

УДК 621.793

ТЕРМОДИНАМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ХИМИЧЕСКОГО ГАЗОФАЗНОГО ОСАЖДЕНИЯ Ta ВОССТАНОВЛЕНИЕМ ГАЛОГЕНИДОВ ТАНТАЛА КАДМИЕМ И ЦИНКОМ

© 2015 г. О. Ю. Гончаров*, Р. Р. Файзуллин*, В. Н. Гуськов**, Л. Х. Балдаев***

*Физико-технический институт УрО Российской академии наук, Ижевск

**Институт общей и неорганической химии им. Н.С. Курнакова Российской академии наук, Москва

***ООО Технологические системы защитных покрытий, Москва

e-mail: olaf@nm.ru

Поступила в редакцию 27.11.2014 г.

Выполнен термодинамический анализ процессов газозафазного восстановления цинком и кадмием хлоридов, бромидов и иодидов тантала. Рассмотрены особенности процесса восстановления и оценены оптимальные параметры низкотемпературного осаждения тантала.

DOI: 10.7868/S0002337X15060056

ВВЕДЕНИЕ

Интерес к нанесению танталовых покрытий обусловлен его уникальными свойствами — высокой температурой плавления (3290 К), пластичностью и устойчивостью к кислотам, расплавам щелочных металлов, агрессивным газам. Защитные покрытия тантала являются диффузионным барьером и эффективнее хромового покрытия [1], они препятствуют коррозии, например, высокотемпературных никелевых сплавов. Нанесение танталового покрытия можно проводить различными методами: электролизом соляных расплавов [2], физическими [3] и химическими [4] методами газозафазного осаждения (CVD). Каждый метод имеет свои преимущества и недостатки. Электролиз проводят в агрессивной среде при температурах около 1100 К, физическое газозафазное осаждение может проводиться на поверхности только перпендикулярно потоку, при металлургическом CVD в состав пленки входят карбиды и оксиды, а при химическом газозафазном осаждении из галогенидов требуются высокие температуры. Понижения температур достигают введением в реакционную смесь водорода, что приводит к нежелательному растворению водорода в подложке [4].

Термодинамический анализ [5] процессов нанесения тантала на лопатки газовых турбин показал, что хром, алюминий и титан, содержащиеся в сплаве, могут восстанавливать хлориды тантала. Однако в процессе нанесения покрытия требуются относительно высокие температуры 1323 К. Замена водорода парами натрия или калия при восстановлении галогенидов позволяет понизить температуру восстановления, но приводит к осаждению галогенидов щелочных металлов и ча-

стичному протеканию реакции в газовой фазе с образованием порошка тантала [6].

Следует заметить, что, независимо от метода нанесения тантала, понижение температуры нанесения приводит к образованию наряду с α -танталом значительной доли β -тантала, что ухудшает защитные свойства покрытий.

Оценку возможностей химического газозафазного осаждения тантала при восстановлении галогенидов цинком и кадмием проводили в [7, 8] термодинамическим анализом систем $TaCl_5-Zn$, $TaCl_5-Cd$, $TaBr_5-Cd$. Для варианта $TaBr_5-Cd$ были получены [8] и исследованы [9] танталовые покрытия.

Целью настоящего исследования является термодинамический анализ газозафазного восстановления кадмием и цинком галогенидов тантала ($TaCl_5$, $TaBr_5$, TaI_5) и оценка оптимальных параметров осаждения тантала на медную подложку, а также уточнение результатов ранних исследований [7, 8] за счет повышения точности расчетов и анализа особенностей и определения перспектив применения газозафазного восстановления галогенидов тантала кадмием и цинком.

ТЕОРЕТИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

При проведении термодинамического анализа рассматривали модель, типичную для химического газозафазного осаждения в реакторах проточного типа [7]. Предполагали, что реагирующие компоненты испаряются нагреванием и переносятся к подложке отдельными потоками инертного газа. В “пограничном” слое над поверхностью подложки происходит полное смешение потоков реагентов, их нагрев до равновесной температуры и

