N. A., and Ozbelge H. O.* Synthesis and characterization of boron carbide films by plasma-enhanced CVD // Chem. Eng. Communic. – 2010. – **190**. – P. 736–741.
5. *Sezer A. O. and Brand J. I.* Chemical vapor deposition of boron carbide // Mat. Sci. and Eng. – 2001. – **79**, № 3. – P. 191–202.

Одержано 06.03.2018