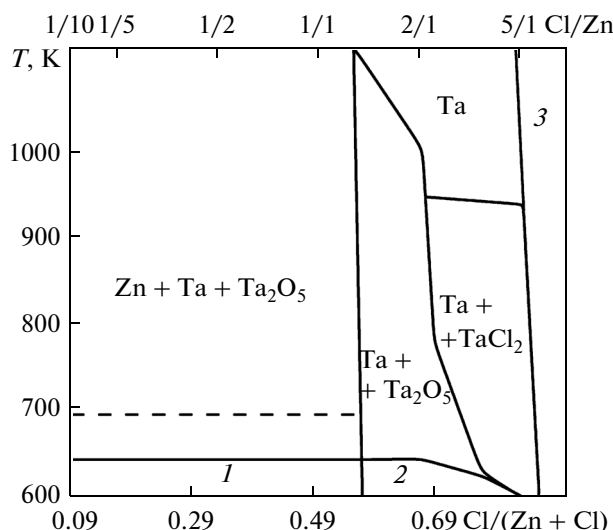


Рис. 1. Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении TaCl_5 цинком: 1 – Ta, Zn, Ta_2O_5 , ZnCl_2 ; 2 – Ta, Ta_2O_5 , ZnCl_2 , TaCl_2 , 3 – нет восстановления; пунктирная линия соответствуют переходу $\text{Zn}_{(\text{ТВ})}$ $\text{Zn}_{(\text{Ж})}$.

протекание химических реакций. Система пограничный слой–подложка стационарна, скорость ввода каждого компонента в систему относительно невелика и равна скорости удаления плюс скорость осаждения. Для рассматриваемой системы применима модель локального термодинамического равновесия, которая предполагает наличие как внешних (энергетического и теплового), так и внутренних (фазового и химического) равновесий.

Термодинамические расчеты характеристик равновесия системы пограничный слой–подложка проводили по методике [10], основанной на наблюдении экстремума энтропии системы при соблюдении ряда граничных условий, с помощью программного комплекса для термодинамического моделирования химических и фазовых равновесий – АСТРА (автор Б.Г. Трусов, МГТУ им. Баумана).

Расчеты проводили для шести разных вариантов сочетаний реагентов галогенид–металл: $\text{TaCl}_5\text{–Cd}$, $\text{TaCl}_5\text{–Zn}$, $\text{TaBr}_5\text{–Cd}$, $\text{TaBr}_5\text{–Zn}$, $\text{TaI}_5\text{–Cd}$, $\text{TaI}_5\text{–Zn}$. В каждом из вариантов задавали следующие исходные параметры:

– общее давление в реакционном пространстве $p = 1.01 \times 10^5$ Па, парциальные давления исходных компонентов не более 100 Па каждый;

– материал подложки для нанесения покрытий – медь;

– мольное соотношение исходных компонентов $(\text{Cu} + \text{Ar})/(\text{TaX}_5 + \text{M}^*) = 1/10^{-3}$, где X – Cl, Br, I и M^* – Cd, Zn;

– равновесные концентрации TaX_5 и M^* в реакционной зоне задавали не менее 10% от исход-

ных, что связано с наличием входящего потока реагентов;

– температуру реакционного пространства варьировали от 600 до 1200 К, с шагом 20 град, а соотношение исходных реагентов X/M^* – от 1/10 до 10/1;

– газ-носитель реагентов – Ar, примеси кислорода менее 10^{-4} мол. %.

Для случая $\text{TaCl}_5\text{–Cd}$ учитывали возможность образования следующих компонентов газовой фазы: O, O_2 , Cl, Cl_2 , Cl_2O , ClO_2 , Cu, Cu_2 , CuO , CuCl , CuCl_2 , Cu_2Cl_2 , Cu_3Cl_3 , Cu_4Cl_4 , Cu_5Cl_5 , Cd, Cd_2 , CdO , CdCl , CdCl_2 , Cd_2Cl_4 , Ta, TaO, TaO_2 , TaOCl_3 , TaCl , TaCl_2 , TaCl_3 , TaCl_4 , TaCl_5 и конденсированных веществ: Cu, Cu_2O , CuO , CuCl , CuCl_2 , Cd, CdO , CdCl_2 , Ta, Ta_2O_5 , TaCl_2 , TaCl_3 , TaCl_4 , TaCl_5 .

Для варианта $\text{TaBr}_5\text{–Cd}$ учитывали возможность образования следующих компонентов газовой фазы: O, O_2 , O_3 , Br, Br_2 , BrO , Cd, Cd_2 , CdO , CdBr , CdBr_2 , Cd_2Br_4 , Cu, Cu_2 , CuO , Ta, TaO, TaO_2 , TaBr_5 , TaOBr_3 , и конденсированных веществ: Cd, CdO , CdBr_2 , Cu, Cu_2O , CuO , Ta, Ta_2O_5 , TaBr_2 , TaBr_3 , TaBr_4 , TaBr_5 .

Аналогичные наборы компонентов принимали во внимание и для вариантов расчетов $\text{TaCl}_5\text{–Zn}$, $\text{TaBr}_5\text{–Zn}$, $\text{TaI}_5\text{–Cd}$, $\text{TaI}_5\text{–Zn}$. Необходимые для проведения расчетов термодинамические свойства компонентов (энтальпии образования, приведенные энергии Гиббса) брали из базы данных программы АСТРА, основу которой составляет информация, приведенная в справочнике [11].

Температурные зависимости равновесных концентраций компонентов рассчитывали при фиксированных соотношениях исходных реагентов X/M^* . На основании анализа полученных результатов определяли области существования конденсированных фаз в зависимости от состава и температуры.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Восстановление TaCl_5 . При газофазном восстановлении TaCl_5 цинком (рис. 1) чистый тантал может осаждаться только при температурах выше 950 К в интервале соотношений $1/1.3 < \text{Cl}/\text{Zn} < 5/1$. При снижении температуры в указанном интервале соотношений Cl/Zn наряду с танталом будут соосаждаться Ta_2O_5 или TaCl_2 . При избытке хлора $\text{Cl}/\text{Zn} > 5/1$ образование тантала в расчетном интервале температур невозможно. При соотношении $\text{Cl}/\text{Zn} < 1/1.3$ танталовая пленка может быть получена, но только с примесями Ta_2O_5 и Zn.

В системе $\text{TaCl}_5\text{–Cd}$ (рис. 2) минимальная температура осаждения чистого тантала соответствует 950 К при соотношении $\text{Cl}/\text{Cd} = 1/2$. При более

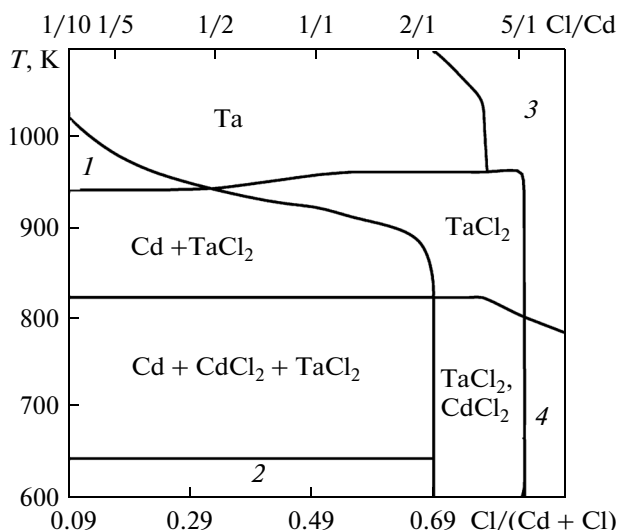


Рис. 2. Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении TaCl₅ кадмием: 1 – Ta, Cd; 2 – Cd, CdCl₂, TaCl₂, Ta₂O₅; 3 – нет восстановления; 4 – CdCl₂.

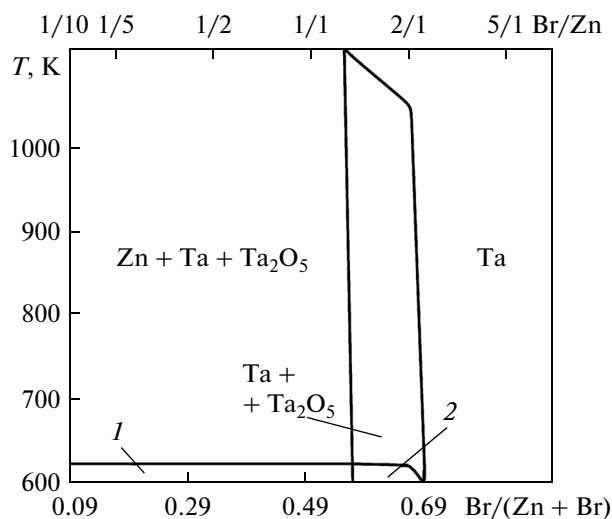


Рис. 3. Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении TaBr₅ цинком: 1 – Zn, Ta, ZnCl₂, Ta₂O₅; 2 – Ta, Ta₂O₅, ZnCl₂.

высоких температурах чистый тантал можно получить в широком диапазоне соотношений Cl/Cd от 1/10 до 3/1. Ниже температуры 950 К осаждение тантала невозможно, на подложке будут осаждаться Cd, CdCl₂, TaCl₂. Танталовое покрытие в расчетном диапазоне температур не может быть получено также при снижении соотношения Cl/Cd > 5/1.

Расчеты равновесных составов систем TaCl₅–Zn, TaCl₅–Cd показали, что в газовой фазе образуются соединения хлора с Zn или Cd. При температурах выше 760 (с Cd) и 940 К (с Zn) небольшая доля хлора будет расходоваться на образование хлоридов меди, что вызывает незначительное травление медной подложки. Кроме того, в газовой фазе образуются оксихлориды тантала TaOCl₃, что приводит к связыванию кислорода, предотвращая образование оксидных пленок на подложке.

Восстановление TaBr₅. Газофазное восстановление бромиды тантала цинком (рис. 3) при соотношениях Br/Zn > 2/1 позволяет получить чистый тантал во всем расчетном диапазоне температур. С повышением содержания цинка при Br/Zn < 2/1 кроме тантала возможно осаждение Ta₂O₅, а при Br/Zn < 1/1.3 следует ожидать осаждения Ta, Zn и Ta₂O₅. При температурах ниже 620 К в конденсированной фазе дополнительно появится ZnBr₂.

В системе TaBr₅–Cd (рис. 4) в отличие от TaCl₅–Cd однофазное танталовое покрытие можно получить при любых расчетных соотношениях реагентов. В интервале соотношений Br/Cd от 1/1.3 до 1/10, т.е. при избыточном содержании кадмия, осаждение чистого тантала возможно только при температурах выше 970 К, причем с повышением содержания кадмия в смеси минималь-

ная температура осаждения растет. Ниже 970 К в указанном интервале соотношений Br/Cd тантал будет осаждаться примесью Ta₂O₅, а при дальнейшем снижении температуры будут осаждаться Cd и CdBr₂. Можно существенно снизить температуру осаждения чистого тантала до 750 К, если поддерживать соотношение Br/Cd от 2/1 до 10/1.

В системах TaBr₅–Zn и TaBr₅–Cd в газовой фазе образуются бромиды металлов-восстановителей (Zn, Cd). Кроме того, в газовой фазе образуется оксид бромид тантала TaOBr₃, связывающий примеси кислорода. Однако бром в отличие от хлора не вызывает травления медной подложки.

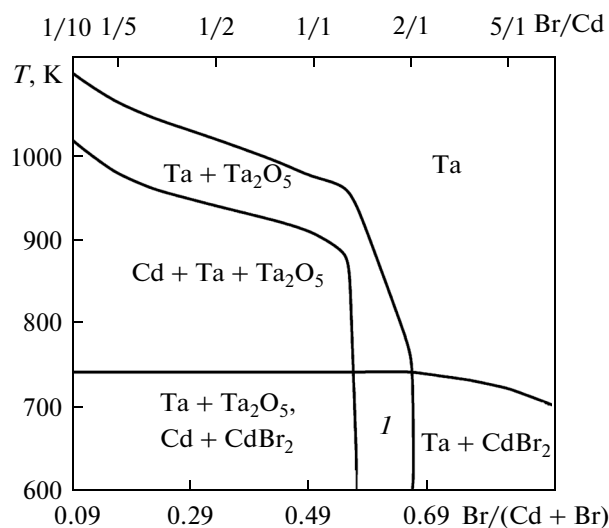


Рис. 4. Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении TaBr₅ кадмием: 1 – CdBr₂, Ta, Ta₂O₅.

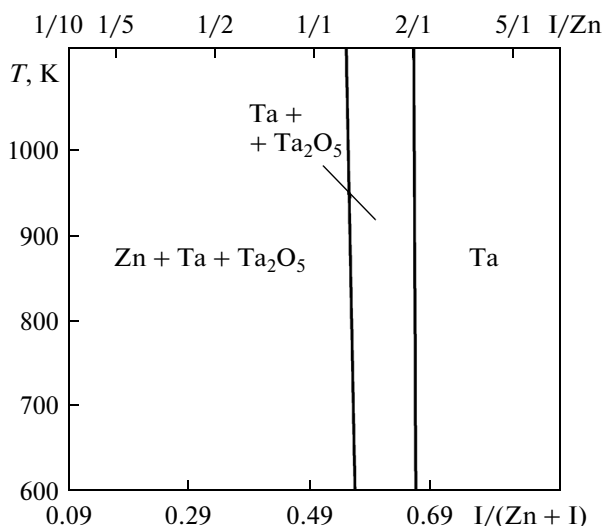


Рис. 5. Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении TaI_5 цинком.

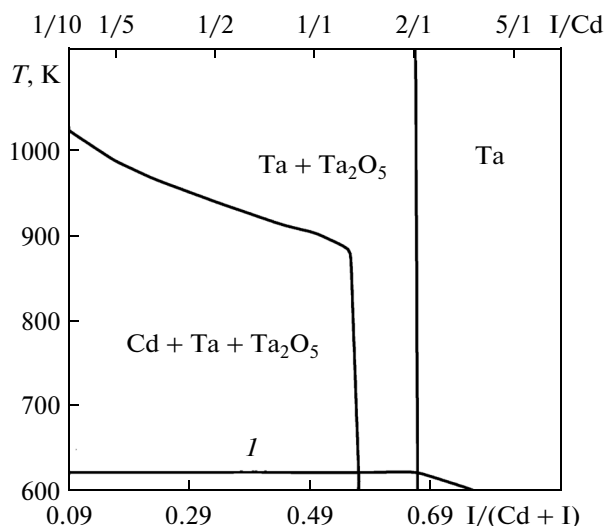


Рис. 6. Области стабильности конденсированных фаз, образующихся при восстановлении TaI_5 кадмием, ниже линии *I* дополнительно образуется CdI_2 .

Восстановление TaI_5 . При восстановлении TaI_5 кадмием и цинком также наблюдаются (рис. 5, 6) области образования конденсированных фаз. Оба металла-восстановителя позволяют при соотношениях I/Cd (или Zn) $> 2/1$ получить чистый тантал. В интервале соотношений I/Cd (или Zn) от $1/1.3$ до $2/1$ вместе с танталом будет осаждаться Ta_2O_5 . При соотношениях I/Cd (или Zn) $< 1/1.3$, кроме Ta , Ta_2O_5 возможно осаждение металла-восстановителя. Кадмий в отличие от цинка может осаждаться максимум до температуры 1020 К. При снижении температуры ниже 620 К возможно осаждение галогенида металла-восстановителя.

В газовой фазе обеих систем образуются иодиды металлов-восстановителей (Zn , Cd) и оксиид тантала $TaOI_3$, связывающий примеси кислорода.

Выбор CVD-процесса получения танталовых покрытий. При планировании CVD процесса осаждения тантала важно оценить не только термодинамические, но и кинетические факторы, влияющие на качество покрытий и скорость их нанесения, а также учесть особенности материала подложки. Например, при восстановлении $TaBr_5$ и TaI_5 цинком и кадмием образование чистого тантала возможно в широком диапазоне температур. Однако при 800 К давление паров цинка всего 0.32 кПа, а кадмия 3 кПа (0.67 кПа при $T = 673$ К). Следовательно, при понижении температур ниже 800 К для цинка и ниже 673 К для кадмия из-за уменьшения концентраций реагентов скорость осаждения тантала будет очень мала. Рост энергии активации процессов с уменьшением температуры также снизит скорость осаждения.

Повышение температуры приводит к увеличению скоростей реакций, т.е. значительное увели-

чение температуры может привести к образованию тантала не только на подложке, но и в газовой фазе. В результате будут осаждаться рыхлые и порошкообразные покрытия. Практически необходимо подбирать оптимальный температурный режим, при котором реакции идут преимущественно на поверхности подложки, а скорость осаждения лимитируется скоростями подвода и отвода реагентов. Следовательно, скорость осаждения зависит также от скорости потоков реагентов к подложке. При слишком низких скоростях потоков растет вероятность протекания реакций в газовой фазе, что нежелательно. При значительном росте скорости потоков часть реагентов вообще не успеет вступить в реакцию, а качество покрытий, особенно на подложках сложной формы, будет ухудшаться.

Прочная связь покрытия с подложкой может быть обеспечена областью диффузного взаимопроникновения материалов покрытия и подложки. При восстановлении галогенидов тантала водородом такая область ~ 2 мкм [4] образуется между стальной подложкой и танталом. При восстановлении галогенидов тантала металлами выделяющаяся энергия и тепло, передаваемое на нагревание подложки, также должны будут способствовать образованию области взаимной диффузии.

При выборе варианта осаждения тантала следует учитывать материал подложки. Например, использование $TaCl_5$ для осаждения тантала на медь может быть нежелательно из-за прогнозируемого травления подложки. Для подложек на основе железа применение цинка в качестве металла-восстановителя приведет к образованию легкоплавких соединений Zn_xFe_y [12]. В этом случае

предпочтительно использовать кадмий, который практически не взаимодействует с железом [13].

Наличие на подложке оксидов отрицательно сказывается на адгезии покрытия. Для удаления оксидов используется ионное травление, высоковакуумный или восстановительный отжиг. Оксид Ta₂O₅ сложно удалить с помощью указанных методов. При восстановлении галогенидов тантала примеси кислорода связываются летучими оксигалогенидами тантала. Таким образом, рассмотренная методика осаждения тантала предотвращает образование оксидов и позволяет очистить подложку от уже имеющихся примесей Ta₂O₅ и адсорбированного кислорода.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Термодинамический анализ газофазного восстановления кадмием и цинком галогенидов тантала позволил указать области образования конденсированных фаз в зависимости от температур и соотношений реагентов.

Чистые танталовые пленки могут быть получены в системах TaCl₅–Zn, TaCl₅–Cd при 950 К и выше, в системе TaBr₅–Cd при 750 К и выше, в системах TaBr₅–Zn, TaI₅–Cd, TaI₅–Zn во всем расчетном диапазоне температур. Практически, ниже температур 800 (с Zn) и 650 К (с Cd) скорость осаждения тантала будет невелика. Образование оксигалогенидов в процессе осаждения способствует очистке реакционной зоны от примесей кислорода.

Статья подготовлена в рамках выполнения работ по проекту RFMEFI 58214X0005 при финансовой поддержке Минобрнауки в рамках мероприятия 1.4 “Проведение прикладных научных исследований, направленных на решение комплексных научно-технологических задач”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Химико-термическая обработка металлов и сплавов. Справочник / Под ред. Ляховича Л.С. М.: Металлургия, 1981. 424 с.
2. Lee S.L., Cipollo M., Windover D., Rickard C. Analysis of Molten Salt and Sputter Deposited Coatings on Steel Cylinders // Report ARCCB-TR-99017 Benet laboratories. N.Y.: Watervliet, 1999. 21 p.
3. Lee S.L., Cox J., Windover D. et al. High-Rate Sputter-Deposited Tantalum Coatings on a Steel Liner for Wear and Erosion Mitigation // Report ARCCB-TR-01017. Benet laboratories. N.Y.: Watervliet, 2001. 22 p.
4. Roland A.L. Investigation of Chemically Vapor Deposited Tantalum for Medium Caliber Gun Barrel Protection // Report of SERDP project WP-1425. New Jersey Institute of Technology. 2008. 35 p.
5. Артеменко Н.И., Симонов В.Н., Трусов Б.Г. Термодинамический анализ нанесения защитных диффузионных покрытий с танталовым подслоем на лопатки ГТД из жаропрочных никелевых сплавов // Наука и образование. 2013. № 7. С. 337–344. DOI: 10.7464/0713.0583284
6. Волков С.Л., Гончаров О.Ю. Равновесное взаимодействие ВCl₃ с парами щелочных металлов // Тез. V Уральской конф. по высокотемпературной физической химии и электрохимии. Свердловск, 1989. Т. 1. С. 60.
7. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Шадрин М.Г. Газофазное восстановление кадмием и цинком хлоридов Mo, Ta // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 9. С. 1057–1060.
8. Гончаров О.Ю., Файзуллин Р.Р., Шадрин М.Г., Канунников М.Ф. Химическое газофазное осаждение пленок Mo, Re, Ta // Неорганические материалы. 1999. Т. 35. № 10. С. 1161–1164.
9. Гончаров О.Ю., Ильин И.А., Тупоров Д.Б., Тупорова Д.В. Текстуры покрытий молибдена, тантала и боридов гафния, полученных химическим газофазным осаждением // Перспективные материалы. 2008. № 4. С. 69–73.
10. Ватолин Н.А., Мусеев Г.К., Трусов Б.Г. Термодинамическое моделирование в высокотемпературных неорганических системах. М.: Металлургия, 1994. 352 с.
11. Gurvich L.V., Iorish V.S., Chekhovskoy D.V., Yungman V.S. Ivtantermo // A Thermodynamic Database and Software System for PC. User's Guide, CRC Press, Boca Raton, 1993.
12. Raghavan V. Fe–Zn (Iron–Zinc) // J. Phase Equilibria. 2003. V. 24. № 6. P. 544–545.
13. Qin A., Wang R., Wang Y., Wang J. et al. Thermodynamic assessment of the Cd–X (X = Sn, Mn, Fe) systems // Calphad: Computer Coupling Phase Diagrams Thermochem. 2014. V. 47. P. 83–91.